



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Tomas Kartavičius**

**Fe ir K jonų įtaka Cu, Co ir Zn adsorbcijos–desorbcijos  
rodikliams ceolito paviršiuje**

Baigiamasis magistro darbas

**Vadovas**

lekt. Andrius Jaskūnas

**Kaunas, 2016**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Fe ir K jonų įtaka Cu, Co ir Zn adsorbcijos–desorbcijos  
rodikliams ceolito paviršiuje**

Baigiamasis magistro darbas

**Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)**

**Darbą atliko**

Tomas Kartavičius

**Vadovas**

lekt. dr. Andrius Jaskūnas

**Recenzentas**

prof. S. Kitrys

**Kaunas, 2016**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tomas Kartavičius

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Baigiamojo darbo „Fe ir K jonų įtaka Cu, Co ir Zn adsorbcijos–desorbcijos rodikliams ceolito paviršiuje“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2016 m. gegužės mėn. 19 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Tomo Kartavičiaus, baigiamasis darbas tema „Fe ir K jonų įtaka Cu, Co ir Zn adsorbcijos–desorbcijos rodikliams ceolito paviršiuje“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

---

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:  
Cheminių technologijų fakulteto dekanas  
Prof. E.Valatka

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-1  
2016 m. balandžio mėn. 26 d.

Suderinta:  
Fizikinės ir neorganinės  
chemijos katedros vedėja  
prof. dr. I. Ancutienė

2016 m. vasario mėn. 12 d.

## MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) **Tomui Kartavičiui**

1. Darbo tema: „Fe ir K jonų įtaka Cu, Co ir Zn adsorbcijos–desorbcijos rodikliams ceolito paviršiuje”

2. Darbo tikslas – nustatyti Cu, Co ir Zn jonų imobilizacijos mechanizmus ceolitų paviršiuje ir ištirti Fe bei K jonų įtaką jų desorbcinėms savybėms, o taip pat sukurti principinę technologinę schemą lėtai veikiančioms trąšoms gaminti. Darbo uždaviniai:

2.1. Nustatyti ceolitų (NaX, NaA, CaX) adsorbcijos gebas Cu, Co ir Zn jonams.

2.2. Apskaičiuoti jonų adsorbcijos kinetinius parametrus, pateikti procesą aprašančias matematinės lygtis ir nustatyti adsorbcijos mechanizmą.

2.3. Ištirti Fe ir K jonų įtaką Cu, Co ir Zn jonų desorbcinėms savybėms.

2.4. Ištirti jonų adsorbcijos ir desorbcijos procesų įtaką ceolitų struktūrai.

2.5. Pateikti principinę technologinę schemą, skirtą lėtai veikiančioms trąšoms gaminti.

3. Darbo sudėtinės dalys:

3.1. Įvadas

3.2. Literatūros apžvalga

3.3. Metodinė dalis

3.4. Rezultatai ir jų analizė

3.5. Išvados

3.6. Bibliografinių nuorodų sąrašas

3.7. Santrauka

Užduoties išdavimo data 2016 m. vasario mėn. 10 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2016 m. gegužės 25 d.

Vadovas: lekt. dr. Andrius Jaskūnas  
(vardas, pavardė)

2016-02-10  
(parašas, data)

Užduotį gavau: Tomas Kartavičius  
(studento vardas, pavardė)

2016-02-10  
(parašas, data)

# TURINYS

PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS .....	8
LENTELIŲ SĄRAŠAS .....	9
SANTRAUKA .....	10
SUMMARY .....	11
ĮVADAS .....	12
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	13
1.1. Ceolitai .....	13
1.2. Ceolitų panaudojimo sritys .....	15
Dirvožemio savybių gerinimas ir augalų tręšimas.....	15
Ceolitų panaudojimas taršos mažinimui dirvožemyje ir gruntiniame vandenyje..	16
Ceolitų panaudojimas gyvūnų racione.....	17
Ceolitų panaudojimas katalizatorių gamyboje.....	18
Ceolitai–drėgmės ir blogo kvapo surinkėjai .....	18
Jonų mainai, molekulinų sietų gamyba .....	19
1.3. Mikroelementinės trąšos .....	20
Mikroelementų trūkumo ir pertekliaus dirvoje įvertinimas.....	20
Mikroelementų kiekis dirvoje.....	21
Ceolitų praktinis panaudojimas .....	22
1.4. Adsorbicija ir jonų mainai .....	23
2. METODINĖ DALIS .....	28
2.1. Naudotos medžiagos .....	28
2.2. Ceolitų savybių matavimo metodai ir prietaisai .....	28
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	30
3.1. Vario jonų adsorbicija ceolitais .....	30

Vario jonų adsorbcijos kinetiniai rodikliai .....	32
3.2. Kobalto jonų adsorbcija ceolitais.....	35
Kobalto jonų adsorbcijos kinetiniai rodikliai .....	37
3.3. Cinko jonų adsorbcija ceolitais.....	38
Cinko jonų adsorbcijos kinetiniai rodikliai .....	40
3.4. Vario jonų desorbcija iš ceolitų KNO <sub>3</sub> tirpale .....	41
3.5. Kobalto jonų desorbcija iš ceolitų KNO <sub>3</sub> tirpale .....	45
3.6. Cinko jonų desorbcija iš ceolitų KNO <sub>3</sub> tirpale .....	48
3.7. Vario jonų desorbcija iš ceolitų FeCl <sub>3</sub> tirpale.....	50
3.8. Kobalto jonų desorbcija iš ceolitų FeCl <sub>3</sub> tirpale .....	53
3.9. Cinko jonų desorbcija iš ceolitų FeCl <sub>3</sub> tirpale .....	56
3.10 Ceolitų stabilumo tyrimai adsorbcijos – desorbcijos procesuose.....	58
4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS.....	61
IŠVADOS .....	65
LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	66
CV.....	69

## PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS

<b>1.1 pav.</b> A tipo (NaA, LTA) (a) ir faujazito (NaX, CaX) (b) ceolitų struktūra.....	14
<b>2.1 pav.</b> Adsorbcijos–desorbcijos proceso tyrimo aparatūra .....	28
<b>3.1 pav.</b> Vario jonų adsorbcijos ceolituose kinetinės kreivės .....	31
<b>3.2 pav.</b> Kobalto jonų adsorbcijos ceolituose kinetinės kreivės .....	35
<b>3.3 pav.</b> Cinko jonų adsorbcijos ceolituose kinetinės kreivės.....	39
<b>3.4 pav.</b> Vario jonų desorbcijos iš ceolito kalio nitrato tirpale kinetinės kreivės .....	42
<b>3.5 pav.</b> Kalio jonų adsorbcijos, vykdant vario jonų desorbciją, kinetinės kreivės .....	43
<b>3.6 pav.</b> Kobalto jonų desorbcijos iš ceolito kalio nitrato tirpale kinetinės kreivės .....	45
<b>3.7 pav.</b> Kalio jonų adsorbcijos, vykdant kobalto jonų desorbciją, kinetinės kreivės .....	46
<b>3.8 pav.</b> Cinko jonų desorbcijos iš ceolito kalio nitrato tirpale kinetinės kreivės.....	48
<b>3.9 pav.</b> Kalio jonų adsorbcijos, vykdant cinko jonų desorbciją, kinetinės kreivės .....	49
<b>3.10 pav.</b> Vario jonų desorbcijos iš ceolito geležies chlorido tirpale kinetinės kreivės ...	51
<b>3.11 pav.</b> Geležies jonų adsorbcijos, vykdant cinko jonų desorbciją kinetinės kreivės ...	52
<b>3.12 pav.</b> Kobalto jonų desorbcijos iš ceolito geležies chlorido tirpale kinetinės kreivės	54
<b>3.13 pav.</b> Geležies jonų adsorbcijos, vykdant kobalto jonų desorbciją kinetinės kreivės	54
<b>3.14 pav.</b> Cinko jonų desorbcijos iš ceolito geležies chlorido tirpale kinetinės kreivės...	56
<b>3.15 pav.</b> Geležies jonų adsorbcijos, vykdant cinko jonų desorbciją kinetinės kreivės ...	57
<b>3.16 pav.</b> NaX ceolito rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės, kai adsorbcija atliekama su: 1 – Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 2 – Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3 – ZnSO <sub>4</sub> tirpalu, a – NaX ceolitas .....	59
<b>3.17 pav.</b> NaA ceolito rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės, kai adsorbcija atliekama su: 1 – Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 2 – Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3 – ZnSO <sub>4</sub> tirpalu, a – NaA ceolitas .....	60
<b>3.18 pav.</b> CaX ceolito rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės, kai adsorbcija atliekama su: 1 – Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 2 – Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 3 – ZnSO <sub>4</sub> tirpalu, a – CaX ceolitas.....	60
<b>4.1 pav.</b> Principinė technologinė schema mikroelementais prisotintoms trąšoms ceolito pagrindu gaminti.....	62
<b>4.2 pav.</b> Vario jonų desorbcijos iš CaX ceolito dirvoje prognozės.....	64

## LENTELIŲ SARAŠAS

<b>1.1 lentelė.</b> Lietuvos dirvožemių skirstymas pagal mikroelementų kiekius .....	21
<b>1.2 lentelė.</b> Fizikinės ir cheminės adsorbcijos skirtumai .....	24
<b>3.1 lentelė.</b> Skirtingais ceolitais (NaX, NaA ir CaX) adsorbuoti vario kiekiai.....	32
<b>3.2 lentelė.</b> Natrio ir kalcio kiekių kitimas ceolituose vario jonų adsorbcijos metu .....	32
<b>3.3 lentelė.</b> Skirtingų kinetinių modelių parametrai vykstant vario adsorbcijai NaX, NaA, CaX ceolituose.....	34
<b>3.4 lentelė.</b> Skirtingais ceolitais (NaX, NaA ir CaX) adsorbuoti kobalto kiekiai .....	36
<b>3.5 lentelė.</b> Natrio ir kalcio kiekio kitimas ceolituose kobalto jonų adsorbcijos metu. ....	37
<b>3.6 lentelė.</b> Skirtingais ceolitais (NaX, NaA ir CaX) adsorbuoti cinko kiekiai. ....	39
<b>3.7 lentelė.</b> Natrio ir kalcio kiekio kitimas ceolituose cinko jonų adsorbcijos metu. ....	40
<b>3.8 lentelė.</b> Skirtingų kinetinių modelių parametrai vykstant cinko adsorbcijai NaX, NaA, CaX ceolituose.....	41
<b>3.9 lentelė.</b> Iš ceolitų desorbuoti $\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ jonų kiekiai .....	43
<b>3.10 lentelė.</b> Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose .....	44
<b>3.11 lentelė.</b> Iš ceolitų desorbuoti $\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ jonų kiekiai .....	46
<b>3.12 lentelė.</b> Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose .....	47
<b>3.13 lentelė.</b> Iš ceolitų desorbuoti $\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ jonų kiekiai .....	49
<b>3.14 lentelė.</b> Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose .....	50
<b>3.15 lentelė.</b> Iš ceolitų desorbuoti $\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ jonų kiekiai .....	52
<b>3.16 lentelė.</b> Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose .....	53
<b>3.17 lentelė.</b> Iš ceolitų desorbuoti $\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ jonų kiekiai .....	55
<b>3.18 lentelė.</b> Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose .....	55
<b>3.19 lentelė.</b> Iš ceolitų desorbuoti $\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ jonų kiekiai .....	57
<b>3.20 lentelė.</b> Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose .....	58



Kartavičius, T. Fe ir K jonų įtaka Cu, Co ir Zn adsorbcijos–desorbcijos rodikliams ceolito paviršiuje. Chemijos inžinerijos magistro baigiamasis darbas / vadovas lekt. dr. Andrius Jaskūnas, Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Mokslo kryptis ir sritis: Chemijos ir procesų inžinerija. Technologijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: ceolitas, adsorbcija, desorbcija.

Kaunas, 2016. 69 psl.

## SANTRAUKA

Pasaulyje didėjanti maisto paklausa verčia ieškoti naujų, efektyvesnių trąšų gamybos ir panaudojimo būdų, siekiant maksimaliai padidinti derlių kuo labiau sumažinant kaštus gamybai, bei galimą neigiamą trąšų poveikį gamtai ir žmogui.

Šio tiriamojo darbo tikslas nustatyti Cu, Co ir Zn jonų įmobilizacijos mechanizmus ceolitų (NaX, NaA, CaX) paviršiuje ir ištirti Fe bei K jonų įtaką jų desorbcinėms savybėms. Darbe ištirtos ceolitų adsorbcinės–desorbcinės savybės Cu, Co, Zn jonams. Gautų rezultatų analizei panaudoti pseudo pirmojo, pseudo antrojo, Vermuelen ir Elovichaus kinetiniai modeliai. Nustatyta, kad geriausiomis Cu, Co ir Zn jonų adsorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas. Įvertinius kinetinių modelių parametrus padaryta išvada, kad ceolitų paviršiuje vyksta jonų mainai savo pobūdžiu panašūs į chemisorbciją. Procesas iš pradžių vyksta greitai, o paskui sulėtėja, nes proceso limituojanti stadija tampa Cu, Co, Zn jonų difuzija į gilesnius ceolito sluoksnius. Atlikta rentgeno spindulių difrakcinė analizė, kuri patvirtina jonų mainų hipotezę ceolito paviršiuje, kadangi ceolito struktūra išlieka nepakitusi.

Darbe taip pat pateikta principinė technologinė schema lėtai veikiančioms trąšoms gaminti, apskaičiuojami reikalingi žaliavų kiekiai 1 tonai produkto pagaminti.

Darbo rezultatai apibendrinti 5 išvadomis. Darbo apimtis 69 puslapiai, jį sudaro santrauka, paveikslėlių ir lentelių sąrašas, įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, technologinės rekomendacijos, išvados, literatūros sąrašas ir gyvenimo aprašymas. Darbe yra 22 lentelės ir 22 paveikslai.

Kartavičius T. Influence of Fe and K ions on the adsorption–desorption parameters of Cu, Co and Zn on the surface of zeolite. Master's thesis / supervisor lec. dr. Andrius Jaskūnas; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Physical and Inorganic Chemistry.

Research area and field: Chemical and Process Engineering. Technological Sciences.

Key words: zeolite, adsorption, desorption.

Kaunas, 2016. 69 p.

## SUMMARY

The rising demand for food requires production and implementation of new, more efficient fertilizers which would maximize the yield. This should be achieved while minimizing the costs of production as well as the potential negative impact of fertilizers on the environment and humans.

The aim of this work is to determine the immobilization mechanisms of Cu, Co and Zn ions on the surface of zeolites (NaX, NaA, CaX) and to investigate the influence of Fe and K ions on their desorption. Adsorption parameters of Cu, Co, Zn ions are determined in this study. Pseudo-first, pseudo-second, Vermeulen and Elovich kinetic models were applied in order to describe adsorption kinetics. It was found that CaX zeolite has the greatest adsorption capacity for Cu, Co and Zn ions. By using kinetic modelling, it was concluded that adsorption of ions on the surface of zeolites is similar to chemisorption in nature. At first adsorption process is fast and then slows down, because the limiting step of the process becomes diffusion of Cu, Co, Zn ions into the deeper layers of the zeolite. X-ray diffraction analysis was performed which confirms the hypothesis of ion-exchange mechanism on the surface of zeolite since its structure remains unchanged.

The paper also presents the principal technological scheme for production of slow-release fertilizers. Calculations for production of 1 ton of product are presented.

The results are summarized in 5 conclusions. Thesis consists of 69 pages and includes lists of figures and tables, introduction, literature survey, experimental part, results and discussion, technological recommendations, conclusions, references and CV of the author. The work contains 22 tables and 22 figures.

## IVADAS

**Temos aktualumas.** Didėjanti maisto paklausa dėl gyventojų skaičiaus augimo, chemikus, inžinierius ir agronomijos specialistus verčia nuolat ieškoti naujų būdų, kaip padidinti derlių, sumažinti trąšų gamybos sąnaudas bei pašalinti jų neigiamą poveikį aplinkai ir žmonėms. Viena iš medžiagų, tinkamų šiam tikslui pasiekti, yra ceolitai, kurie yra ekologiškos, netoksiškos ir inertinės medžiagos. Dėl savo unikalios struktūros, kuri lemia geras jonų mainų ir adsorbcines savybes, atsparumą aukštai temperatūrai, agresyvioms ar jonizuojančiosios spinduliuotės poveikiui, ceolitai yra plačiai naudojami daugelyje sričių: pramonės, žemės ūkio ir aplinkos apsaugos. Be įprastinių azoto, fosforo ir kalio trąšų, pasaulyje vis didesnis dėmesys skiriamas sudėtinėms, kompleksinėms, specialiosios paskirties ar lėtai veikiančioms trąšoms, kurios praturtinamos ne tik pagrindiniais makro elementais bet ir mikroelementais, kurie dirvoje atpalaiduojami palaispniui.

Šio darbo tiriamasis objektas – ceolitai, kurie pasižymi ypatingomis adsorbcinėmis savybėmis. Tai ekologiškai švarios ir netoksiškos medžiagos, kurios pastaraisiais dešimtmečiais vis plačiau pritaikomos žemės ūkyje, kaip dirvožemio gerimo priemonės, bei žaliava lėtai veikiančių trąšų gamyboje.

Šio **darbo tikslas** – nustatyti Cu, Co ir Zn jonų įmobilizacijos mechanizmus ceolitų paviršiuje ir ištirti Fe bei K jonų įtaką jų desorbcinėms savybėms, o taip pat sukurti principinę technologinę schemą lėtai veikiančioms trąšoms gaminti. Darbo tikslui pasiekti reikėjo įvykdyti šias užduotis:

1. Nustatyti ceolitų (NaX, NaA, CaX) adsorbcijos gebas Cu, Co ir Zn jonams.
2. Apskaičiuoti jonų adsorbcijos kinetinius parametrus, pateikti procesą aprašančias matematinės lygtis ir nustatyti adsorbcijos mechanizmus.
3. Ištirti Fe ir K jonų įtaką Cu, Co ir Zn jonų desorbcinėms savybėms.
4. Ištirti jonų adsorbcijos ir desorbcijos procesų įtaką ceolitų struktūrai.
5. Pateikti principinę technologinę schemą, skirtą lėtai veikiančioms trąšoms gaminti.

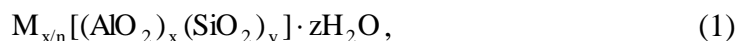
**Mokslinis naujumas ir praktinė reikšmė.** Eksperimentiškai nustatytos Cu, Co ir Zn jonų adsorbcinės–desorbcinės savybės ceolitų paviršiuje. Pasiūlyta technologinė schema lėtai veikiančioms mikroelementinėms trąšoms gaminti.

**Darbo apimtis.** Baigiamąjį darbą sudaro įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, tyrimo rezultatai ir jų aptarimas, technologinės rekomendacijos, išvados, 37 šaltinių literatūros sąrašas. Darbo apimtis – 69 puslapiai, kuriuose yra 22 lentelės, 22 paveikslai.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Ceolitai

Ceolitai – kristaliniai karkasiniai hidroaliumosikatai, kurie priklausomai nuo savo struktūros, gali būti ir rūgštinės, ir bazinės kilmės. Šios kristalinės aliumosilikatinės medžiagos sudarytos iš  $\text{SiO}_4$  ir  $\text{AlO}_4$  tetraedrų, kurie tarpusavyje jungiasi per deguonies atomą [1]. Visi ceolitai gali būti užrašomi bendra formule [2]:



kur: M – šarminio arba žemės šarminio metalo katijonas, n – pakaitinio katijono (M) krūvis, x ir y – sveikieji skaičiai, apibūdinantys silicio ir aliuminio atomų santykį ceolite, z – gardelėje esančių vandens molekulių kiekis.

Pasaulyje žinoma daugiau nei 40 gamtinių ir apie 150 sintetinių ceolitų, pastarasis skaičius nuolat auga. Gamtinių ceolitų pramoniniai telkiniai randami JAV, Italijoje, Japonijoje, Bulgarijoje, Vengrijoje, Čekijoje, Gruzijoje. Sintetiniai ceolitai sukurti sintezės būdu, kiekvienas iš jų pasižymi specifinėmis savybėmis. Priklausomai nuo ceolito cheminės sudėties, ceolite susidaro porų ir kristalo kanalų tinklas, tarpai tarp kristalų vyrauja nuo 0,3 iki 1 nm dydžio. Kiekvienas ceolitas priklausomai nuo kilmės, adsorbuoja tik tokio dydžio molekules, kurios telpa tarp ceolito porų ir kristalų. Pagal tai kokias medžiagas adsorbuoja ceolitai, galima nustatyti jų kanalų ir porų skersmenį.

Dėl savo specifinės sandaros ceolitai pasižymi šiomis savybėmis [9]:

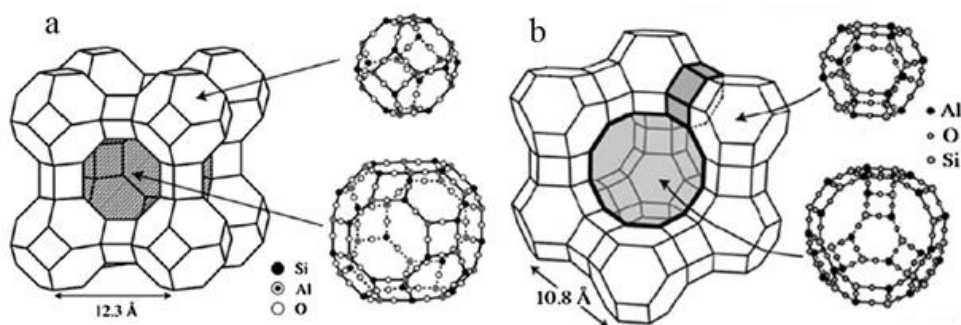
1. Adsorbcinėmis – gerai sorbuoja medžiagas iš įvairių dujų ir tirpalų mišinių.
2. Hidratinėmis ir dehidratinėmis – gerai sugelia ir pakaitinti nesunkiai atpalaiduoja vandenį.
3. Molekulinių sietų funkcija – adsorbuoja tik tam tikro dydžio molekules.
4. Katalizatorių – sumažina adsorbuotų molekulių aktyvacijos energiją.
5. Jonų pakaitų reakcijų savybė – ceolito kanaluose ir vidinėse porose silpnai prijungtų katijonų pakeitimas kitais katijonais.
6. Įvairios fizikinės savybės – laidumas elektrai ir kt.

Adsorbcinėms ceolitų savybėms paaiškinti yra daug hipotezių. R. Barreris teigimu, adsorbuotos medžiagų molekulės išsidėsto dehidratuotų ceolitų porose ir kanaluose, išlaikydamos savo judrumą ir su ceolito sienelėmis sudaro įterptinius tirpalus. Ceolitų, kurie pasižymi terminiu atsparumu, trimatės gardelės adsorbuoja vandens molekulėms ekvivalentiškąjį dujų ar skysčių tūrį [3]. Terminiškai atsparių ceolitų struktūroje vandens

molekulės gali sudaryti net iki 50 procentų ceolitų tūrio. Termiškai pašalintas vanduo visiškai nepakeičia ceolito kristalinės struktūros, o tik suformuoja kanalų ir ertmių tinklą, kuris gali būti užpildomas įvairių medžiagų molekulėmis [4].

Dėl neigiamo gardelės krūvio ir savitos kanalų–porų struktūros ceolitams būdingas tam tikras adsorbcijos selektyvumas kai kuriems hidratuotiems katijonams vykstant jonų mainams. Iš ceolito ertmių gali būti pašalinti arba iš dalies pakeisti silpniau prijungti pakaitiniai katijonai, išplaunant juos kitų labiau koncentruotų katijonų tirpalu. Todėl ceolitai yra selektyvūs konkuruojantiems jonams, priešingai nei kitos jonų kaitos medžiagos (įvairios organinės dervos ar neorganiniai aliumosikatų geliai) [5].

Kita ceolitų adsorbcinių savybių aiškinimo teorija, kad du skirtingi tetraedrai tarpusavyje dalijasi tuo pačiu deguonies atomu, susiformuodami karkasą, kuris pasižymi labai porėta struktūra.  $AlO_4$  tetraedras turi neigiamą krūvį, šis krūvis ceolito struktūroje kompensuojamas protonu arba metalo katijonu. Aliuminio atomų kiekis nulemia katijonų mainų gebą ceolite. Aliuminis užima silicio vietą tetraedro struktūroje. Kuo didesnis aliuminio atomų kiekis ceolite, tuo daugiau reikia pakaitinių katijonų norint kompensuoti neigiamą krūvį ceolite. Būtent nuo šio krūvį kompensuojančio elemento ir priklausys, kokiomis savybėmis pasižymės ceolitas. Per didelis aliuminio kiekis iškraipo taisyklingą ceolito struktūrą ir mažina ceolito atsparumą rūgštims ir aukštoms temperatūroms. Gamtiniuose ceolituose silicio ir aliuminio santykis vyrauja nuo 2 iki 5, tačiau sintetiniuose jis gali būti nuo 2 iki 20 ar netgi daugiau [6]. Krūvį kompensuojančių elementų kiekis priklauso nuo molinio Si/Al santykio ceolituose. NaA, NaX ir CaX ceolituose, kurių struktūra pavaizduota 1.1 paveiksle, Si/Al santykis atitinkamai lygus 1 ir 1,2.



**1.1 pav.** A tipo (NaA, LTA) (a) ir faujazito (NaX, CaX) (b) ceolitų struktūra

Jei  $\text{AlO}_4$  tetraedro krūvis bus kompensuotas protonu, labiau pasireikš rūgštinės savybės. Protoną pakeitus šarminių žemės metalų katijonais, ceolitas turės šarminį paviršių. Skirtingai nei tirpalams, kurių rūgštingumas apibūdinamas vandenilio jonų rodikliu pH, kietų medžiagų rūgštinėms–bazinėms savybėms įvertinti nėra visuotinai priimtos metodikos. Dažniausiai šios medžiagos charakterizuojamos šarminių medžiagų adsorbcija [7].

## **1.2. Ceolitų panaudojimo sritys**

### **Dirvožemio savybių gerinimas ir augalų tręšimas**

Ceolitai turi tris pagrindines savybes, kurios kelia didelį susidomėjimą žemės ūkio reikmėms: aukšta katijonų mainų geba, didelė vandens adsorbcinė talpa bei aukšta adsorbcinė geba įvairiems makro ir mikro elementams[8].

Trašos pagamintos iš ceolitų arba turinčios nedidelį ceolitų priedą naudojamos dirvos kokybės rodiklių gerinimui, dirvožemyje maisto medžiagų išlaikymui. Dėl didelio ceolitų porėtumo, jie gerina dirvožemio aeracines savybes augalo šaknų zonoje, todėl tai skatina augalo šaknų vystymąsi, bei naudingų mikroorganizmų dauginimąsi. Išskirtinės ceolito savybės suteikia puikias vandens adsorbavimo galimybes (iki 40 procentų savo masės), todėl ceolitai gali būti plačiai pritaikomi nederlinguose smėlio dirvožemiuose kaip drėgmės surinkikliai. Adsorbuota drėgmė palaipsniui atiduodama augalams kartu su agrochemiškai naudingais natrio, kalio, kalcio, geležies ir kitais jonais [9].

Kaip minėta, ceolitai didina katijonų mainų gebą, o tai svarbu augalo maisto medžiagų apytakiniuose procesuose. Įvairūs ceolitai gerai adsorbuoja  $\text{NH}_4^+$  jonus, todėl įterpti į dirvą kartu su mineralinėmis ar organinėmis trąšomis adsorbuoja amoniaką azotą šaknų zonoje. Taip trąšų komponentai apsaugomi nuo išsiplovimo į gruntinius vandenius ir išgaravimo į atmosferą, o vėliau vykstant jonų mainams adsorbuoti komponentai palaipsniui atiduodami atgal į dirvožemį. Tokiu būdu ceolitai iki 40 % pagerina maistingųjų medžiagų pasisavimą bei sumažina gruntinių vandenų ir atmosferos taršą azoto ir kitais junginiais [10].

Per pastarąjį šimtmetį toksiškų sunkiųjų metalų kiekis dirvožemyje nuolat auga. Pagrindiniai dirvožemio taršos šaltiniai – pramonė, energetika, transportas ir žemės ūkio bei gyventojų buities veikla [11]. Atlikti tyrimai rodo, kad kartu su trąšomis naudojami nedideli įvairių ceolitų kiekiai mažina dirvožemio taršą beveik negrižtamai adsorbuodami sunkiųjų metalų (švino, kadmio, gyvsidabrio) ir radioaktyvių elementų (cerio, stroncio)

jonus. Todėl ceolitai atlieka gana svarbų detoksikacinį vaidmenį, dirvos savybių gerinimo procese [12,13].

Nors azotas yra vienas labiausiai paplitusių gamtoje ir pagrindinis augalų mitybos elementas, tačiau jo perteklius kenkia gamtai. Azoto ir fosforo junginiai sukelia vandens telkinių eutrofikaciją. Pavojingiausia aplinkai azoto forma yra nitratai ( $\text{NO}_3^-$ ), kurie, skirtingai negu amoniakinė forma ( $\text{NH}_4^+$ ), nesorbuojami dirvožemio ir prasčiau paimami augalų, todėl migruoja biosferoje. Apie 90–98 % azoto iš dirvožemio išplaunama nitratais formos. Be to, dalis nitratais virsta kenksmingais nitritais ( $\text{NO}_2^-$ ). Dideli sunaudojami tirpiųjų azoto ir kitų trąšų kiekiai, viena iš pagrindinių priežasčių dėl užterštų gruntinių ir požeminių vandenų tirpiaisiais kenksmingais junginiais. Todėl pastaruoju metu, dėl gerų ceolitų adsorbicinių savybių ir palyginti žemos kainos, ceolitų panaudojimo galimybės sparčiai auga trąšų pramonės sektoriuje, gaminant specialiosios paskirties lėtai veikiančias trąšas. Ceolitai yra geras komponentas ekologiškai švarių trąšų gamybai maišant juos su organinėmis trąšomis. Naudojant įvairius ceolitus mineralinių trąšų gamyboje, trąšos mažiau susiguli, tampa biresnės, ekologiškai švaresnės, jas patogiau sandėliuoti, transportuoti ir įterpti į dirvą. Mineralinės trąšos paskleistos ar kitaip įterptos į dirvą su ceolito priedu geba sorbuoti ne tik amonio jonus, bet ir kitus maistinguosius mikroelementus ir juos palaipsniui atpalaiduoti visą augalo vegetacijos periodą, taip išvengiant nepageidaujamo maistingųjų medžiagų išsiplovimo į gruntinius vandenis.

Ceolitus dirvožemio savybėms gerinti, tręšti, substratų gamybai Tarptautinė ekologinės žemdirbystės federacija savo standartuose leidžia vartoti be jokių apribojimų [14,15].

### **Ceolitų panaudojimas taršos mažinimui dirvožemyje ir gruntiniame vandenyje**

Ceolitai plačiai naudojami daugelyje pramonės, žemės ūkio sričių, buityje ar gamtosaugoje, šalinant ekologinių katastrofų padarinius, kadangi tai yra ekologiškai švari ir netoksiška medžiaga. Vis dažniau šios medžiagos naudojamos avarinių padarinių likvidavimui, išsiliejusioms nuodingoms medžiagoms, chemikalams, naftos produktams surinkti sausumoje ir vandens akvatorijose, sunkiųjų metalų, naftos produktų, rūgščių, amonio, metano ir kt. medžiagų surinkimui, alerginių dalelių, radioaktyvios taršos eliminavimui ir kitų medžiagų surinkimui. Dėl įpatingos savo struktūros ceolitai pasižymi geromis sorbcinėmis savybėmis ir atsparumu jonizuojančiai spinduliavimui. Todėl ceolitai

puiki priemonė surinkti radioaktyvius stroncio, cezio, bario ar urano skilimo produktus [16]. Apie tai byloja ir nelaimė Černobylyje, Ukrainoje 1986 metais. Tam, kad būtų sumažintas užterštumas, buvo panaudota daugiau nei pusę milijono tonų ceolito iš įvairių telkinių. Ceolitas buvo naudojamas geriamojo vandens nuokeksminimui, apsauginių barjerų statybai, maišomas į gyvulių pašarus, norint sumažinti radioaktyvių izotopų kiekį piene ir mėsoje. Ceolitai buvo netgi dedami į šokoladą ir duodami vietos gyventojams [17].

Ceolitai naudojami miesto nuotekų valymui ir dumblo tvarkymui, nuotekose ir dumble sorbento dėka pašalinamas susikaupęs amoniakas, metanas, sieros vandenilis ir kitos nemalonų kvapą suteikiančios dujos. Adsorbentas turėdamas tiesioginį kontaktą su sunkiaisiais metalais dumble, sugeba juos negrįžtamai akumuliuoti, tokiu būdu mažindamas jų kiekį. Tyrimais įrodyta, kad ceolitai sumaišyti su nuotekų vandeniu ar dumbliu, neturi jokio neigiamo poveikio vandens mikrofaunos dauginimosi ir vystymosi aktyvumui.

Ceolitai gali būti naudojami geriamojo vandens valymo technologijose, nuo amonio, geležies, sunkiųjų metalų katijonų. Taip pat adsorbentai gali būti panaudoti kaip vandens minkštinimo, nemalonaus skonio ar kvapo šalinimo priemonė [9].

### **Ceolitų panaudojimas gyvūnų racione**

Pastaruoju metu vis labiau draudžiant naudoti antibiotikus galvijų, kiaulių ar paukščių pašaruose, vis platesniu aspektu naudojami pašarai su ceolito priedu, kurie pasižymi tokiomis savybėmis, kaip ir antibiotikai, tik skiriasi veikimo intensyvumas ir pobūdis.

Ceolitai naudojami kaip pašarų priedas gyvūnų racione, nes padeda sintetinti amino rūgštis, reguliuoja medžiagų apykaitą, veikia kaip vandens reguliatorius, virškinamajame trakte sugeria šlakus, sunkiuosius metalus, pesticidus, kitas kenksmingas medžiagas, išvalo ir sustiprina organizmo imunines savybes. Patekęs į organizmą ir sugėręs sunkiuosius metalus ceolitas, sukuria papildomą mechanizmą, kuris, naikina bakterijas ir normalizuoja žarnyno veiklą. Be to, jų porose gausu gyvūnams reikalingų maisto medžiagų: K, Na, Ca, Mg, P, kurie po desorbcijos iš ceolito porų patenka į organizmą. Ceolitų teigiamas poveikis ištirtas ir viščiukų racione. Šis efektas aiškinamas tuo, kad ceolitai virškinimo trakte sorbuoja amoniaką ir kitas toksiškas dujas ir sumažina jų toksinį poveikį organizmui [18].

Ceolitai gali būti naudojami kaip higienos priemonė fermose, įvairių pašarų, lesalų ar édalų sudedamoji dalis. Ceolitas naudojamas kartu su pašarais ne tik teigiamai veikia gyvulių ar paukščių fiziologinę būseną, bet ir pagerina maisto medžiagų pasisavinimą,



saugo pašarus nuo pelijimo. Be to ceolitai sugeria šlapimą, sausina mėšlą, tai teigiamai atsiliepia gyvūnų būsenai.

Kadangi ceolitai gerai sorbuoja drėgmę ir kvapus, pagerėja mikroklimatas, nes sumažėja amoniako, sieros vandenilio, sieros koncentracija. Ceolito mišinys su mėšlu nedaro neigiamo poveikio gamtai. Priešingai, jis padeda išsaugoti augalams reikalingas maisto medžiagas, naudojamas dirvožemio savybėms pagerinti ir praturtinti dirvožemį organinėmis ilgo veikimo trąšomis. Iš mėšlo ir ceolito mišinio gaminamos specialios paskirties lėtai veikiančios trąšos [19].

### **Ceolitų panaudojimas katalizatorių gamyboje**

Ceolitai plačiai taikomi kaip adsorbentai, cheminių reakcijų katalizatoriai, skysčių ar dujinių mišinių perskyrimui, lakių organinių junginių sugaudymui, naftos ir kitose chemijos pramonės srityse. Dujų ir skysčių perskyrimui naudojami tik tokie ceolitai, kurie gali daug kartų hidratuotis ir dehidratuotis, išlaikant savo pirminę struktūrą, t.y. nekintant porų ir kanalų matmenims. Įvairūs adsorbentai, vis dažniau naudojami kaip katalizatorių nešikliai ir yra skirstomi į hidrofilinius ir hidrofobinius [20]. Unikali ceolitų savybė – atsparumas aukštomis temperatūroms, agresyvioms terpėms, jonizuojančio spinduliavimo poveikiui, selektyvumas šarminių, žemės šarminių ir kai kurių sunkiųjų metalų stambiems katijonams. Lakiems organiniams junginiams šalinti gali būti panaudoti sintetinių ceolitų katalizatoriai. Kaip adsorbentas tai pat naudojami ceolitai. Kai kuriuose procesuose ceolitai yra pakankamai aktyvūs ir be promotorių pagalbos, tačiau šiuolaikiniai ceolitiniai katalizatoriai yra kompozitinės sistemos, susidedančios iš dviejų ar daugiau komponentų. Didžiausiu kataliziniu aktyvumu, kaip aktyvūs komponentai pasižymi platinos grupės metalai, tačiau jie yra labai brangūs ir dažniausiai gali būti pakeisti kintamo valentingumo metalais ar jų oksidais. Kauno technologijos universiteto Fizikinės chemijos katedroje atlikti tyrimai, kuriuose katalizatoriaus nešiklis – ceolitas NaX, kuris pasižymi hidrofilinėmis savybėmis. Aktyviuoju komponentu buvo naudotas CuO, kuris pasižymi dideliu aktyvumu pirminių alkoholių ir acetatų šalinimo reakcijose. Katalizatoriai pagaminti iš ceolitų yra netoksiški ir gali būti regeneruojami [21].

### **Ceolitai–drėgmės ir blogo kvapo surinkėjai**

Ceolitai yra labiau hidrofilinės medžiagos ir dažnai naudojami kaip oro ar kitų dujų džiovavimo agentai. Gyvulinikystėje ar paukštinikystėje ceolitai plačiai taikomi, kaip blogo kvapo surinkėjai, kreikimo priemonė, kurį vėliau gali būti naudojama kaip organinė lėto

veikimo trąša [22]. Vis dažniau kalbama apie ceolitų praktinį panaudojimą sandėliuojant žirnių, svogūnų, pomidorų ar kitų įvairių daržovių sėklas. Ceolitai sumaišomi su sėklomis ir uždaromi hermetiškuose konteineriuose (plastikiniai, metaliniai, įvairiausios formos), taip ceolitai per gana trumpą laiką (3–5 dienas) iš sėklų pašalina drėgmę ir jas tarsi „užkonservuoja“. Taip apdoti sėklas naudinga, nes [23]:

1. Sėklos išdžiūsta aplinkos temperatūroje, nereikalingos papildomos išlaidos sėklų džiovinimui.
2. Kaip sėklos išdžiūsta konteineriuose, jos kartu yra apsaugomos nuo pelėsių, ligų, vabzdžių ar graužikų.
3. Sėklų kokybė ir daigumo rodikliai nesikeičia.
4. Nereikia naudoti šaldytuvus, norint išlaikyti sėklų gyvybingumą.
5. Atidirusius ceolitus galima labai lengvai regeruoti ir naudoti ne vieną kartą.

### **Jonų mainai, molekulinų sietų gamyba**

Ceolitai jonų mainuose taikomi įvairiose srityse: vandens minkštinimui, amoniako šalinimui iš nutekamųjų vandenų, radioaktyvių elementų koncentravimui. Pasitelkiant jonų mainus ceolituose, kuriami gamtiniai ir sintetiniai ceolitai pašalinti toksiškus metalus iš nuotekų [24]. Aktyvuotos anglies adsorbicija yra laikoma ypač veiksminga ir konkurencinga priemone sunkiųjų metalų šalinimo procese. Tačiau, aktyvintos anglies naudojimas glaudžiai siejamas su didelėmis sąnaudomis, susijusiomis su gamyba ir panaudotos anglies regeneravimu. Ekologiškai efektyvi ir pigi medžiaga – ceolitas, kuris gali iš dalies arba visiškai pakeisti aktyvintą anglį. Ceolituose gausu natrio, kalcio, kalio jonų, kurie yra santykinai nekenksmingi ir gali dalyvauti jonų mainuose su cerio, stroncio ar kitais sunkiaisiais metalais [25].

Molekuliniai sietai plačiai naudojami mažos molekulinės masės medžiagų atskyrimui nuo stambiamolekulinių junginių. Adsorbicijos veikimo principas pagrįstas skirtinga adsorbato sąveika su ceolito paviršiumi, vienos molekulės juda greičiau, kitos lėčiau arba išvis negali patekti į ceolito kanalus. Kadangi ceolitai pasižymi hidrofiliškomis savybėmis, jie plačiai naudojami įvairių skysčių gryninimui (alkoholiai, freonai, organiniai skysčiai) arba dujų džiovinimui. Juos paprasta naudoti lyginant su kitais džiovinimo agentais, jie yra chemiškai inertiški, netoksiški, nėra pavojaus užteršti džiovinamą medžiagą. Taip pat molekuliniai sietai pagaminti iš ceolitų gali būti naudojami naftos pramonėje drėgmės ir anglies dioksido išvalymui iš dujų [26,27].

### **1.3. Mikroelementinės trąšos**

Mikroelementų trūkumas augaluose yra dažnas reiškinys visame pasaulyje. Daugelio organinių ir neorganinių trąšų gamybą stengiamasi labiau orientuoti sprendžiant mikroelementų trūkumo dirvožemyje mažinimo problemas. Gyvūnams ir augalams mikroelementų nereikia labai daug, tačiau be jų organizmai negali normaliai vystytis. Mikroelementai įeina į fermentų, vitaminų, baltymų ir kitų fiziologiškai aktyvių junginių sudėtį, kurie reguliuoja gyvybiškai svarbius augalų ir gyvūnų augimo bei vystymosi procesus. Vienas iš svarbiausių rodiklių, nusakančių dirvožemio sukultūrinimo lygį, yra pakankamas mikroelementų kiekis jame. Labai svarbią vietą augalų mityboje užima šie gyvybiškai svarbūs mikroelementai: geležis, boras, varis, manganas, cinkas, kobaltas ir molibdenas. Įvairūs dirvožemiai paprastai yra nevienodai turtingi mikroelementų. Mikroelementai dalyvauja baltymų, angliavandenių, riebalų sintezėje, reguliuoja chlorofilo kiekį, didina fotosintezės aktyvumą. Ypač svarbūs mikroelementai apsisvaisinimui. Mikroelementai padidina augalų atsparumą nepalankioms aplinkos sąlygoms, ligoms bei kenkėjams [28].

#### **Mikroelementų trūkumo ir pertekliaus dirvoje įvertinimas**

Geležis svarbi fotosintezės, kvėpavimo, baltymų apykaitos procesuose. Varis reguliuoja kvėpavimą ir angliavandenių apykaitą, didina augalų atsparumą sausroms, šalčiui, karščiui, stiprina augalų imuninę sistemą. Varis stimuliuoja magnio įsisavinimą, dalyvauja nukleinių ir auksinų apykaitoje, lignino biosintezėje. Jis didina augalų atsparumą grybelinėms ir bakterinėms ligoms. Cinkas svarbus baltymų, lipidų, angliavandenių, fosforo apykaitos reguliavimo procese, skatina auksinų biosintezę, didina atsparumą sausroms, karščiams ar šalčiams. Kobaltas reguliuoja apsisvaisinimą, angliavandenių ir baltymų apykaitą, didina augalų atsparumą ligoms. Nustatyta, kad tuose pačiuose dirvožemiuose ir toje pat vietoje dažniausiai trūksta vieno ar dviejų mikroelementų, todėl ir derliaus priedas gaunamas naudojant būtent tuos trūkstamus mikroelementus. Tokiais atvejais naudoti kitus mikroelementus yra ekonomiškai ir ekologiškai nenaudinga. Augalų nesunaudoti mikroelementai pradeda kauptis dirvožemyje, o ilginiui jų gali susikaupti daugiau negu gali pakęsti augalai. Dėl to mažėja tokių dirvožemių produktyvumas, prastėja juose išaugintos produkcijos kokybė. Kaip mikroelementų trūkumas, taip ir jų perteklius sukelia įvairius fiziologinius augalų susirgimus. Vizualiai yra labai sunku nustatyti tikrąją

tokio pobūdžio susirgimų priežastį ir tiksliai pasakyti, kuriuo mikroelemento trūksta ar yra per daug ir kuriuo augalas yra apsinuodijęs, kadangi fiziologinių procesų sutrikimų požymiai dėl vieno ar kito mikroelemento yra panašūs.

### Mikroelementų kiekis dirvoje

Kad galėtume savo laukams teisingai pasirinkti šiuolaikinių, taip gausiai siūlomų mikroelementinių trąšų derinį, turime žinoti, kiek ir kokių mikroelementų yra arba trūksta atskiruose mūsų laukų dirvožemiuose. Ne visi augalai yra vienodai jautrūs vieno ar kito mikroelemento trūkumui dirvožemyje. Pavyzdžiui, vario ir cinko trūkumui jautrūs visi augalai, bet jautriausiai į jį reaguoja javai. Mikroelementinės trąšos efektyvios būna tada, kai dirvožemyje augalams yra pakankamai azoto, fosforo ir kalio, kitaip tariant kai tręšiama subalansuotai. Mikroelementinių trąšų efektyvumas tampriai siejasi su jau dirvožemyje esančiu augalams prieinamu jų kiekiu. 1.1 lentelėje pateikiami duomenys kaip grupuojami Lietuvos dirvožemiai pagal mikroelementų kiekį juose. Atlikti ilgamečiai tyrimai rodo, kad tinkamai subalansuota cinko mityba kviečių derlingumą vidutiniškai didina – 0,25 t/ha, vario – 0,4 t/ha, kobalto 0,3 t/ha [29].

**1.1 lentelė** Lietuvos dirvožemių skirstymas pagal mikroelementų kiekius

Grupė pagal kiekį	Vertinimas	Mikroelementų kiekis, mg/kg		
		Varis	Kobaltas	Zinkas
I	Labai mažai	<0,30	<0,20	<1,00
II	Mažai	0,31–1,50	0,21–1,50	1,01–2,00
III	Vidutiniškai	1,51–3,00	1,51–4,00	2,01–3,00
VI	Pakankamai	3,01–7,00	4,01–5,00	3,01–7,00
V	Labai daug	>7,00	>5,00	>7,00

Labai svarbūs veiksniai lemiantis mikroelementų pasisavinimo efektyvumą, tai drėgmės režimas, dirvos granuliuotinė sudėtis, dirvožemio pH. Mikroelementai sunkiai įsisavinami per rūgščiuose dirvožemiuose, ar per sausras. Norint užauginti didesnius nei vidutiniai derliai, mikroelementinės trąšos naudojamos net jei ir dirvožemis pakankamai turtingas mikroelementais. Tačiau tręšti mikroelementinėmis trąšomis reikia atsakingai, kadangi per didelės mikroelementinių trąšų dozės kenkia ne tik visiems augalams bet ir gyvūnijai esančiai dirvožemyje. Norint užauginti rekordinius derlius tręšti reikia subalansuotai, trąšas naudoti tik ten kur reikia ir tiek kiek reikia. Tokį efektą galima pasiekti naudojant lėtai veikiančias trąšas pagamintas iš ceolitų [30,31].

## Ceolitų praktinis panaudojimas

Per pastarąjį dešimtmetį vis daugiau dėmesio skiriama trąšoms pagamintoms ceolitų pagrindu. Tai sudėtingos kompozicijos lėtai veikiančios trąšos, kurių maisto medžiagos skirtingu santykiu parinktos pagal atskirų augalų mitybos poreikius.

Pastebėjus, kad augalams stinga mikroelementų, dažnai būna jau per vėlu ir neišvengiamai patiriami derliaus nuostoliai. Galima išskirti tokias priežastis sunkinančias mikroelementų įsisavinimą. Geležies įsisavinimui nepalankios sąlygos – padidintas dirvos drėgnis, fosforo perteklius ir kalio stygius, aukšta arba žema dirvos temperatūra, rūgšti dirva, organinių medžiagų perteklius. Kobalto stygių pastebime vyraujant sausam orui, žemai oro temperatūrai, esant nepakankamam apšvietimui, organinių medžiagų dirvoje perteklius. Cinko trūksta, naudojant dideles azoto ir fosforo trąšų normas, gausiai pakalkinus, kai žema temperatūra, sutankinta dirva, dirvoje mažai organikos [32]. Šias ir visas ankščiau darbe aptartas problemas visiškai arba iš dalies išsprendžia trąšos pagamintos ceolitų pagrindu. Toliau pakeikiami ceolitų pagrindu pagamintų trąšų privalumai, lyginant su kitomis trąšomis:

1. Ceolitai iš prigimties hidrofilinės medžiagos ir geba adsorbuoti nuo 30 iki 40 % savo masės, vandens kiekį nekeisdami savo tūrio ir vėliau desorbuoti į dirvos tirpalą nekeičiant savo fizikinių ir cheminių savybių. Šią savybę galima išnaudoti smėlinguose ir nederlinguose dirvožemiuose, šiltnamiuose – mažinant laistymo intensyvumą.

2. Ceolitai grįžtamai sorbuoja kalio, amoniako ir kitus jonus, t.y. veikia kaip laikina saugykla, kuri atiduoda maisto medžiagas tada, kai jų labiausiai reikia.

3. Ceolitai sureguliuoja vandens pusiausvirą augale ir dirvožemyje.

4. Reguliuoja dirvožemio pH.

5. Mažina ištirpusių maisto medžiagų išsiplovimą.

6. Pasižymi geromis katalizinėmis ir jonų mainų savybėmis.

7. Ceolitai gerina trąšų mechanines savybes (birumas, susigulėjimas, tvirtumas) ir pagerina trąšų išbarstymo rodiklius.

8. Veikia kaip dirvožemio kondicionavimo priedas, užtikrina geresnę dirvos aeraciją, skatina šaknų sistemos vystymąsi, mikroorganizmų dauginimąsi.

9. Dėl gerų sorbcinių savybių, didesnė dalis maisto medžiagų geriau įsisavinama, todėl mažėja dirvožemio ir gruntinio vandens tarša.

10. Suteikia augalams optimalų mikroelementų kiekį šaknų zonoje, visą vegetacijos periodą.

11. Pasiekiami geresni derliaus rodikliai naudojant mažesnę trąšų kiekį.

12. Jau gamybos pradžioje mažėja aplinkos tarša (amoniaku).

13. Augaluose didėja vertingų maisto medžiagų kiekiai (baltymai, cukrus, karotiniai), dėl to gerėja kokybiniai ir kiekybiniai derliaus rodikliai.

13. Sumažinama trąšų sulipimo galimybė, todėl pagerėja trąšų sandėliavimo rodikliai.

14. Likutis nėra toksiškas dirvožemyje (nenustatyta jokių augalams ar aplinkai nepriimtinių reiškinių).

Negalima kalbėti vien tik apie mikroelementines trąšas. Norint kad augalas augtų sveikas ir atsparus neigiamiems aplinkos veiksniams, jo mityboje turi dalyvauti platus spektras makro ir mikroelementų. Kiekvienas iš jų glaudžiai susiję su kitais ir tik jų bendras veikimas užtikrina pilnavertį augalo augimą. Todėl mikroelementai dažniausiai naudojami kaip priedas sudėtinėms ar kompleksinėms trąšoms [33].

Siekiant įrodyti ir pagrįsti ceolitų technines galimybes, agrocheminį naudingą bei ekonominę naudą gaminant įvairias trąšas, Lietuvoje ir pasaulyje jau sukaupta nemažai informacijos, atlikta daug mokslinių tyrimų. Jau 2001 metais buvo prognozuojama, kad dėl energetinių resursų ir trąšų gamybai naudojamų žaliavų brangimo, būtina ieškoti būdų gaminti trąšas, kuriose dalį komponentų galima būtų pakeisti medžiaga, kuri nemažindama trąšų efektyvumo leistų sumažinti makro ar mikro elementų kiekį jose. Per minimą laikotarpį atliktas didelis darbas pagrindžiant minėtą idėją ir praktiškai į startinę poziciją išvedant naujų trąšų su ceolitu, gamybos parengtį.

Atlikti darbai parodė, kad net nedidelis ceolito priedas trąšose leidžia pasiekti reikšmingų teigiamų rezultatų [9].

## **1.4. Adsorbcija ir jonų mainai**

Adsorbcijos procesu paprastai vadinamas dujinėje ar skystoje fazėje esančios medžiagos (adsorbtyvo) kaupimasis ant kietos medžiagos (adsorbento) paviršiaus. Adsorbuotos medžiagos (adsorbato) kiekis adsorbento kiekio vienetui vadinamas adsorbicine geba.

Pagal sąveiką tarp adsorbento ir adsorbato, išskiriama fizikinė ir cheminė adsorbcija. Sąveikos jėgos fizikinėje ir cheminėje adsorbpcijoje gerokai skiriasi, tai įrodo šių procesų šiluminiai efektai. Cheminėje adsorbpcijoje šilumos efektas yra artimas cheminių reakcijų šilumos efektui (80–400 kJ/mol), o fizikinės adsorbpcijos šilumos efektas yra artimas kondensacijos šilumai (10–50 kJ/mol).

Fizikinę adsorbciją lemia van der Valso jėgos, kurių veikimas pasireiškia kur kas didesniu atstumu, nei adsorbuojamos medžiagos molekulių dydis, todėl adsorbento paviršiuje gali susidaryti keli adsorbato molekulių sluoksniai. Fizikinei adsorbcijai būdingas grįžtamumas, adsorbuotos molekulės atitrūksta nuo adsorbento paviršiaus ir vėl grįžta į adsorbtyvą, kitaip tariant vyksta desorbcija. Proceso pradžioje adsorbcija vyksta greičiau, vėliau pradeda mažėti, desorbcija – greitėti, bet tam tikru laiko momentu pasiekiami adsorbcinė pusiausvira, t.y. susilygina adsorbcijos–desorbcijos greičiai. Desorbcijos procesas nėra nepageidaujamas procesas, dažniausiai išnaudojamas sugertai medžiagai išskirti ir adsorbentui regeneruoti. Didėjant temperatūrai, fizikinė adsorbcija lėtėja, tai paaiškinama tuo kad, kylant temperatūrai, dėl padidėjusio šiluminio judėjimo greitėja desorbcija.

Cheminės adsorbcijos metu susidaro cheminis ryšys tarp adsorbuojamos molekulės ir sorbento paviršiaus. Cheminė adsorbcija vyksta išsiskiriant šilumai, tai reiškia, kad tuo pačiu metu vyksta procesas, kuriam reikalinga energija. Kylant temperatūrai, cheminės adsorbcijos greitis didėja. Ji gali vykti tokiose temperatūrose, kuriose fizikinė adsorbcija praktiškai negalima. Praktiškai visada cheminė adsorbcija yra negrįžtamas procesas, nes adsorbuota medžiaga būna kitos struktūros. Cheminė adsorbcija specifinė tuo, kad jos metu susidaro tarpinis junginys apribotas vienu sluoksniu ant adsorbento paviršiaus [34].

Apibendrinant 1.2 lentelėje pateikiami duomenys, kuriuose aprašomi, pagrindiniai skirtumai tarp fizikinės ir cheminės adsorbcijos:

**1.2 lentelė** Fizikinės ir cheminės adsorbcijos skirtumai

<b>Parametras</b>	<b>Fizikinė adsorbcija</b>	<b>Cheminė adsorbcija</b>
Šilumos efektas	Mažas šiluminis efektas (10–50 kJ/mol)	Didelis šiluminis efektas (80–400 kJ/mol)
Temperatūra	Greitesnė žemoje temperatūroje	Greitesnė aukštoje temperatūroje
Adsorbuotų sluoksnių skaičius	Diaugiasluoksnė (polimolekulinė)	Vienasluoksnė (monomolekulinė)
Grižtamumas	Grižtama, keičiant slėgį ar temperatūrą	Dažniausiai negrįžtama
Disociacija	Nėra adsorbuotos medžiagos disociacijos	Gali vykti adsorbuotos medžiagos disociacija
Adsorbcijos energija	Maža adsorbcijos energija (2–8 kcal/mol)	Didelė adsorbcijos energija ( iki 200 kcal/mol)

Kiekvienas iš apžvelgtų kriterijų atskirai negali nusakyti adsorbcijos sąveikos tipo, nes pavyzdžiui yra atvejų, kai cheminė adsorbcija yra grįžtama (katalizinės heterogeninės reakcijos). Tačiau jei eksperimentiškai įvertinsime kiekvieną kriterijų, praktiškai visada nustatysime adsorbcijos tipą.

Adsorbentai yra porėtos struktūros medžiagos, turinčios didelį mikroporų tūrį. Adsorbcinės savybės priklauso nuo mikroporų struktūros ir medžiagų iš kurių ceolitai pagaminti. Pagrindiniai parametrai apibūdinantys ceolitus, tai sorbcinė geba (talpa), selektyvumas, adsorbcijos greitis, regeneravimo galimybė ir kaina. Sorbcinė geba, svarbiausia ceolito charakteristika, ji nusakoma maksimalia adsorbcijos koncentracija adsorbento masės arba tūrio vienetu. Adsorbcinė geba priklauso nuo daugybės faktorių: adsorbento kilmės ir jo porų struktūros, adsorbcijos medžiagos kilmės, jos koncentracijos, proceso, kuriame vyksta adsorbcija, temperatūros ir slėgio [35].

Plačiausiai pramonėje naudojami šie sorbentai:

1. Aktyvinta anglis.
2. Silikageliai.
3. Aktyvuotas aliuminio oksidas.
4. Ceolitai.

Aktyvintą anglį sudaro netvarkingai išsidėsčiusių grafito mikrokristalų visuma. Dažniausiai naudojama organinėms medžiagoms sugerti, valant ar perskiriant skysčius, dujas ar garus. Pagrindinis gamybos būdas – sausa organinės medžiagos distiliacija (mediena, akmens anglis, vaisiai, gyvūnų kaulai) pašalinant lakiąsias medžiagas. Po to anglis aktyvinama jas pakaitinant 850–900 °C temperatūroje, taip iš jų pašalinama dervos ir susidaro mikroporų struktūrą turinti medžiaga. Aktyvintos anglies pasižymi ypatingai dideliu savituoju paviršiaus plotu, kuris siekia nuo  $6 \cdot 10^5$  iki  $17 \cdot 10^5$  m<sup>2</sup>/kg. Didžiausi aktyvintų anglių trūkumai yra degumas, pakankamai mažas mechaninis stipris, brangi regeneracija. Silikagelis yra vandens netekęs silicio rūgštis ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) gelis. Gaunamas natrio silikatą apdorojant sieros arba druskos rūgštimi. Gautas gelis plaunamas vandeniui ir džiovinamas. Paruošto silikagelio savitasis paviršiaus plotas nuo  $4 \cdot 10^5$  iki  $7,7 \cdot 10^5$  m<sup>2</sup>/kg, t.y. gerokai mažesnis nei aktyvintos anglies. Tačiau silikageliai pasižymi geresnėmis mechaninėmis savybėmis yra nedegūs. Panašiomis adsorbcinėmis savybėmis pasižymi aliuminio geliai, kurie gaunami termiškai apdorojant aliuminio hidroksidą 600–1000 °C temperatūroje. Ceolitai – gamtiniai arba sintetiniai mineralai, turintys šarminių arba šarminių žemių metalo oksidų. Šie adsorbentai pasižymi reguliaria porų, kurių dydis sutampa su sugeriamųjų molekulių dydžiu, struktūra. Dažnai naudojami dujoms ar



skysčiams džiovinti, jų valymo ar perskyrimo procesuose, taip pat kaip katalizatoriai ar jų nešikliai. Dauguma ceolitų pasižymi kur kas geresnėmis mechaninėmis ir terminėmis savybėmis, gali būti daug kartų regeneruoti, todėl vis dažniau pakeičia aktyvintą anglį [36].

Adsorbcijos procesas gali būti apibūdinamas Lengmiūro, Freundlichio, Dubinin–Radushkevich, Temkino ir Elovichaus matematiniais modeliais. Lengmiūro modelis dažniausiai naudojamas apibūdinti cheminei adsorbcijai ir jonų adsorbcijai iš tirpalų. Modelis remiasi prielaida, kad kiekvieną aktyvų centrą homogeniniame paviršiuje užima tik viena molekulė, kurios adsorbcijos energija yra pastovi ir nepriklauso nuo paviršiaus padengimo.

Lengmiūro izotermos lygtis:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (2)$$

kur  $q_e$  ir  $C_e$  pusiausvyrosios kietos (mol/g) ir skystos (mol/l) fazės koncentracijos;  $q_m$  ir  $K_L$  yra Lengmiūro lygties konstantos, kurios susiję su didžiausia adsorbicine talpa (mol/g) ir pusiausvirąją adsorbcijos konstanta.

Freundlichio adsorbcijos modelis naudojamas taip pat gana dažnai, tačiau priešingai nei Lengmiūro adsorbcijos modelis, remiasi prielaida, kad adsorbcija vyksta ant skirtingų heterogeninio paviršiaus centrų, dėl nevienodo adsorbcijos energijos pasiskirstymo. Priklausomybė aprašoma logaritmiškai:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

kur  $K_F$  ir  $n$  yra Freundlichio lygties konstantos nurodančios talpą (kai  $C_e$  lygus vienetui) ir intensyvumą adsorbcijos procese.

Dubinin–Radushkevich modelis paremtas potencinės energijos teorija ir adsorbcija ant heterogeninio paviršiaus:

$$q_e = q_m \exp \left[ - \frac{(RT \ln(1 + 1/C_e))^2}{2E^2} \right], \quad (4)$$

kur  $q_m$  ir  $E$  didžiausia adsorbcinė talpa (mol/g) ir adsorbcijos energija (J/mol),  $R$  yra dujų konstanta (J/mol) ir  $T$  absoliutinė temperatūra (K).

Temkino modelyje daromos panašios prielaidos kaip ir Freundlichio modelyje, tačiau teigiama, kad adsorbcijos energija mažėja tiesiškai, o ne logaritmiškai ir yra tolygiai pasiskirsčiusi.

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e), \quad (5)$$

kur  $\Delta Q$  ir  $K_T$  yra Temkino lygties konstantos susiję su šilumos (J/mol) ir pusiausvyros konstanta.

Elovichaus modelis apibūdina adsorbcija formuojantis daugiasluoksniams adsorbatui, kur eksponentiškai auga nauji adsorbcijos centrai:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right), \quad (6)$$

kur  $q_m$  ir  $K_E$  yra maksimali adsorbcinė talpa (mol/g) ir pusiausvyros konstanta [37].

## 2. METODINĖ DALIS

### 2.1. Naudotos medžiagos

Tiriamajame darbe buvo naudotos šios medžiagos:

Granuluotas sintetinis NaX ceolitas, Chimreaktivkomplekt, Rusija;

Granuluotas sintetinis NaA ceolitas, Chimreaktivkomplekt, Rusija;

Granuluotas sintetinis CaX ceolitas, Chimreaktivkomplekt, Rusija;

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Penta, Čekija;

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Eurochemicals, Slovakija;

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Penta, Čekija;

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Eurochemicals, Slovakija;

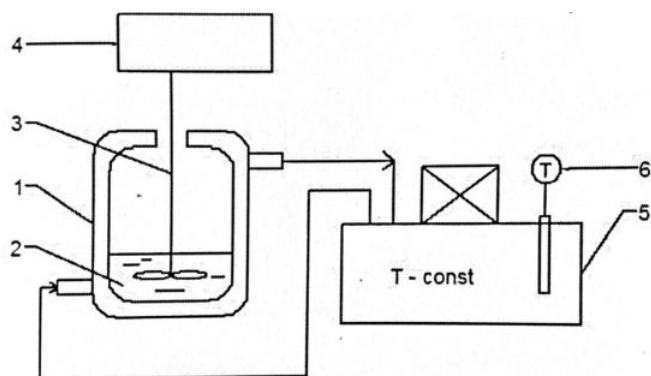
$\text{KNO}_3$ , 99%, Eurochemicals, Slovakija;

### 2.2. Ceolitų savybių matavimo metodai ir prietaisai

#### Adsorbcijos–desorbcijos iš vandenių tirpalų tyrimo aparatūra

Adsorbcijos–desorbcijos kinetikai tirti naudota stendinė aparatūra pavaizduota 2.1 paveiksle.

Mikroelementų adsorbcija–desorbcija buvo vykdoma izoterminėje stiklinėje, palaikant pastovią 25 °C temperatūrą termostatu. Bandymo metu mišinys buvo pastoviu greičiu maišomas maišikliu. Mėginiai imami pasirinktu laiko intervalu (5, 15, 30, 60, 90, 120 min), automatiškai pipete pritraukiant 1 ml tiriamojo tirpalo.



**2.1 pav.** Adsorbcijos–desorbcijos proceso tyrimo aparatūra: 1 – izoterminė stiklinė, 2 – tiriamasis tirpalas, 3 – maišiklis, 4 – elektros variklis, 5 – termostatas, 6 – temperatūros matuoklis

### **Rentgeno spindulių difrakcinė analizė**

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA) buvo atliekama difraktometru *D8 Advance (Bruker AXS, Vokietija)*. Analizė pagrįsta rentgeno spindulių difrakcija nuo tiriamų medžiagų paviršiaus. Tai vienas iš svarbiausių metodų kristalinių medžiagų struktūros charakterizavimui. Darbe naudota  $\text{Cu } K_{\alpha}$  spinduliuotė, kurios bangos ilgis  $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$ .  $\text{Cu } K_{\beta}$  spinduliuotei pašalinti naudotas Ni filtras. Detektoriaus judėjimo žingsnis –  $0,02^{\circ}$ , intensyvumas žingsnyje matuotas 0,5 s. Anodinė įtampa  $U_a = 40 \text{ kV}$ , srovės stipris  $I = 40 \text{ mA}$ .

### **Atominė absorbcinė spektrinė analizė**

Atominė absorbcinė (AAS) spektrinė analizė buvo atlikta *Perkin Elmer AAnalyst 400* prietaisu. Analizė pagrįsta elektromagnetinės spinduliuotės srauto atrankine adsorbcija analizuojamos medžiagos nesužadintais atomais. Atomizacijai naudotas acetileno (7,5 l/min) ir oro (10 l/min) dujų mišinys. Vario, kobalto, zinko ir geležies kiekis buvo nustatytas AAS metodu. Optinis tankis matuotas esant būdingajam tiriamo elemento bangos ilgiui. Spinduliuotės šaltinis buvo tuščiaavidurio katodo lempa. Prietaiso kalibravimui buvo paruošiami analizuojamų elementų tirpalai.

### **Liepsnos fotometras**

Šis metodas pagrįstas liepsnos sužadintų atomų spinduliuotės stiprio matavimu. Analizė buvo atliekama *Jenway PFP7 Flame Photometer* prietaisu. Metodas dažniausiai naudojamas šarminių ir žemės šarminių metalų koncentracijoms tirpale nustatyti. Naudojant oro ir gamtinių dujų mišinį, darbe nustatyti kalio, kalcio ir natrio kiekiai tiriamuosiuose tirpaluose. Prietaiso kalibravimui buvo paruošiami standartiniai tirpalai.

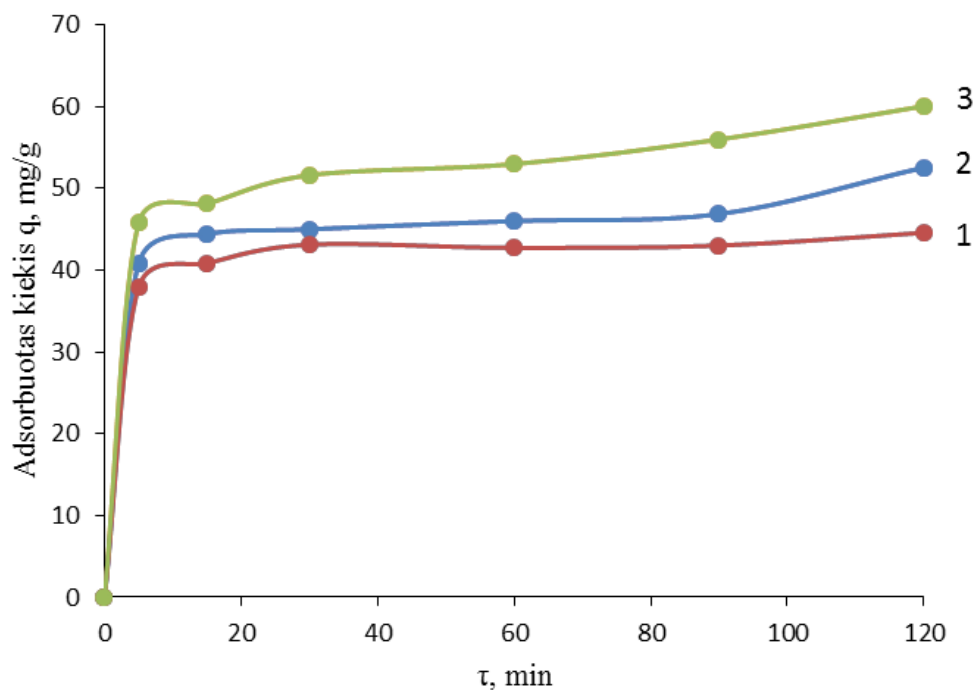
### 3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Vario jonų adsorbcija ceolitais

Adsorbentų gamybai naudoti „Chimreaktivkomplekt“ gamykloje (Rusija) pagaminti granuliuoti ceolitai (NaX, NaA, CaX) kurie buvo atrenkami ir susmulkinami, norint pasiekti 2–4 mm frakciją. Ceolitų frakcijos dydis pasirinktas toks, kad būtų kuo artimesnis granuliuotoms trąšoms. Ceolitai supilami į tigliukus ir iškaitintinami 400 °C temperatūroje 2 h, po to ataušinami iki 200 °C ir laikomi eksikatoriuje.

Vykdamas vario jonų adsorbciją, iš eksikatoriaus buvo paimtas vienas iš trijų ceolitų, svarstyklėmis pasvertas ~2 g bandinys ir supiltas į izoterminę stiklinę, kurioje jau įpilta 100 ml vario nitrato  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  10 g/l pagal vario joną, koncentracijos tirpalo. Pradedamas matuoti adsorbcijos proceso laikas ir paimami bandiniai tokiais laiko intervalais: 5, 15, 30, 60, 90, 120 min. Šiais laiko intervalais automatine pipete imamas 1 ml analizuojamo tirpalo ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) ir pilama į 100 ml kolbutes. Eksperimento metu ceolito granulės ir tirpalas izoterminėje stiklinėje maišikliu nuolat maišomi ir termostatu palaikoma pastovi 25 °C temperatūra.

Analogiška vario jonų adsorbcija atliekama su visais trim ceolitais (NaX, NaA, CaX). Gauti 18 mėginių yra skiedžiami ir paruošiami atlikti atominę absorbcinę spektrinę (ASS) analizę, vario koncentracijos sumažėjimui tirpale tirti. Prietaiso kalibravimui ir gradavimo grafiko sudarymui buvo paruošiami standartiniai vario nitrato tirpalo mėginiai. 3.1 paveiksle pateiktos vario jonų adsorbcijos NaX, NaA, CaX ceolitais kinetinės kreivės. Iš pateiktų duomenų matyti, kad geriausiomis adsorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas. Jis adsorbavo 60,04 mg/g vario jonų, šiek tiek mažiau NaX – 52,54 mg/g ir mažiausiai NaA – 44,56 mg/g. Iš kreivių pobūdžio matyti, kad aktyviausiai adsorbcija vyko pirmąsias 15 min, adsorbuota 40,81 mg/g (NaA), 44,38 mg/g (NaX), 48,10 mg/g (CaX) vario jonų ceolito paviršiuje. Toliau, pagal kinetines kreives matyti, kad nusistovi pusiausvira tarp ceolitų prisotintų vario jonais ir tirpalo. Kreivių pobūdis visais trim atvejais labai panašus.



**3.1 pav.** Vario jonų adsorbcijos ceolituose kinetinės kreivės: 1 – NaA, 2 – NaX, 3 – CaX

Norint tiksliau aprašyti duomenis perskaičiuojame ceolitų adsorbuotą vario jonų kiekį (mg/g), į molinę ekvivalentų koncentraciją (mmolekv/g). Ji leidžia racionaliau aprašyti adsorbcijos ar desorbcijos procesą, t.y. lengviau aprašyti adsorbuotą ar desorbuotą kiekį vieno ar kitų elementų, leidžia lengviau analizuoti duomenis 3.1 lentelėje pateikiami perskaičiuoti duomenys, kuriuose įvertinus molinę ekvivalentų koncentraciją (mmolekv/g) matome, kad vis tiek geriausiomis adsorbcinėmis savybėmis pasižymi CaX ceolitas, kuris per 2 h adsorbuoja 1,89 mmolekv/g vario jonų, šiek tiek mažiau NaX ceolitas – 1,65 mmolekv/g ir prasčiausiomis vario jonų adsorbcinėmis savybėmis pasižymi NaA ceolitas – 1,40 mmolekv/g.

### 3.1 lentelė. Skirtingais ceolitais (NaX, NaA ir CaX) adsorbuoti vario kiekiai

Ceolitas	NaX	NaA	CaX
Trukmė, min	Adsorbuotas vario kiekis, mmolekv/g		
0	0,00	0,00	0,00
5	1,29	1,19	1,44
15	1,40	1,29	1,52
30	1,42	1,36	1,63
60	1,45	1,35	1,67
90	1,48	1,35	1,76
120	1,65	1,40	1,89

3.2 lentelėje pateikiami duomenys, kuriuose lyginami ceolituose esantys natrio ir kalcio kiekiai, kurie remiantis literatūros duomenimis priimami 5 mmolekv/g, su adsorbuotu iš tirpalo vario kiekiu. Apskaičiuojama kiek natrio ir kalcio jonų lieka ceolituose. Iš pateiktų duomenų matyti, kad daugiausia vario jonais pakeičiama CaX ceolite esančių kalcio jonų. Įdomu tai kad, įvertinus likusį natrio ir kalcio kiekį ceolituose po adsorbcijos mg/g ir mmolekv/g ir perskaičiavus į procentus gauname, kad kalcio jonų ceolite lieka 40 % įvertinus mg/g, o perskaičiavus į mmolekv/g gauname 62,2 %.

### 3.2 lentelė. Natrio ir kalcio kiekių kitimas ceolituose vario jonų adsorbcijos metu

Ceolitas	Na ir Ca kiekis ceolite		Adsorbuotas vario kiekis		Likęs Na ir Ca kiekis ceolite			
	mg/g	mmolekv/g	mg/g	mmolekv/g	mg/g	%	mmolekv/g	%
NaX	115,0	5,0	52,5	1,7	62,5	54,3	3,4	67,0
NaA	115,0	5,0	44,6	1,4	70,4	61,2	3,6	72,0
CaX	100,0	5,0	60,1	1,9	40,0	40,0	3,1	62,2

### Vario jonų adsorbcijos kinetiniai rodikliai

Norint geriau suprasti vario adsorbcijos procesą NaX, NaA ir CaX ceolituose, gautiems rezultatams 3.1 lentelėje buvo panaudoti keturi skirtingi kinetiniai modeliai: pseudo–pirmojo laipsnio, pseudo–antrojo laipsnio, Elovich'aus ir Vermuelen'o. Pseudo–pirmojo ir pseudo–antrojo laipsnio kinetiniai modeliai pagrįsti prielaida, kad medžiagos adsorbcijos koeficientas nepriklauso nuo jos koncentracijos tirpale, tačiau priklauso nuo aktyviųjų centrų skaičiaus ant adsorbento paviršiaus. Šie modeliai mokslininkų pasiūlyti santykinai

neseniai, tačiau dabar plačiai naudojami vaizduoti adsorbcijos ir jonų mainų procesus ant įvairių adsorbentų (aktyvuotos anglies, ceolitu).

Pseudo–pirmojo laipsnio modelis rodo, kad adsorbcijos greitis yra tiesiogiai proporcingas aktyvių adsorbcijos centrų skaičiui:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (7)$$

kur  $k_1$  yra pseudo–pirmojo laipsnio greičio konstanta ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  – adsorbuotas vario kiekis esant pusiausvirai ( $\text{mol/g}$ ) ir  $q_t$  adsorbuotas vario kiekis tam tikru laiko momentu  $\tau$  ( $\text{min}$ ). Proceso varomoji jėga proporcinga aktyviųjų centrų skaičiui, kurie nėra užimti adsorbato molekulėmis.

Pseudo–antrojo laipsnio modelis remiasi prielaida, kad adsorbcijos greitis priklauso nuo adsorbcijos centrų skaičiaus pakelto kvadratu:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (8)$$

kur  $k_2$  yra pseudo–antrojo laipsnio greičio konstanta ( $\text{g/mol}\cdot\text{min}$ ).

Elovich'aus kinetinis modelis dažniausiai naudojamas aprašant adsorbcijos procesą ant heterogeninio paviršiaus. Modelis gerai tinka adsorbcijos procesui, kuris letėja laikui bėgant dėl adsorbento paviršiaus padengimo:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp[-\beta q_t], \quad (9)$$

kur  $\alpha$  yra Elovich'aus lygties konstanta ( $\text{mol/g}\cdot\text{min}$ ) ir  $\beta$  chemisorbcijos aktyvacijos energija.

Vermeulen'o kinetinis modelis naudingas tada, kai proceso greitį limituojanti stadija yra dalelių difuzija:

$$\frac{q_t}{q_e} = \sqrt{1 - \exp(-K_V t)}, \quad (10)$$

kur  $K_V$  – lygties konstanta, kuri priklauso nuo dalelių dydžio ir difuzijos koeficiento [37].

Naudojant gautus eksperimento duomenis visiems modeliams buvo pritaikomos tiesinės jų formos ir brėžiami grafikai. Šiam tikslui pasiekti panaudota kiekvieno modelio tiesinė forma, kurią pritaikius 3.1 lentelėje esantiems duomenims ir atidėjus juos grafiškai koordinatėse, gauname tieses. Gautų tiesių polinkio kampai ir vietos kuriose atkertamos ašys buvo panaudotos kiekvieno modelio kinetiniams parametrams apskaičiuoti.



**3.3 lentelė.** Skirtingų kinetinių modelių parametrai vykstant vario adsorbacijai NaX, NaA, CaX ceolituose

Kinetinis modelis	Tiesinė forma	Lygties parametrai					
		NaX	NaA	CaX	NaX	NaA	CaX
Pseudo–pirmojo laipsnio	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$k_1$			$R^2$		
		$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	0,46	0,37	0,67
Pseudo–antrojo laipsnio	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$k_2$			$R^2$		
		0,236	0,835	0,181	0,993	0,996	0,995
Elovich'aus	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\alpha$			$R^2$		
		2,01	2,11	1,82			
		$\beta$			0,78	0,61	0,83
		0,50	0,47	0,54			
Vermeulen'o	$-\ln \left( 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = K_v t$	$K_v$			$R^2$		
		$1,21 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	0,37	0,64	0,79

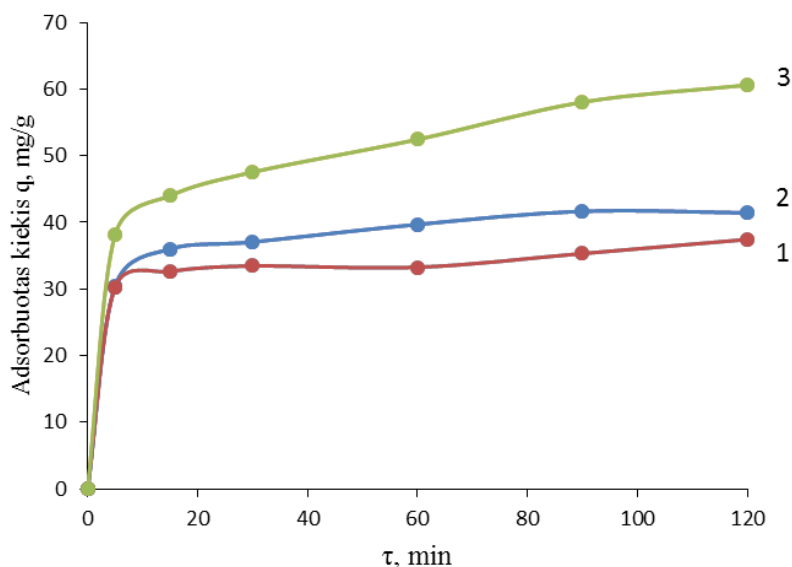
Pagal 3.3 lentelėje pateiktus duomenis matyti, kad tik pseudo–antrojo laipsnio kinetinis modelis geriausiai atitiko eksperimento duomenis su patikimumo koeficientu didesniu už 0,99. Šis modelis yra vienas iš dažniausiai naudojamų adsorbacijos ir jonų mainų procesuose, ypač jei vyksta į chemosorbciją panašus procesas. Didžiausia greičio konstanta  $k_2$  gaunama NaA ceolite (0,835 g/mol·min), gerokai mažesnė NaA (0,236 g/mol·min) ir mažiausia CaX (0,181 g/mol·min) ceolite. Sudauginę pseudo–antrojo laipsnio greičio konstantą  $k_2$  (g/mol·min) ir adsorbuotą vario jonų kiekį esant pusiausvirai  $q_e$  (mol/g), galime apskaičiuoti pradinį adsorbacijos greitį  $h$  (mol/g·min) ceolituose, kuris mūsų atveju gaunamas 0,61 mol/g·min – NaX ceolite, 1,56 mol/g·min – NaA ir 0,63 mol/g·min CaX ceolite. Visi kiti modeliai gali būti atmetami kadangi patikimumo koeficientas nei vienam iš modelių neviršija 0,80. Tačiau jei Vermeulen'o modelyje skaičiuojant kinetinius parametrus nenaudosime duomenų laiko intervale nuo bandymo pradžios iki 15 min., kadangi kaip jau išsiaiškinome šiuo laiko momentu vyksta aktyviausia chemosorbcija ceolito paviršiuje, gauname patikimumo koeficientą 0,91-0,99 ribose. Tai rodo kad adsorbacijos pradžioje vyksta aktyvi vario jonų chemosorbcija ceolito paviršiuje, o

sumažėjus adsorbcijos greičiui vėliau adsorbcijos proceso limituojanti stadija tampa dalelių difuzija į gilesnius ceolito sluoksnius.

### 3.2. Kobalto jonų adsorbcija ceolitais

Adsorbentai paruošiami ir laikomi iki adsorbcijos pradžios tokiomis pačiomis sąlygomis kaip ir vario jonų adsorbcijos metu. Vykdamas kobalto jonų adsorbciją, iš eksikatoriaus imame vieną iš trijų ceolitų, svarstyklėmis pasveriamo ~2 g ir supilame į izoterminę stiklinę, kurioje jau įpilta 100 ml kobalto nitrato  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  10g/l skaičiuojant pagal kobalto jonus koncentracijos tirpalas. Pradedamas matuoti adsorbcijos proceso laikas (min) tokia seka: 5, 15, 30, 60, 90, 120 min. Šiais laiko intervalais automatine pipete imamas 1ml analizuojamo tirpalo ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) ir pilama į 100 ml kolbutes. Eksperimento metu ceolito granulės ir tirpalas izoterminėje stiklinėje maišikliu nuolat maišomi ir termostatu palaikoma pastovi 25 °C temperatūra. Analogiška kobalto jonų adsorbcija atliekama su visais trim ceolitais (NaX, NaA, CaX). Gauname 18 mėginių, kurie skiedžiami ir paruošiami atlikti atominę absorbcinę spektrinę (ASS) analizę, vario koncentracijos sumažėjimui tirpale tirti. Prietaiso kalibravimui ir gradavimo grafiko sudarymui paruošiami standartiniai kobalto nitrato tirpalo mėginiai.

3.2 paveiksle pateikiami kobalto jonų adsorbcijos NaX, NaA, CaX ceolitais kinetinės kreivės.



**3.2 pav.** Kobalto jonų adsorbcijos ceolituose kinetinės kreivės: 1 – NaA, 2 – NaX, 3 – CaX

Iš pateiktų duomenų matyti, kad geriausiomis adsorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas. Jis adsorbavo 60,61 mg/g kobalto jonų, gerokai mažiau NaX – 41,43 mg/g ir prasčiausiomis kobalto jonų adsorbcinėmis savybėmis pasižymėjo NaA ceolitas – 37,44 mg/g. Iš kreivių pobūdžio matyti, kad kaip ir vario adsorbcijos atveju, aktyviausiai adsorbcija vyko pirmąsias 15 min, per kurias adsorbuota 43,99 mg/g kobalto jonų CaX ceolite ir atitinkamai 36,00 mg/g – NaX ir 32,62 mg/g – NaA ceolite. Toliau, pagal kinetines kreives matyti, kad nusistovi pusiausvira tarp ceolitų prisotintų kobalto jonais ir tirpalo. Iš kreivių pobūdžio galima spręsti, kad visais trim atvejais vyksta cheminė adsorbcija.

Kaip ir vario adsorbcijos atveju norint tiksliau aprašyti duomenis perskaičiuojame ceolitų adsorbuotą kobalto jonų kiekį (mg/g), į molinę ekvivalentų koncentraciją (mmolekv/g). 3.3 lentelėje pateikiami perskaičiuoti duomenys, kuriuose įvertinus molinę ekvivalentų koncentraciją (mmolekv/g) matome, kad vis tiek geriausiomis adsorbcinėmis savybėmis pasižymi CaX ceolitas, kuris per 2 h adsorbuoja 2,05 mmolekv/g kobalto jonų, gerokai mažiau NaX ceolitas – 1,40 mmolekv/g ir prasčiausiomis kobalto jonų adsorbcinėmis savybėmis pasižymi NaA ceolitas – 1,27 mmolekv/g.

**3.3 lentelė.** Skirtingais ceolitais (NaX, NaA ir CaX) adsorbuoti kobalto kiekiai

Ceolitas	NaX	NaA	CaX
Trukmė, min	Adsorbuotas kobalto kiekis, mmolekv/g		
0	0,00	0,00	0,00
5	1,03	1,03	1,29
15	1,22	1,11	1,49
30	1,26	1,13	1,61
60	1,35	1,13	1,78
90	1,41	1,20	1,97
120	1,40	1,27	2,05

3.4 lentelėje pateikiami duomenys, kuriuose lyginama ceolituose esantis natrio ir kalcio kiekis su adsorbuotu kobalto jonų kiekiu. Iš pateiktų duomenų matyti, kad daugiausia kobalto jonų adsorbuoja CaX ceolitas. Įvertinus likusį natrio ir kalcio kiekį

ceolituose po adsorbcijos gauname, kad kalcio jonų ceolite lieka 39,4 % įvertinus mg/g, o perskaičius į mmolekv/g gauname 59 %.

**3.4 lentelė.** Natrio ir kalcio kiekio kitimas ceolituose kobalto jonų adsorbcijos metu

Ceolitas	Na ir Ca kiekis ceolite		Adsorbuotas kobalto kiekis		Likęs Na ir Ca kiekis ceolite			
	mg/g	mmolekv/g	mg/g	mmolekv/g	mg/g	%	mmolekv/g	%
NaX	115,0	5,0	41,4	1,4	73,6	64,0	3,6	72,0
NaA	115,0	5,0	37,4	1,3	77,6	67,4	3,7	74,6
CaX	100,0	5,0	60,6	2,1	39,4	39,4	3,0	59,0

### Kobalto jonų adsorbcijos kinetiniai rodikliai

Kinetiniams parametrams aprašyti naudojami pseudo–pirmojo laipsnio, pseudo–antrojo laipsnio, Elovich’aus ir Vermuelen’o kinetiniai modeliai. Visiems modeliams buvo pritaikomos tiesinės jų formos ir brėžiami grafikai, pasinaudojus 3.3 lentelėje esančiais duomenimis. Gautų tiesių polinkio kampai ir vietos kuriose atkertamos ašys buvo panaudotos kiekvieno modelio kinetiniams parametrams apskaičiuoti, kaip ir vario adsorbcijos atveju.

**3.5 lentelė.** Skirtingų kinetinių modelių parametrai vykstant kobalto adsorbcijai NaX, NaA, CaX ceolituose

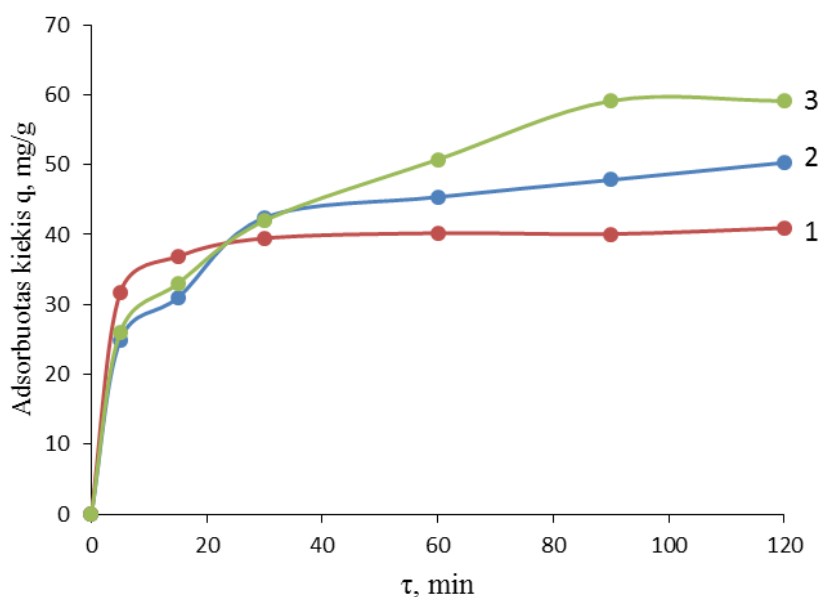
Kinetinis modelis	Tiesinė forma	Lygties parametrai					
		NaX	NaA	CaX	NaX	NaA	CaX
Pseudo–pirmojo laipsnio	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$k_1$			$R^2$		
		$4,36 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$	0,79	0,83	0,89
Pseudo–antrojo laipsnio	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$k_2$			$R^2$		
		0,336	0,366	0,101	0,999	0,996	0,993
Elovich’aus	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\alpha$			$R^2$		
		2,39	2,53	1,85			
		$\beta$			0,87	0,85	0,96
Vermeulen’o	$-\ln \left( 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = K_v t$	$K_v$			$R^2$		
		$3,63 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$2,38 \cdot 10^{-2}$	0,83	0,76	0,94

Pagal 3.5 lentelėje pateiktus duomenis matyti, kad tik pseudo-antrojo laipsnio kinetinis modelis geriausiai atitiko eksperimento duomenis su patikimumo koeficientu didesniu už 0,99.

Kaip ir vario adsorbcijos atveju matyti, kad vyksta adsorbcija ir jonų mainai tarp kobalto nitrato tirpalo ir ceolito. Sudauginę pseudo-antrojo laipsnio greičio konstantas  $k_2$  (g/mol·min) ir adsorbuotą vario kiekį esant pusiausvirai  $q_e$  (mol/g), galime apskaičiuoti pradinę adsorbcijos greitį  $h$  (mol/g·min) ceolituose, kuris mūsų atveju 0,68 mol/g·min – NaX ceolite, 0,57 mol/g·min – NaA ceolite ir 0,43 mol/g·min – CaX ceolite. Visi kiti modeliai gali būti atmetami, kaip netinkami, kadangi patikimumo koeficientas nei vienam iš modelių neviršija 0,96, kinetinius parametrus skaičiuojant laiko intervale nuo 15 min. iki 2 h.

### 3.3. Cinko jonų adsorbcija ceolitais

Vykdamas cinko jonų adsorbciją paruošiamas 10 g/l cinko jonų tirpalas, naudojant cinko sulfatą ( $ZnSO_4$ ). Bandytas atliekamas tokiomis pačiomis sąlygomis, kaip vario ir kobalto adsorbcijos atveju. Gauname 18 mėginių, kurie skiedžiami ir paruošiami atlikti atominę absorbcinę spektrinę (ASS) analizę, cinko kiekio sumažėjimui tirpale tirti. 3.3 paveiksle pateikiami cinko jonų adsorbcijos NaX, NaA, CaX ceolitais kinetinės kreivės. Geriausiomis adsorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas. Jis adsorbavo 59,12 mg/g cinko jonų, šiek tiek mažiau NaX – 50,29 mg/g ir mažiausiai NaA – 40,94 mg/g. Kaip ir vario bei kobalto adsorbcijos atveju, aktyviausiai adsorbcija vyko pirmasias 15 min, adsorbuota 36,87 mg/g NaA, 30,98 mg/g – NaX, 33 mg/g – CaX cinko jonų. Iš kinetinės kreivės duomenų, matyti kad cinko adsorbcija pradiniu laiko momentu aktyviausiai vyksta NaX ceolite, tačiau greitai pasiekama pusiausvira ir adsorbcijos greitis sumažėja. Tuo tarpu CaX ceolite, adsorbcijos greitis sumažėja, bet lėta adsorbcija vyksta kur kas ilgiau (iki 1,5 h) kol pasiekama adsorbcijos pusiausvira.



**3.3 pav.** Cinko jonų adsorbcijos ceolituose kinetinės kreivės: 1 – NaA, 2 – NaX, 3 – CaX

3.6 lentelėje pateikiami perskaičiuoti duomenys, kuriuose įvertinus molinę ekvivalentų koncentraciją (mmolekv/g) matome, kad vis tiek geriausiomis adsorbcinėmis savybėmis pasižymi CaX ceolitas, kuris per 2h adsorbuoja 1,82 mmolekv/g cinko jonų, šiek tiek mažiau NaX ceolitas – 1,55 mmolekv/g ir prasčiausiomis kobalto jonų adsorbcinėmis savybėmis pasižymi NaA ceolitas – 1,26 mmolekv/g.

**3.6 lentelė.** Skirtingais ceolitais (NaX, NaA ir CaX) adsorbuoti cinko kiekiai

Ceolitas	NaX	NaA	CaX
Trukmė, min	Adsorbuotas cinko kiekis, mmolekv/g		
0	0,00	0,00	0,00
5	0,76	0,98	0,80
15	0,95	1,13	1,02
30	1,31	1,21	1,29
60	1,40	1,24	1,56
90	1,47	1,23	1,82
120	1,55	1,26	1,82

3.7 lentelėje pateikiami duomenys, kuriuose lyginama ceolituose esantis natrio ir kalcio kiekis su adsorbuotu cinko jonų kiekiu. Įvertinus likusį natrio ir kalcio kiekį ceolituose po adsorbcijos gauname, kad kalcio jonų ceolite lieka 40,9 % įvertinus mg/g, o perskaičiavus į mmolekv/g gauname 63,6 %.

**3.7 lentelė.** Natrio ir kalcio kiekio kitimas ceolituose cinko jonų adsorbcijos metu.

Ceolitas	Na ir Ca kiekis ceolite		Adsorbuotas cinko kiekis		Likęs Na ir Ca kiekis ceolite			
	mg/g	mmolekv/g	mg/g	mmolekv/g	mg/g	%	mmolekv/g	%
NaX	115,0	5,0	50,3	1,6	64,7	56,3	3,5	69,0
NaA	115,0	5,0	41,0	1,3	74,1	64,4	3,7	74,8
CaX	100,0	5,0	59,1	1,8	40,9	40,9	3,2	63,6

### Cinko jonų adsorbcijos kinetiniai rodikliai

Kinetiniams parametrams aprašyti naudojami tie patys modeliai. Naudojant gautus eksperimento duomenis visiems modeliams buvo pritaikoma tiesinės jų formos ir brėžiami grafikai. 3.8 lentelėje pateikiami gauti kinetinių modelių lygties parametrai. Iš pateiktų duomenų matyti, kad tik pseudo–antrojo laipsnio kinetinis modelis geriausiai atitiko eksperimento duomenis su patikimumo koeficientu didesniu už 0,99. Tai įrodo, kad ir šiuo atveju vyksta adsorbcija ir jonų mainai tarp cinko sulfato tirpalo ir ceolito. Sudauginę pseudo–antrojo laipsnio greičio konstantas  $k_2$  (g/mol·min) ir adsorbuotą cinko kiekį esant pusiausvirai  $q_e$  (mol/g), galime apskaičiuoti pradinę adsorbcijos greitį  $h$  (mol/g·min) ceolituose, kuris mūsų atveju yra: 0,28 mol/g·min – NaX ceolite, 1,11 mol/g·min – NaA ceolite ir 0,22 mol/g·min – CaX ceolite. Visų kitų modelių patikimumo koeficientas gerokai mažesnis. Tačiau būtina išskirti vieną atvejį Vermuelen'o modelyje su CaX ceolitu, kadangi patikimumo koeficientas siekia 0,994. Galime teigti, kad adsorbcijos pradžioje vyksta aktyvi cinko jonų chemisorbcija ceolito paviršiuje, o sumažėjus adsorbcijos greičiui vėliau adsorbcijos proceso limituojanti stadija tampa dalelių difuzija į gilesnius ceolito sluoksnius.

**3.8 lentelė.** Skirtingų kinetinių modelių parametrai vykstant cinko adsorbicijai NaX, NaA, CaX ceolituose

Kinetinis modelis	Tiesinė forma	Lygties parametrai					
		NaX	NaA	CaX	NaX	NaA	CaX
Pseudo–pirmojo laipsnio	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$k_1$			$R^2$		
		$3,07 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-2}$	$2,94 \cdot 10^{-2}$	0,92	0,70	0,94
Pseudo–antrojo laipsnio	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$k_2$			$R^2$		
		0,112	0,696	0,059	0,994	0,999	0,998
Elovich'aus	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\alpha$			$R^2$		
		3,79	10,60	2,79			
		$\beta$			0,96	0,89	0,97
		0,26	0,09	0,36			
Vermeulen'o	$-\ln \left( 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = K_v t$	$K_v$			$R^2$		
		$2,54 \cdot 10^{-2}$	$3,29 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-2}$	0,96	0,75	0,99

### 3.4. Vario jonų desorbicija iš ceolitų KNO<sub>3</sub> tirpale

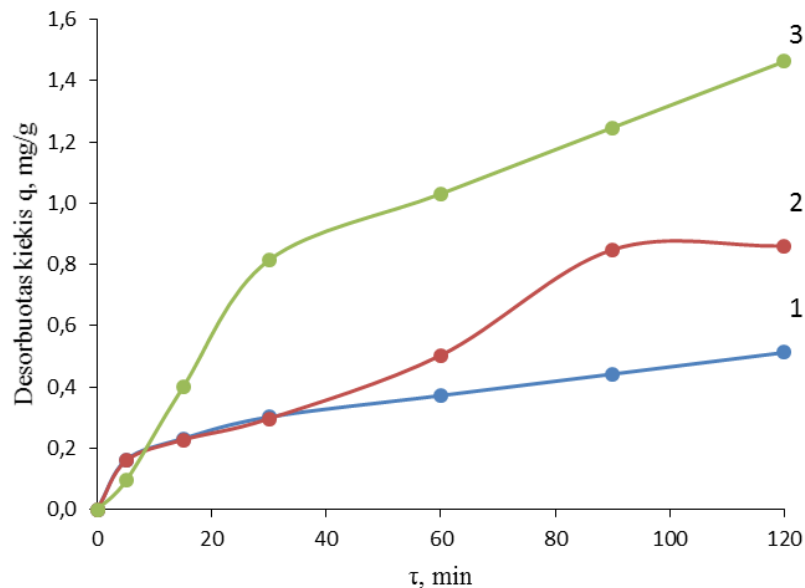
Naudojant mikroelementais prisotintus ceolitus kaip trąšas, būtina iširti mikroelementų jonų desorbiciją iš ceolito į dirvožemio tirpalą, nes augalams bus prieinamas tik iš ceolito į dirvožemį perėjęs mikroelementų kiekis. Po adsorbicijos iš Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub> tirpalų dalis mikroelementų lieka ceolitų porose nitratų ir sulfato pavidale ir jie galės pereiti į dirvožemio tirpalą, vien tik dėl difuzijos. Be to, mikroelementais prisotinti ceolilai yra katijonų mainų pusiausvyroje su gana koncentruotais (10 g/l pagal Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub> tirpalais, o vidutinis mikroelementų kiekis Lietuvos dirvožemiuose vyrauja nuo 1,51 iki 4 mg/kg. Todėl pasikeitus pusiausvyros sąlygoms, iš ceolitų desorbuosis mikroelementų jonai, kol vėl bus pasiekta mikroelementų pusiausvyra su dirvožemio tirpalu. Pavyzdžiui ceolituose esantys mikroelementai galės keistis su dirvoje esančiais NH<sub>4</sub><sup>+</sup> jonais, taip sulaikydami amoniakinį azotą šaknų zonoje ir neleisdami jam išsiplauti iš dirvos, kuris vėliau bus prieinamas augalams.

Dirvožemio tirpale katijonų įvairovė labai didelė ir kiekiai labai priklauso nuo dirvožemio tipo, todėl kiekvienam dirvožemio tipui mikroelementų adsorbicija bus



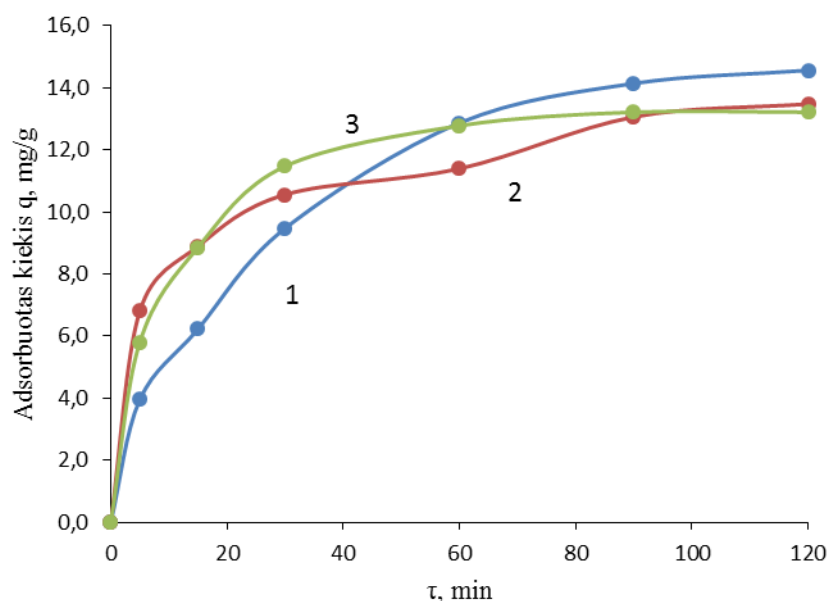
skirtinga. Šiame darbe mikroelementų desorbcija tirta tokiomis pačiomis sąlygomis, kaip ir adsorbcija. Desorbcijai iš ceolitų pasirinktas kalio nitrato ( $\text{KNO}_3$ ) tirpalas, kuris paruošiamas 1 g/l kalio jonų koncentracijos. Desorbcija, kaip ir adsorbcija, vykdoma 2 h, termostatu palaikant 25 °C temperatūrą. Ceolitai prisotinami 10 g/l  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tirpalu, nufiltruojami ir džiovinami 1 h 100 °C temperatūroje, po to vykdoma desorbcija 2.1 paveiksle pateikta aparatūra.

3.4 paveiksle pavaizduota vario jonų desorbcija iš ceolito kalio nitrato tirpale. Iš pateiktų duomenų matyti, kad geriausiomis desorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas, kuris desorbavo į tirpalą 1,46 mg/g vario jonų, gerokai mažiau NaA ceolitas – 0,86 mg/g, prasčiausiomis desorbcinėmis vario jonų savybėmis pasižymėjo NaX ceolitas, kuris desorbavo 0,51 mg/g vario jonų į tirpalą. Vario jonų desorbcija  $\text{KNO}_3$  tirpale santykinai greita ir pusiausvyra nusistovi maždaug per 30 min.



**3.4 pav.** Vario jonų desorbcijos iš ceolito kalio nitrato tirpale kinetinės kreivės: 1 – NaX, 2 – NaA, 3 – CaX

3.5 paveiksle pateikta  $\text{K}^+$  jonų kiekio sumažėjimas tirpale vykdant vario jonų desorbciją iš ceolito. Visi trys ceolitai adsorbavo beveik panašų kiekį kalio jonų. Daugiausia  $\text{K}^+$  jonų adsorbavo NaX ceolitas – 14,56 mg/g, šiek tiek mažiau NaA ir CaX – 13,48 ir 13,21 mg/g. Kalio jonų kiekio kitimas tirpale patvirtina, kad vyko ceolite esančio vario ir tirpale esančio kalio jonų mainai.



**3.5 pav.** Kalio jonų adsorbcijos, vykdant vario jonų desorbciją, kinetinės kreivės: 1 – NaX, 2 – NaA, 3 – CaX

Dalis šarminių ( $\text{Na}^+$ ) ar žemės šarminių ( $\text{Ca}^+$ ) metalo katijonų taip pat pakeičiami  $\text{K}^+$  jonais, todėl 3.9 lentelėje pateikiama  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^+$  jonų kiekio kitimas ceolituose. Iš pateiktų duomenų matyti, kad daugiausia  $\text{Na}^+$  jonų desorbuojasi iš NaX ceolito – 0,121 mg/g, tuo tarpu iš NaA ceolito – 0,082 mg/g. CaX ceolite  $\text{Ca}^+$  jonų desorbcija pati mažiausia ir siekia 0,045 mg/g.

**3.9 lentelė.** Iš ceolitų desorbuoti  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekiai

Laikas, min	$\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ desorbuoti kiekiai iš ceolito, mg/g		
	NaX	NaA	CaX
0	0,000	0,000	0,000
5	0,002	0,006	0,002
15	0,004	0,014	0,005
30	0,042	0,018	0,010
60	0,084	0,050	0,020
90	0,102	0,078	0,030
120	0,121	0,082	0,045

Norint geriau aprašyti vario jonų desorbciją iš ceolitų, perskaičiuojame ceolitų desorbuotą vario jonų kiekį (mg/g), į molinę ekvivalentų koncentraciją (mmolekv/g). 3.10 lentelėje pateikiami ne tik ceolitų desorbuotas vario jonų kiekis, bet ir adsorbuotas kalio jonų kiekis, bei desorbuoti natrio ir kalcio jonų kiekiai iš ceolito. Visi dydžiai perskaičiuoti molinę ekvivalentų koncentraciją (mmolekv/g). Iš pateiktų duomenų matome, kad

geriausiomis desorbcinėmis savybėmis pasižymi CaX ceolitas, kuris per 2h desorbuoja 0,046 mmolekv/g vario jonų, šiek tiek mažiau NaA ceolitas – 0,027 mmolekv/g ir prasčiausiomis vario jonų desorbcinėmis savybėmis pasižymi NaX ceolitas – 0,016 molekv/g.

Įdomu tai, kad vykdant vario jonų desorbciją iš ceolitų KNO<sub>3</sub> tirpalu, K<sup>+</sup> jonų ceolitai adsorbuoja gerokai didesnę molinę ekvivalentų kiekį (nuo 0,338 iki 0,372 mmolekv/g) nei desorbuoja vario jonų į tirpalą (nuo 0,016 iki 0,046 mmolekv/g). Apibendrinami gautus rezultatus galime teigti, kad vario jonai iš ceolitų desorbuojasi daugiausia dėl jonų mainų. Be to vykdant ceolito prisotinimą vario jonais, ne visas ceolito tūris užpildomas vario jonais, kadangi vykdant desorbciją KNO<sub>3</sub> tirpalu, ceolitai adsorbavo gerokai daugiau K<sup>+</sup> jonų, nei adsorbavo Cu<sup>2+</sup> jonų, vadinasi prisorbavus ceolitą Cu<sup>2+</sup> jonais, jame liko daug laisvų porų, kurios gali adsorbuoti kitus katijonus. Dirvožemio tirpale vario jonų desorbcija turėtų vykti geriau, nes be K<sup>+</sup> jonų dirvožemyje yra įvairių katijonų, kurie gali dalyvauti jonų mainuose su ceolitu. Be to, dirvožemio vandens tirpalas nuolat juda, desorbcija galės vykti kur kas ilgiau ir realiomis sąlygomis iš ceolitų desorbuosis žymiai didesnis vario jonų kiekis.

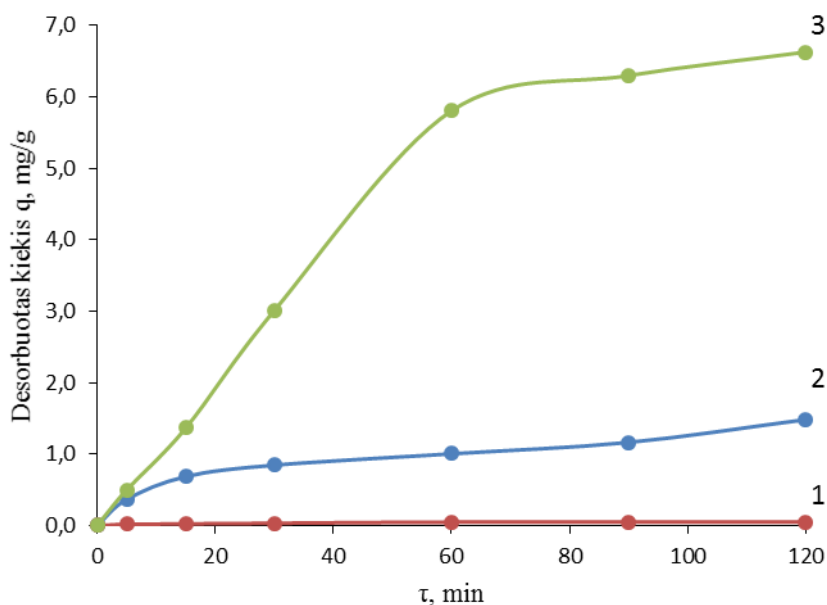
**3.10 lentelė.** Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose

Ceolitas	NaX			NaA			CaX		
	K <sup>+</sup> ads, mmolekv/g	Cu <sup>2+</sup> des, mmolekv/g	Na <sup>+</sup> des, mmolekv/g	K <sup>+</sup> ads, mmolekv/g	Cu <sup>2+</sup> des, mmolekv/g	Na <sup>+</sup> des, mmolekv/g	K <sup>+</sup> ads, mmolekv/g	Cu <sup>2+</sup> des, mmolekv/g	Ca <sup>2+</sup> des, mmolekv/g
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,101	0,005	0,001	0,174	0,005	0,000	0,148	0,003	0,000
15	0,159	0,007	0,001	0,227	0,007	0,001	0,226	0,013	0,000
30	0,242	0,010	0,002	0,270	0,009	0,001	0,293	0,026	0,001
60	0,329	0,012	0,004	0,291	0,016	0,002	0,327	0,032	0,001
90	0,362	0,014	0,004	0,334	0,027	0,003	0,338	0,039	0,001
120	0,372	0,016	0,005	0,345	0,027	0,004	0,338	0,046	0,002

### 3.5. Kobalto jonų desorbcija iš ceolitų KNO<sub>3</sub> tirpale

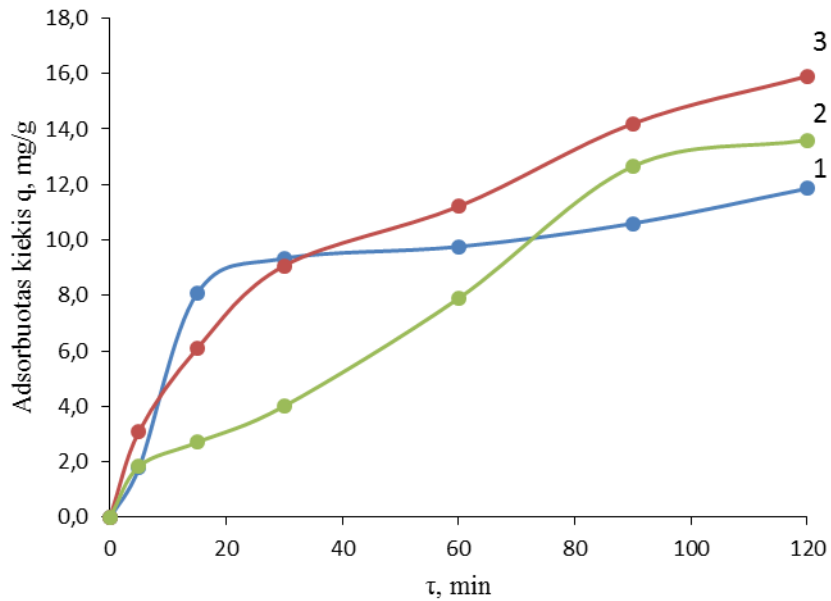
Kobalto jonų desorbcija tirta tokiomis pačiomis sąlygomis kaip vario jonų. Desorbcijai naudojamas tas pats kalio jonų 1 g/l tirpalas, pagamintas iš KNO<sub>3</sub>. Desorbcija, vykdoma 2 h, termostatu palaikant 25 °C temperatūrą. Prieš desorbciją KNO<sub>3</sub> tirpalu ceolitai prisotinami 10 g/l Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tirpalu, nufiltruojami ir išdžiovinami 1 h 100 °C temperatūroje.

3.6 paveiksle pavaizduota kobalto jonų desorbcija iš ceolito kalio nitrato tirpale. Iš pateiktų duomenų matyti, kad geriausiomis desorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas, kuris į tirpalą desorbavo 6,63 mg/g kobalto jonų, gerokai mažiau NaX ceolitas – 1,48 mg/g, prasčiausiomis desorbcinėmis kobalto jonų savybėmis pasižymėjo NaA ceolitas, kuris desorbavo tik 0,05 mg/g vario jonų į tirpalą. NaA ceolito kristalinėje struktūroje atstumai tarp porų patys mažiausi (4 angstromai), tai leidžia daryti prielaidą, dėl ko ceolitas desorbavo tokį nedidelį kiekį vario jonų į tirpalą.



**3.6 pav.** Kobalto jonų desorbcijos iš ceolito kalio nitrato tirpale kinetinės kreivės: 1 – NaA, 2 – NaX, 3 – CaX

3.7 paveiksle pateikta K<sup>+</sup> jonų kiekio sumažėjimas tirpale vykdant kobalto jonų desorbciją iš ceolito. Visi trys ceolitai adsorbavo beveik panašų kiekį kalio jonų. Daugiausia K<sup>+</sup> jonų adsorbavo NaA ceolitas – 15,91 mg/g, šiek tiek mažiau CaX ceolitas – 13,60 ir mažiausiai NaX – 11,86 mg/g.



**3.7 pav.** Kalio jonų adsorbcijos, vykdant kobalto jonų desorbciją, kinetinės kreivės: 1 – NaX, 2 – CaX, 3 – NaA

Kaip ir vario desorbcijos atveju dalis šarminių ( $\text{Na}^+$ ) ar žemės šarminių ( $\text{Ca}^{2+}$ ) metalo katijonų taip pat pakeičiami  $\text{K}^+$  jonais, todėl 3.11 lentelėje pateikiama  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekio kitimas ceolituose, vykdant kobalto desorbciją. Iš pateiktų duomenų matyti, kad daugiausia  $\text{Na}^+$  jonų desorbuojasi iš NaA ceolito, panašus kiekis iš NaX ceolito – 0,107 mg/g. CaX ceolite  $\text{Ca}^{2+}$  jonų desorbcija pati mažiausia ir siekia 0,060 mg/g.

**3.11 lentelė.** Iš ceolitų desorbuoti  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekiai

Laikas, min	$\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ desorbuoti kiekiai iš ceolito, mg/g		
	NaX	NaA	CaX
0	0,000	0,000	0,000
5	0,010	0,004	0,001
15	0,023	0,009	0,004
30	0,051	0,037	0,036
60	0,079	0,085	0,055
90	0,093	0,104	0,050
120	0,107	0,113	0,060

Norint geriau aprašyti kobalto jonų desorbciją iš ceolitų, perskaičiuojame ceolitų desorbuotą kobalto jonų kiekį (mg/g), į molinę ekvivalentų koncentraciją (mmolekv/g). 3.12 lentelėje pateikiami perskaičiuoti duomenys. Iš pateiktų duomenų matome, kad geriausiomis desorbcinėmis savybėmis pasižymi CaX ceolitas, kuris per 2 h desorbuoja

0,225 mmolekv/g kobalto jonų, gerokai mažiau NaX ceolitas – 0,050 mmolekv/g ir prasčiausiomis kobalto jonų desorbcinėmis savybėmis pasižymi NaA ceolitas – 0,002 mmolekv/g.

Kadangi kobalto jonų desorbcija vykdoma tuo pačiu  $\text{KNO}_3$  tirpalu, kaip ir vario jonų desorbcijos atveju.  $\text{K}^+$  jonų ceolitai adsorbuoja gerokai didesnę molinę ekvivalentų kiekį (nuo 0,303 iki 0,407 mmolekv/g) nei desorbuoja kobalto jonų į tirpalą (nuo 0,005 iki 0,225 mmolekv/g). Apibendrinami gautus rezultatus galime teigti, kad kobalto jonai iš ceolitų desorbujasi daugiausia dėl jonų mainų. Iš pateiktų duomenų galime daryti išvadą, kad CaX ceolitas lengviausiai atpalaiduoja  $\text{Co}^{2+}$  jonus į tirpalą, tuo pačiu ir į dirvožemį. Be to vykdant ceolito prisotinimą kobalto jonais, ne visas ceolito tūris užpildomas kobalto jonais, kadangi vykdant desorbciją  $\text{KNO}_3$  tirpalu, ceolitai adsorbavo gerokai daugiau  $\text{K}^+$  jonų, nei desorbavo  $\text{Co}^{2+}$  jonų.

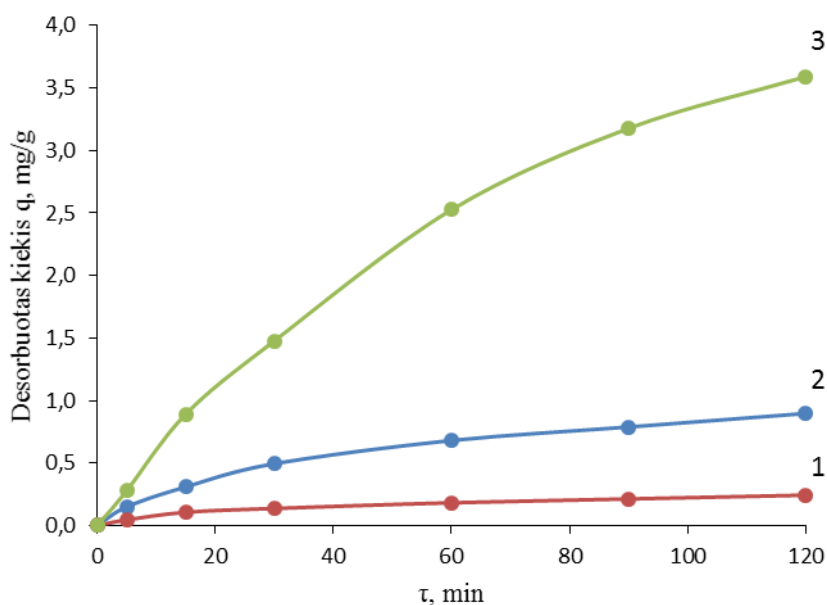
**3.12 lentelė.** Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose

Ceolitas	NaX			NaA			CaX		
	K <sup>+</sup> ads, mmolekv/g	Co <sup>2+</sup> des, mmolekv/g	Na <sup>+</sup> des, mmolekv/g	K <sup>+</sup> ads, mmolekv/g	Co <sup>2+</sup> des, mmolekv/g	Na <sup>+</sup> des, mmolekv/g	K <sup>+</sup> ads, mmolekv/g	Co <sup>2+</sup> des, mmolekv/g	Ca <sup>2+</sup> des, mmolekv/g
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,046	0,012	0,000	0,079	0,001	0,000	0,047	0,017	0,000
15	0,207	0,023	0,001	0,156	0,001	0,000	0,069	0,046	0,000
30	0,239	0,029	0,002	0,232	0,001	0,002	0,103	0,102	0,002
60	0,250	0,034	0,003	0,287	0,002	0,004	0,202	0,197	0,003
90	0,271	0,039	0,004	0,363	0,002	0,005	0,324	0,214	0,003
120	0,303	0,050	0,005	0,407	0,002	0,005	0,348	0,225	0,003

### 3.6. Cinko jonų desorbcija iš ceolitų $\text{KNO}_3$ tirpale

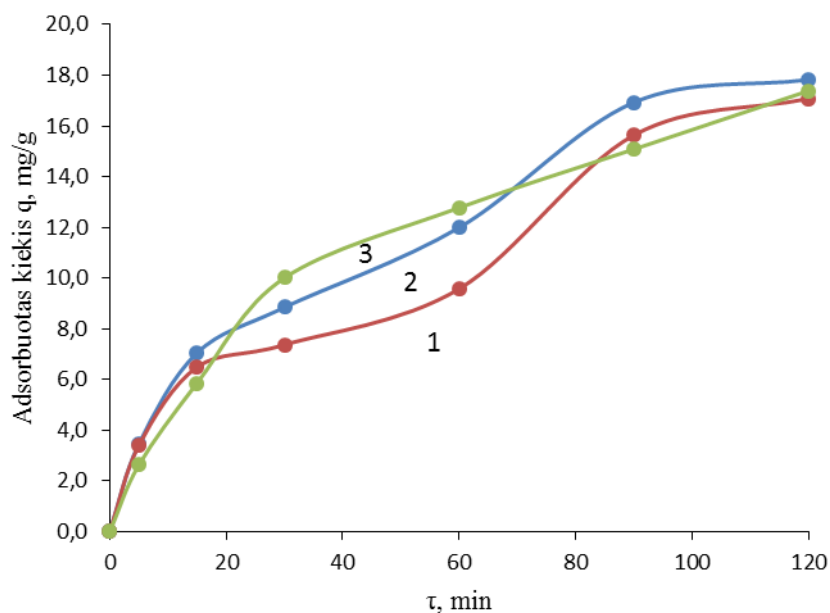
Cinko jonų desorbcija tirta tokiomis pačiomis sąlygomis kaip vario ir kobalto jonų. Desorbcijai naudojamas tas pats kalio jonų 1 g/l koncentracijos ( $\text{KNO}_3$ ) tirpalas. Desorbcija, vykdoma 2 h, termostatu palaikant 25 °C temperatūrą. Prieš desorbciją  $\text{KNO}_3$  tirpalu ceolitai prisotinami 10 g/l  $\text{ZnSO}_4$  tirpalu, nufiltruojami ir išdžiovinami 1 h 100 °C temperatūroje, vykdoma desorbcija.

3.8 paveiksle pavaizduota cinko jonų desorbcija iš ceolito kalio nitrato tirpale. Iš pateiktų duomenų matyti, kad geriausiomis desorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas, kuris į tirpalą desorbavo 3,60 mg/g cinko jonų, gerokai mažiau NaX ceolitas – 0,90 mg/g, prasčiausiomis desorbcinėmis cinko jonų savybėmis pasižymėjo NaA ceolitas, kuris desorbavo tik 0,24 mg/g cinko jonų į tirpalą.



**3.8 pav.** Cinko jonų desorbcijos iš ceolito kalio nitrato tirpale kinetinės kreivės: 1 – NaA, 2 – NaX, 3 – CaX

3.9 paveiksle pateikta  $\text{K}^+$  jonų kiekio sumažėjimas tirpale vykdant cinko jonų desorbciją iš ceolito. Visi trys ceolitai adsorbavo beveik panašų kiekį kalio jonų, adsorbcijos greitis taip pat labai panašus. Daugiausia  $\text{K}^+$  jonų adsorbavo NaX ceolitas – 17,83 mg/g, šiek tiek mažiau CaX ceolitas – 17,39 ir mažiausiai NaA – 17,08 mg/g.



**3.9 pav.** Kalio jonų adsorbcijos, vykdant cinko jonų desorbciją, kinetinės kreivės: 1 – NaA, 2 – NaX, 3 – CaX

Kaip vario ir kobalto desorbcijos atvejais dalis šarminių ( $\text{Na}^+$ ) ar žemės šarminių ( $\text{Ca}^{2+}$ ) metalo katjonų taip pat pakeičiami  $\text{K}^+$  jonais, todėl 3.13 lentelėje pateikiama  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekio kitimas ceolituose, vykdant cinko jonų desorbciją. Daugiausia  $\text{Na}^+$  jonų desorbuojasi iš NaA ceolito – 0,137 mg/g, panašus kiekis iš NaX ceolito – 0,125 mg/g. CaX ceolite  $\text{Ca}^{2+}$  jonų desorbcija pati mažiausia ir siekia 0,083 mg/g.

**3.13 lentelė.** Iš ceolitų desorbuoti  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekiai

Laikas, min	$\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ desorbuoti kiekiai iš ceolito, mg/g		
	NaX	NaA	CaX
0	0,000	0,000	0,000
5	0,005	0,009	0,006
15	0,024	0,033	0,020
30	0,062	0,052	0,038
60	0,096	0,099	0,060
90	0,115	0,118	0,079
120	0,125	0,137	0,083



Kaip vario bei kobalto jonų desorbcijos atveju, perskaičiuojame cinko jonų desorbuotą kiekį, kalio jonų adsorbuotą kiekį, bei natrio ir kalcio jonų kiekius perėjusius į tirpalą. Visi dydžiai pateikiami moline ekvivalentų koncentracija (mmolekv/g) (3.14 lentelė).

Kadangi zinko jonų desorbcija vykdoma tuo pačiu  $\text{KNO}_3$  tirpalu, kaip vario ir kobalto jonų desorbcijos atveju.  $\text{K}^+$  jonų ceolitai adsorbuoja gerokai didesnę molinį ekvivalentų kiekį (nuo 0,437 iki 0,456 mmolekv/g), o tuo tarpu desorbuoja cinko jonų į tirpalą (nuo 0,007 iki 0,110 mmolekv/g). Iš gautų rezultatų galime teigti, kad zinko jonai iš ceolitų desorbuojasi daugiausia dėl jonų mainų. Natrio ir kalcio jonų kiekiai iš ceolito perėję į tirpalą labai maži. Todėl galime teigti jog jonų mainai vyksta tarp kalio ir cinko jonų.

**3.14 lentelė.** Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose

Ceolitas	NaX			NaA			CaX		
	$\text{K}^+$ ads, mmolekv/g	$\text{Zn}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Na}^+$ des, mmolekv/g	$\text{K}^+$ ads, mmolekv/g	$\text{Zn}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Na}^+$ des, mmolekv/g	$\text{K}^+$ ads, mmolekv/g	$\text{Zn}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Ca}^{2+}$ des, mmolekv/g
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,089	0,005	0,000	0,087	0,001	0,000	0,067	0,009	0,000
15	0,180	0,010	0,001	0,166	0,003	0,001	0,150	0,027	0,001
30	0,226	0,015	0,003	0,189	0,004	0,002	0,256	0,045	0,002
60	0,307	0,021	0,004	0,245	0,006	0,004	0,327	0,078	0,003
90	0,433	0,024	0,005	0,400	0,007	0,005	0,386	0,098	0,004
120	0,456	0,028	0,005	0,437	0,007	0,006	0,445	0,110	0,004

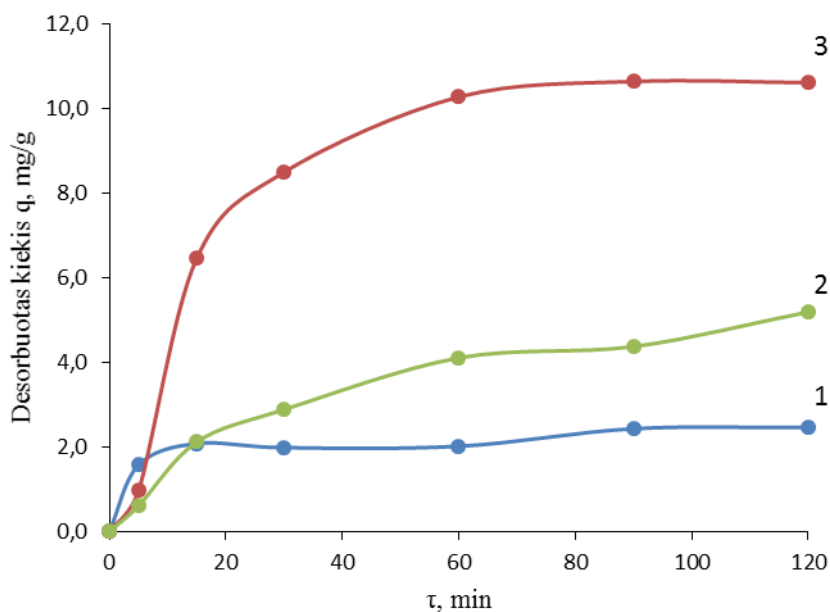
### 3.7. Vario jonų desorbcija iš ceolitų $\text{FeCl}_3$ tirpale

Dirvožemio tirpale katijonų įvairovė labai didelė ir kiekiai labai priklauso nuo dirvožemio tipo, todėl kiekvienam dirvožemio tipui mikroelementų adsorbcija bus skirtinga. Norint kuo tiksliau aprašyti mikroelementų desorbciją iš ceolitų iš pradžių desorbcija vykdoma su kalio nitrato 1 g/l ( $\text{KNO}_3$ ) tirpalu. Kalis pagal aktyvumo eilę yra vienas aktyviausių metalų, todėl desorbcijos atveju  $\text{K}^+$  jonai turėjo lengvai išstumti  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Zn}^{2+}$  jonus į tirpalą. Išanalizavus gautus duomenis, desorbcijos procesą kartojame, tik šį kartą pasirenkamas mažiau aktyvus metalo katijonas.  $\text{Fe}^{3+}$  jonų kiekis dirvoje nėra didelis, tačiau norint kuo tiksliau aprašyti mikroelementų desorbciją iš ceolitų reikia įvertinti ir mažiau aktyvių katijonų įtaką desorbcijos procese. Pagal metalų aktyvumo eilę

elementai išsidėsto tokia tvarka: Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H<sub>2</sub>, Ge, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Ta, Au. Tirdami Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ir Zn<sup>2+</sup> jonų desorbcija iš ceolitų, Fe<sup>3+</sup> katijoną pasirinkome dėl to, kad jis metalų aktyvumo eilėje yra prieš Cu<sup>2+</sup> ir Co<sup>2+</sup> katijonus, bei už Zn<sup>2+</sup> katijono.

Mikroelementų desorbcijai iš ceolitų paruošiamas (1 g/l pagal Fe<sup>3+</sup>) geležies chlorido (FeCl<sub>3</sub>) tirpalas. Desorbcija vykdoma 2 h, termostatu palaikant 25 °C temperatūrą. Prieš desorbciją ceolitai prisotinami (10 g/l pagal Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub> tirpalais, nufiltruojami ir džiovinami 1 h 100 °C temperatūroje, po to vykdoma desorbcija 2.1 paveiksle pateikta aparatūra.

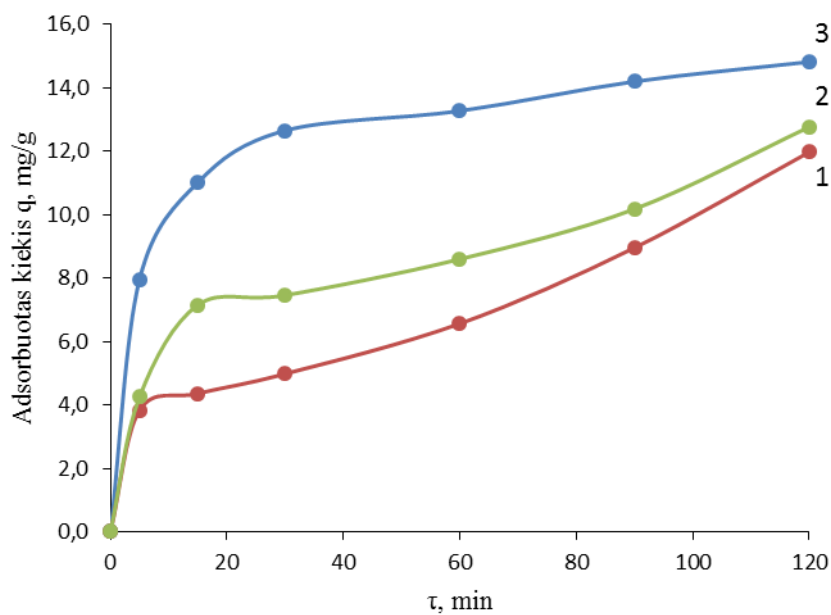
3.10 paveiksle pavaizduota Cu<sup>2+</sup> jonų desorbcija iš ceolito geležies chlorido tirpale. Iš pateiktų duomenų matyti, kad geriausiomis desorbcinėmis savybėmis pasižymėjo NaA ceolitas, kuris į tirpalą desorbavo 10,62 mg/g vario jonų, perpus mažiau CaX ceolitas – 5,19 mg/g, prasčiausiomis desorbcinėmis vario jonų savybėmis pasižymėjo NaX ceolitas, kuris desorbavo tik 2,46 mg/g vario jonų į tirpalą.



**3.10 pav.** Vario jonų desorbcijos iš ceolito geležies chlorido tirpale kinetinės kreivės:

1 – NaX, 2 – CaX, 3 – NaA

3.11 paveiksle pateikta Fe<sup>3+</sup> jonų kiekio sumažėjimas tirpale vykdant vario jonų desorbciją iš ceolito. Daugiausia Fe<sup>3+</sup> jonų adsorbavo NaX ceolitas – 14,82 mg/g, šiek tiek mažiau CaX ceolitas – 12,77 mg/g ir mažiausiai NaA – 11,98 mg/g.



**3.11 pav.** Geležies jonų adsorbcijos, vykdant cinko jonų desorbciją kinetinės kreivės: 1 – NaA, 2 – CaX, 3 – NaX

Kaip ir kalio nitrato adsorbcijos atvejais dalis šarminių ( $\text{Na}^+$ ) ar žemės šarminių ( $\text{Ca}^{2+}$ ) metalo katijonų taip pat pakeičiami  $\text{Fe}^{3+}$  jonais, todėl 3.15 lentelėje pateikiama  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekio kitimas ceolituose, vykdant vario jonų desorbciją geležies chlorido ( $\text{FeCl}_3$ ) tirpalu. Daugiausia  $\text{Na}^+$  jonų desorbuojasi iš NaX ceolito – 0,081 mg/g, panašus kiekis iš NaA ceolito – 0,093 mg/g. CaX ceolite  $\text{Ca}^{2+}$  jonų desorbcija pati mažiausia ir siekia 0,018 mg/g.

**3.15 lentelė.** Iš ceolitų desorbuoti  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekiai

Laikas, min	$\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ desorbuoti kiekiai iš ceolito, mg/g		
	NaX	NaA	CaX
0	0,000	0,000	0,000
5	0,007	0,007	0,004
15	0,010	0,012	0,011
30	0,023	0,018	0,014
60	0,059	0,030	0,014
90	0,076	0,044	0,018
120	0,081	0,063	0,018

3.16 lentelėje pateikiami perskaičiuoti į molinę ekvivalentų koncentraciją ceolitų desorbuoti  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  kiekiai į tirpalą, bei adsorbuotas  $\text{Fe}^{3+}$  jonų kiekis.

$\text{Fe}^{3+}$  jonų ceolitai adsorbuoja gerokai didesnę molinę ekvivalentų kiekį (nuo 0,644 iki 0,797 mmolekv/g), o tuo tarpu desorbuoja  $\text{Cu}^{2+}$  jonų į tirpalą (nuo 0,077 iki 0,335 mmolekv/g).  $\text{Cu}^{2+}$  jonai iš ceolitų desorbuojasi daugiausia dėl jonų mainų.  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekiai iš ceolito perėję į tirpalą labai maži.

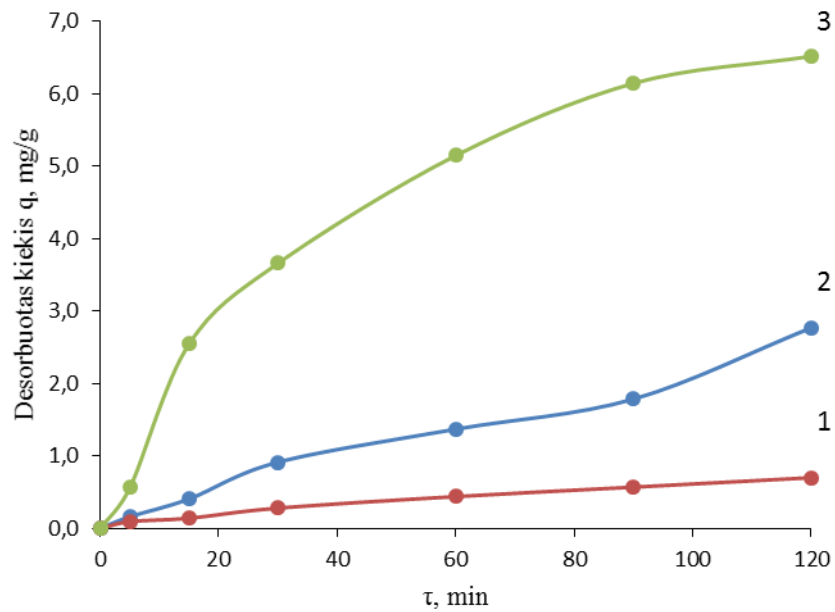
**3.16 lentelė.** Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose

Ceolitas	NaX			NaA			CaX		
	$\text{Fe}^{3+}$ ads, mmolekv/g	$\text{Cu}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Na}^+$ des, mmolekv/g	$\text{Fe}^{3+}$ ads, mmolekv/g	$\text{Cu}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Na}^+$ des, mmolekv/g	$\text{Fe}^{3+}$ ads, mmolekv/g	$\text{Cu}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Ca}^{2+}$ des, mmolekv/g
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,428	0,049	0,000	0,206	0,030	0,000	0,229	0,019	0,000
15	0,592	0,066	0,000	0,234	0,204	0,001	0,385	0,067	0,001
30	0,680	0,062	0,001	0,268	0,268	0,001	0,401	0,091	0,001
60	0,714	0,063	0,003	0,353	0,324	0,001	0,462	0,129	0,001
90	0,764	0,077	0,003	0,482	0,335	0,002	0,547	0,138	0,001
120	0,797	0,077	0,004	0,644	0,335	0,003	0,686	0,164	0,001

### 3.8. Kobalto jonų desorbcija iš ceolitų $\text{FeCl}_3$ tirpale

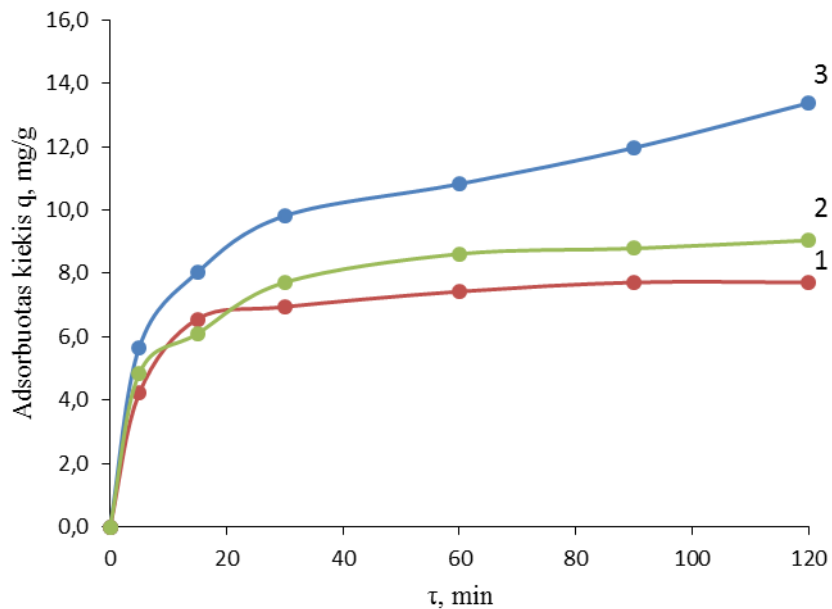
Kobalto jonų desorbcijai iš ceolitų naudojamas tas pats 1 g/l geležies jonų tirpalas, kuris pagamintas iš geležies chlorido ( $\text{FeCl}_3$ ). Desorbcija vykdoma tokiomis pačiomis sąlygomis kaip ir vario jonų, 2.1 paveiksle pateikta aparatūra.

3.12 paveiksle pavaizduota  $\text{Co}^{2+}$  jonų desorbcija iš ceolito geležies chlorido tirpale. Iš pateiktų duomenų matyti, kad geriausiomis desorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas, kuris į tirpalą desorbavo 6,52 mg/g kobalto jonų, prasčiausiomis desorbcinėmis kobalto jonų savybėmis pasižymėjo NaX ir NaA ceolitai, kurie desorbavo atitinkamai 2,77 mg/g ir 0,70 kobalto jonų į tirpalą.



**3.12 pav.** Kobalto jonų desorbcijos iš ceolito geležies chlorido tirpale kinetinės kreivės: 1 – NaA, 2 – NaX, 3 – CaX

3.13 paveiksle pateikta  $Fe^{3+}$  jonų kiekio sumažėjimas tirpale vykdant kobalto jonų desorbciją iš ceolito. Daugiausia  $Fe^{3+}$  jonų adsorbavo NaX ceolitas – 13,38 mg/g, šiek tiek mažiau CaX ceolitas – 9,04 mg/g ir mažiausiai NaA – 7,71 mg/g.



**3.13 pav.** Geležies jonų adsorbcijos, vykdant kobalto jonų desorbciją kinetinės kreivės: 1 – NaA, 2 – CaX, 3 – NaX

Dalis šarminių ( $\text{Na}^+$ ) ar žemės šarminių ( $\text{Ca}^{2+}$ ) metalo katijonų taip pat pakeičiami  $\text{Fe}^{3+}$  jonais, todėl 3.17 lentelėje pateikiama  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekio kitimas ceolituose, vykdant kobalto jonų desorbciją geležies chlorido ( $\text{FeCl}_3$ ) tirpalu. Tiek NaX tiek NaA ceolitas praranda nedidelį kiekį  $\text{Na}^+$  jonų, kuris siekia 0,085 mg/g NaX ceolite ir 0,090 mg/g NaA ceolite. CaX ceolite  $\text{Ca}^{2+}$  jonų desorbcija pati mažiausia ir siekia 0,03 mg/g.

**3.17 lentelė.** Iš ceolitų desorbuoti  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekiai

Laikas, min	$\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ desorbuoti kiekiai iš ceolito, mg/g		
	NaX	NaA	CaX
0	0,000	0,000	0,000
5	0,007	0,010	0,020
15	0,012	0,018	0,024
30	0,019	0,020	0,024
60	0,044	0,047	0,028
90	0,060	0,063	0,031
120	0,085	0,090	0,031

Kaip ir vario jonų desorbcijos iš ceolitų atveju, 3.18 lentelėje pateikiami perskaičiuoti į molinę ekvivalentų koncentraciją ceolitų desorbuoti  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  kiekiai į tirpalą, bei adsorbuotas  $\text{Fe}^{3+}$  jonų kiekis.

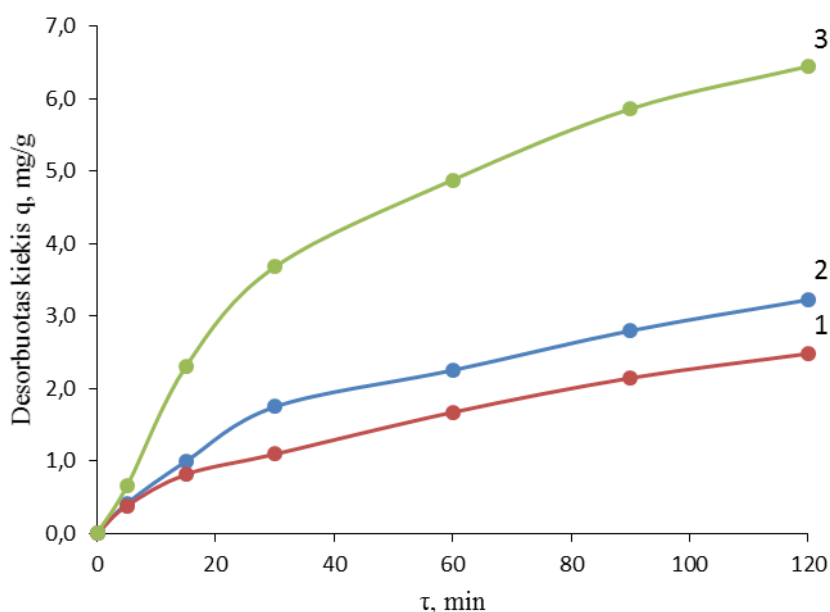
**3.18 lentelė.** Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose

Ceolitas	NaX			NaA			CaX		
	$\text{Fe}^{3+}$ ads, mmolekv/g	$\text{Co}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Na}^+$ des, mmolekv/g	$\text{Fe}^{3+}$ ads, mmolekv/g	$\text{Co}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Na}^+$ des, mmolekv/g	$\text{Fe}^{3+}$ ads, mmolekv/g	$\text{Co}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Ca}^{2+}$ des, mmolekv/g
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,304	0,005	0,000	0,227	0,003	0,000	0,260	0,019	0,001
15	0,432	0,014	0,001	0,353	0,005	0,001	0,328	0,086	0,001
30	0,528	0,031	0,001	0,373	0,009	0,001	0,415	0,124	0,001
60	0,582	0,046	0,002	0,399	0,015	0,002	0,463	0,175	0,001
90	0,643	0,061	0,003	0,415	0,019	0,003	0,472	0,208	0,002
120	0,719	0,094	0,004	0,415	0,024	0,004	0,486	0,221	0,002

Kaip jau įprasta  $\text{Fe}^{3+}$  jonų ceolitai adsorbuoja gerokai didesnę molinį ekvivalentų kiekį (nuo 0,415 iki 0,719 mmolekv/g), o tuo tarpu desorbuoja  $\text{Co}^{2+}$  jonų į tirpalą (nuo 0,024 iki 0,221 mmolekv/g). Geriausiomis kobalto jonų desorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas.  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekiai iš ceolito perėję į tirpalą labai maži.

### 3.9. Cinko jonų desorbicija iš ceolitų $\text{FeCl}_3$ tirpale

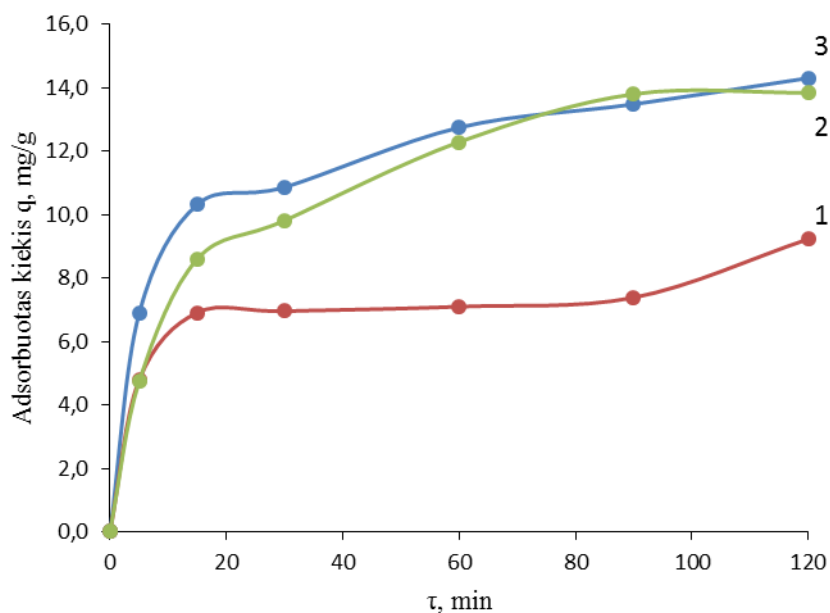
Desorbicija vykdoma tokiomis pačiomis sąlygomis kaip vario ir kobalto jonų. 3.14 paveiksle pavaizduota  $\text{Zn}^{2+}$  jonų desorbicija iš ceolito geležies chlorido tirpale. Iš pateiktų duomenų matyti, kad geriausiomis desorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas, kuris į tirpalą desorbavo 6,45 mg/g cinko jonų, prasčiausiomis desorbcinėmis kobalto jonų savybėmis pasižymėjo NaX ir NaA ceolitai, kurie desorbavo atitinkamai 3,22 mg/g ir 2,48 cinko jonų į tirpalą.



3.14 pav. Cinko jonų desorbicijos iš ceolito geležies chlorido tirpale kinetinės kreivės:

1 – NaA, 2 – NaX, 3 – CaX

3.15 paveiksle pateikta  $\text{Fe}^{3+}$  jonų kiekio sumažėjimas tirpale vykdant cinko jonų desorbiciją iš ceolito. Daugiausia  $\text{Fe}^{3+}$  jonų adsorbavo NaX ceolitas – 14,31 mg/g, šiek tiek mažiau CaX ceolitas – 13,84 mg/g ir mažiausiai NaA – 9,231 mg/g.



**3.15 pav.** Geležies jonų adsorbcijos, vykdant cinko jonų desorbciją kinetinės kreivės: 1 – NaA, 2 – CaX, 3 – NaX

Dalis šarminių ( $\text{Na}^+$ ) ar žemės šarminių ( $\text{Ca}^{2+}$ ) metalo katijonų taip pat pakeičiami  $\text{Fe}^{3+}$  jonais, todėl 3.19 lentelėje pateikiama  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekio kitimas ceolituose, vykdant cinko jonų desorbciją geležies chlorido ( $\text{FeCl}_3$ ) tirpalu. Tiek NaX tiek NaA ceolitas praranda nedidelį kiekį  $\text{Na}^+$  jonų, kuris siekia 0,088 mg/g NaX ceolite ir 0,081 mg/g NaA ceolite. CaX ceolite  $\text{Ca}^{2+}$  jonų desorbcija pati mažiausia ir siekia 0,016 mg/g.

**3.19 lentelė.** Iš ceolitų desorbuoti  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekiai

Laikas, min	$\text{Na}^+$ ir $\text{Ca}^{2+}$ desorbuoti kiekiai iš ceolito, mg/g		
	NaX	NaA	CaX
0	0,000	0,000	0,000
5	0,000	0,002	0,004
15	0,001	0,006	0,008
30	0,025	0,026	0,008
60	0,049	0,051	0,008
90	0,068	0,076	0,012
120	0,088	0,081	0,016

3.20 lentelėje pateikiami perskaičiuoti į molinę ekvivalentų koncentraciją ceolitų desorbuoti  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  kiekiai į tirpalą, bei adsorbuotas  $\text{Fe}^{3+}$  jonų kiekis.



Kaip jau įprasta  $\text{Fe}^{3+}$  jonų ceolitai adsorbuoja gerokai didesnę molinį ekvivalentų kiekį (nuo 0,496 iki 0,769 mmolekv/g), o desorbuoja  $\text{Zn}^{2+}$  jonų į tirpalą (nuo 0,076 iki 0,198 mmolekv/g). Geriausiomis cinko jonų desorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas.  $\text{Na}^+$  ir  $\text{Ca}^{2+}$  jonų kiekiai iš ceolito perėję į tirpalą labai maži.

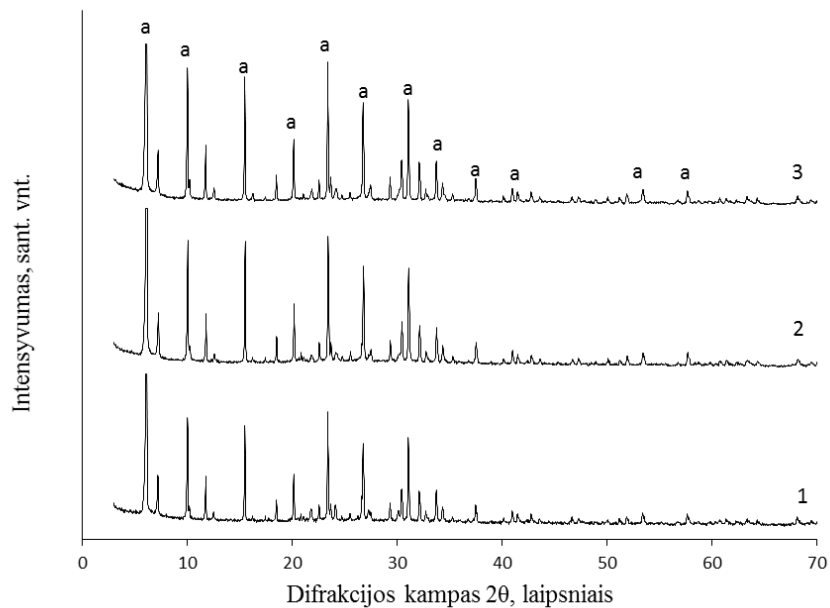
**3.20 lentelė.** Adsorbuotų–desorbuotų jonų kiekiai ceolituose

Ceolitas	NaX			NaA			CaX			
	Laikas, min	$\text{Fe}^{3+}$ ads, mmolekv/g	$\text{Zn}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Na}^+$ des, mmolekv/g	$\text{Fe}^{3+}$ ads, mmolekv/g	$\text{Zn}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Na}^+$ des, mmolekv/g	$\text{Fe}^{3+}$ ads, mmolekv/g	$\text{Zn}^{2+}$ des, mmolekv/g	$\text{Ca}^{2+}$ des, mmolekv/g
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,370	0,013	0,000	0,257	0,012	0,000	0,255	0,020	0,000	0,000
15	0,555	0,031	0,000	0,372	0,025	0,000	0,463	0,071	0,000	0,000
30	0,584	0,054	0,001	0,374	0,034	0,001	0,528	0,113	0,000	0,000
60	0,686	0,069	0,002	0,382	0,051	0,002	0,661	0,150	0,000	0,000
90	0,725	0,086	0,003	0,397	0,066	0,003	0,742	0,180	0,001	0,001
120	0,769	0,099	0,004	0,496	0,076	0,004	0,745	0,198	0,001	0,001

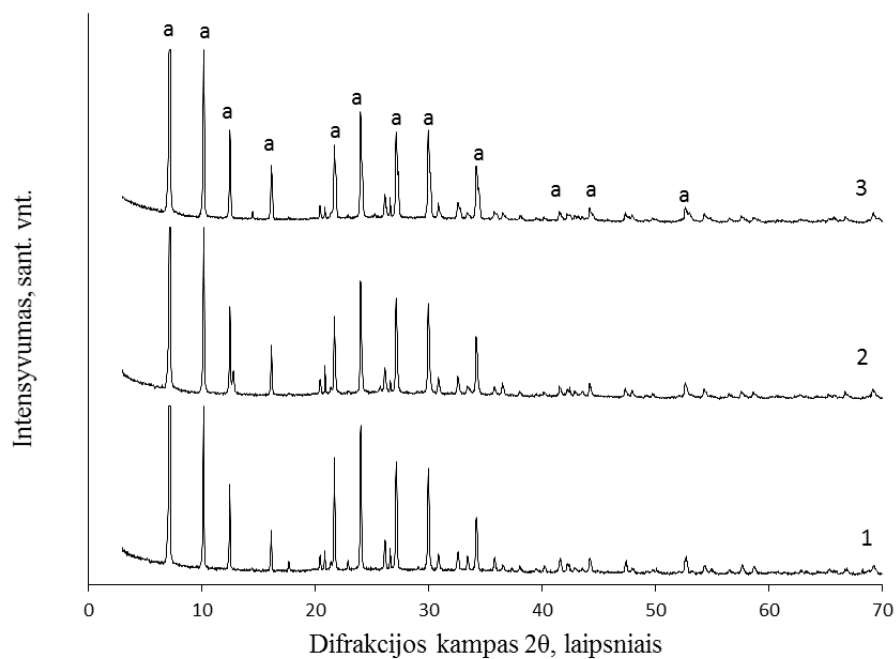
### 3.10 Ceolitų stabilumo tyrimai adsorbcijos–desorbcijos procesuose

Norint ištirti ceolitų (NaX, NaA, CaX) struktūros pokyčius ir galimų naujų junginių susidarymą, ceolitai 2 valandas prisorbuojami  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  tirpalais po to nufiltruojami ir paliekami išdžiūti. Po 24 valandų ceolitai papildomai krosnyje išdžiovinami 100 °C temperatūroje 1 valandą ir rutuliniu malūnu smulkinami 3 minutes. Taip paruošiami 9 mėginiai rentgeno spinduliuotės difrakcinei analizei atlikti (RSDA). Gauti rezultatai pavaizduoti 3.17–3.19 paveiksluose. Atlikus ceolitų RSDA nustatyta, kad NaX ir CaX ceolitus sudaro silikatinių medžiagų grupės mineralas faujazitas, o NaA – Linde A tipo struktūra. NaX ir CaX ceolitai turi tą pačią pagrindinę formulę:  $(\text{Na}_2, \text{Ca})_{3,5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$  skiriasi tik Na ir Ca kiekiai juose. NaA ceolito formulė šiek tiek skiriasi:  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27(\text{H}_2\text{O})$ . Iš RSDA kreivių matyti, kad ceolitų struktūra nei adsorbcijos, nei desorbcijos metu nekinta. Visi mineralai randami gamtoje ir gali būti sintetinami pramoniniu būdu.

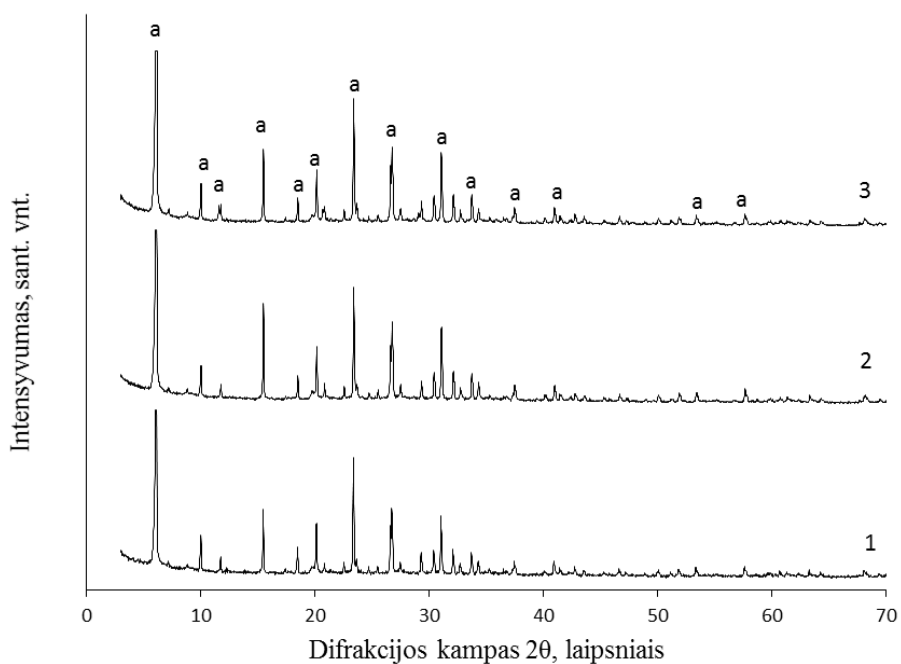
Iš pateiktų paveikslų matyti, visais trim ceolitais naudojant skirtingus tirpalus ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) rentgeno spinduliuotės analizės kreivės beveik identiškos. Dauguma smailių priskiriama atitinkamai NaX, NaA ir CaX ceolitams ir jų intensyvumas beveik nesikeičia. Todėl dar kartą patvirtinama prielaida, kad adsorbcijos metu vyksta tik katijonų mainai tarp ceolitų ir tirpalo, nes jokie nauji junginiai nesusidaro ir RSDA kreivėse neaptinkami. Kadangi naudojami chemiškai švarūs sintetiniai ceolitai ir  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  druskos ir kitų mineralų priemaišų kiekiai labai nedideli ir kreivėse jie neidentifikuojami.



**3.16 pav.** NaX ceolito rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės, kai adsorbcija atliekama su: 1 –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 2 –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{ZnSO}_4$  tirpalu, a – NaX ceolitas



**3.17 pav.** NaA ceolito rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės, kai adsorbicija atliekama su: 1 –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 2 –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{ZnSO}_4$  tirpalu, a – NaA ceolitas



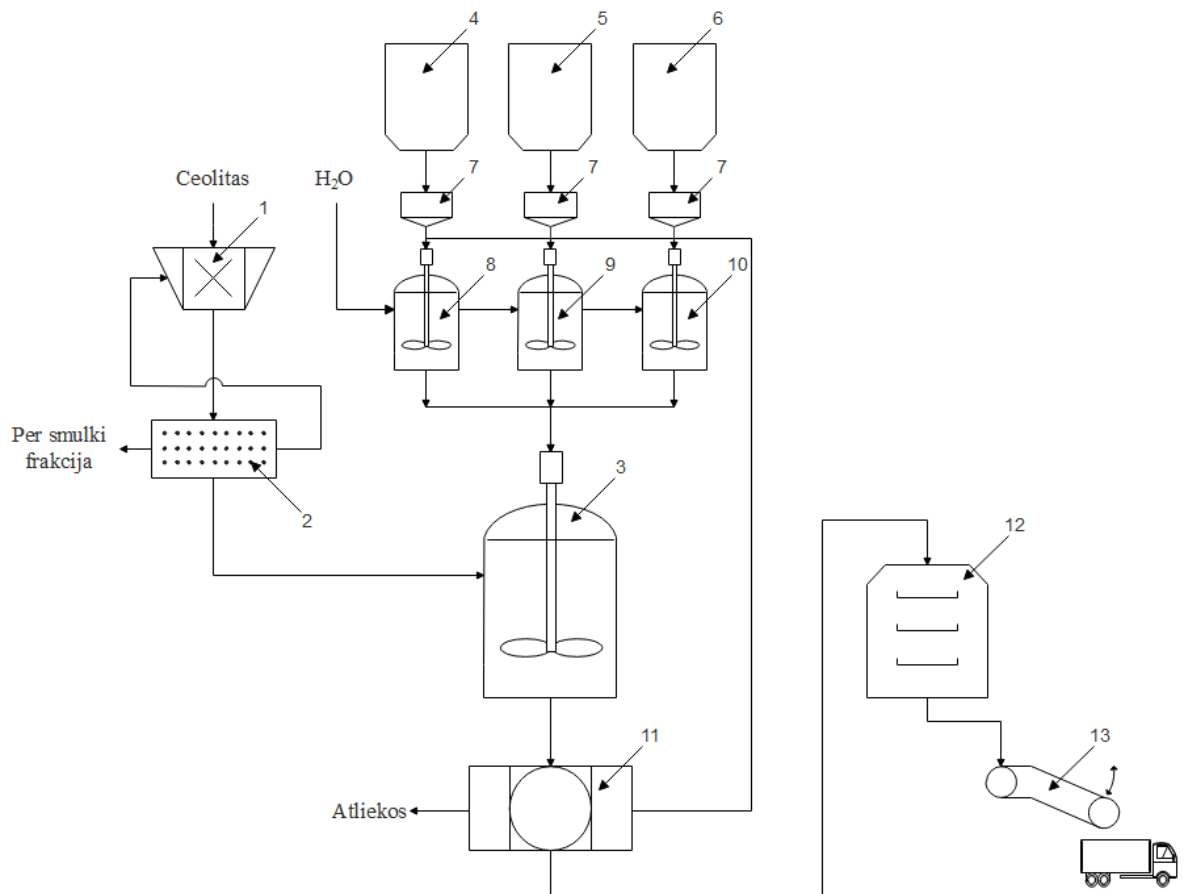
**3.18 pav.** CaX ceolito rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės, kai adsorbicija atliekama su: 1 –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 2 –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{ZnSO}_4$  tirpalu, a – CaX ceolitas

## 4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS

Ištirus mikroelementų ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Zn}^{2+}$ ) adsorbcijos ir desorbcijos procesus ceolituose ( $\text{NaX}$ ,  $\text{NaA}$ ,  $\text{CaX}$ ) ir išanalizavus gautus rezultatus doromos technologinės prielaidos ceolitų prisotinimui mikroelementais.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Zn}^{2+}$  adsorbcinėms ir desorbcinėms savybėms tirti buvo naudojami chemiškai švarūs be pašalinių priemaišų sintetiniai ceolitai. Jie yra gerokai brangesni už gamtinius ceolitus, todėl gaminti lėtai veikiančias mikroelementines trąšas iš sintetinių ceolitų nebūtų tikslinga. 4.1 paveiksle pateikta principinė technologinė schema mikroelementais prisotintoms trąšoms ceolito pagrindu gaminti. Mikroelementų adsorbcija ceolitų paviršiuje yra gana lėtas procesas, todėl geriausia adsorbciją vykdyti periodinio veikimo adsorberyje – sumaišytuve. Pati technologinė schema ir jos veikimo principas yra paprastas, todėl gali būti lengvai pritaikomas jau esančiose ir veikiančiose trąšų gamybos linijose.

*Technologinės schemos veikimo principas.* Jei mikroelementinės trąšos gaminamos iš gamtinio ceolito, iš pradžių žaliava turi būti paruošiama ir smulkintuvu (1) susmulkinama bei tiekiami į sijotuvą (2) norint gauti reikiamo dydžio frakciją. Per stambi ceolito frakcija gražinama pakartotiniam smulkinimui. Dulkės ir ceolito miltai susidarę smulkinimo metu atskiriami ir tolimesniame trąšų gamybos procese nenaudojami, tačiau gali būti panaudojami kitose srityse kaip sorbentai, todėl ceolito atliekų nesusidarytų. Jei naudojamas sintetinis ceolitas, ši stadija gali būti praleidžiama. Ruošiant mikroelementų tirpalus iš atitinkamų talpų (4, 5, 6) dozatoriumi (7) dozuojamas reikiamas kiekis  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  žaliavų atitinkamai į sumaišytuvus (8, 9, 10), kuriuose žaliavos ištirpinamos vandenyje ir gaunamas 10 g/l skaičiuojant pagal elementus vario, kobalto ar cinko druskų tirpalas. Tada paruoštas tirpalas tiekiamas į sumaišytuvą – adsorberį (3), kuriame yra ceolitas. Adsorberyje tirpalas intensyviai maišomas norint pagreitinti mikroelementų adsorbciją ceolito paviršiuje. Po adsorbcijos ceolitas ir tirpalas atskiriamas naudojant vakuumį filtrą (11). Panaudotas tirpalas gali būti gražinamas atitinkamai į  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  tirpalo sumaišytuvus, į kuriuos dozuojamas reikiamas kiekis atitinkamos druskos ir vandens, vėl paruošiant 10 g/l tirpalą. Atliekos proceso metu nesusidaro, tačiau norint supaprastinti gamybą mikroelementų druskų reciklas gali būti netaikomas, o nufiltruotas tirpalas po adsorbcijos gali būti panaudotas skystų mikroelementinių trąšų gamyboje. Nufiltruotas ceolitas prisotintas mikroelementais

tiekiamas į džiovyklą (12), kur pašalinamas drėgmės perteklius. Gautas produktas ataušinamas ir juostiniu transporteriu (13) tiekiamas fasavimui ar sandėliavimui.



**4.1 pav.** Principinė technologinė schema mikroelementais prisotintoms trąšoms ceolito pagrindu gaminti: 1 – smulkintuvas, 2 – sietas, 3 – sumaišytuvas – adsorberis, 4 –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  talpa, 5 –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  talpa, 6 –  $\text{ZnSO}_4$  talpa, 7 – dozatoriai, 8 –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tirpalo sumaišytuvas, 9 –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  tirpalo sumaišytuvas, 10 –  $\text{ZnSO}_4$  tirpalo sumaišytuvas, 11 – vakuuminis filtras, 12 – džiovykla, 13 – juostinis transporteris

Įvertinus gautus rezultatus, skaičiuojamas medžiagų balansas vienam adsorbcijos ciklui, pagal šią technologinę schemą. Skaičiavimai atliekami 1000 kg produkto prisotinto  $\text{Cu}^{2+}$  jonais, naudojamas CaX ceolitas, kadangi šiame darbe jis pasižymi geriausiomis adsorbcinėmis savybėmis. Ceolito ir paruošto  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tirpalo santykis adsorberyje 1:50. Tirpalo koncentracija 10 g/l ( $10 \text{ kg/m}^3$ ) skaičiuojant pagal elementinį varį. Adsorbcija kaip ir tyrimo metu vykdoma 2 valandas. Tada reikalingas  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tirpalo kiekis, pagal santykį 1:50, jei gaminama 1000 kg (1 tona) produkto:

$$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 1000 \cdot 50 = 50000 \text{ kg} = 50 \text{ t} \quad (11)$$

Kadangi ruošiamas 10 g/l (10 kg/m<sup>3</sup>) skaičiuojant pagal elementinį varį tirpalas, apskaičiuojame reikalingą Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> druskos kiekį:

$$m_{Cu(NO_3)_2} = \frac{m_{Cu^{2+}} \cdot M_{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O} \cdot m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}}{M_{Cu^{2+}}} = \frac{10 \cdot 241,6 \cdot 50}{63,546} = 1900,98 \text{ kg} \quad (12)$$

Toliau skaičiuojamas vandens kiekis reikalingas 10 kg/m<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup> tirpalui paruošti:

$$V_{H_2O(Cu)} = m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O} - m_{Cu(NO_3)_2} = 50000 - 1900,98 = 48099,02 \text{ kg} = 8,1 \text{ m}^3 \quad (13)$$

Priimame, kad adsorbcijos metu adsorberyje (3) ceolitas adsorbuoja 60,05 mg/g Cu<sup>2+</sup> jonų (3.2 lentelė), todėl perskaičiuojame kiek adsorbuos Cu<sup>2+</sup> jonų 1000 kg ceolito:

$$m_{Cu^{2+}} = \frac{q_e \cdot m_{ceolito + Cu^{2+}}}{1000} = \frac{60,05 \cdot 1000}{1000} = 60,05 \text{ kg} \quad (14)$$

Reikalingas Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kiekis:

$$m_{Cu(NO_3)_2 \text{ adsor.}} = \frac{m_{Cu^{2+}} \cdot M_{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}}{M_{Cu^{2+}}} = \frac{60,05 \cdot 241,6}{63,546} = 228,30 \text{ kg} \quad (15)$$

Likęs tirpale po adsorbcijos Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kiekis:

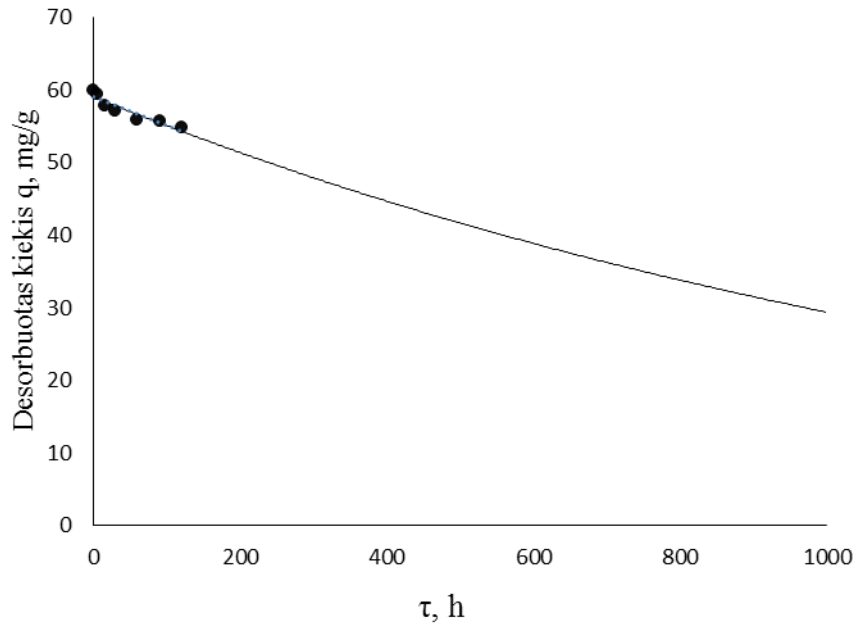
$$\begin{aligned} m_{Cu(NO_3)_2 \text{ likęs}} &= m_{Cu(NO_3)_2} - m_{Cu(NO_3)_2 \text{ adsor.}} = \\ &= 1900,98 - 228,30 = 1672,68 \text{ kg} \end{aligned} \quad (16)$$

Reikiamas ceolito kiekis apskaičiuojamas iš galutinio produkto masės atėmus vario jonų masę:

$$m_{ceolito \text{ CaX}} = m_{ceolito \text{ CaX}(Cu)} - m_{Cu^{2+}} = 1000 - 60,05 = 939,95 \text{ kg} \quad (17)$$

Medžiagų kiekiai reikalingi 1t CaX ceolito prisotinto vario jonais gauti: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O – 1900,98 kg, H<sub>2</sub>O – 48,1 m<sup>3</sup>, CaX ceolito – 939,95 kg. Analogiški skaičiavimai gali būti atliekami ir su Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei ZnSO<sub>4</sub>.

Pagamintas ceolitas, pagal 4.1 paveiksle pateiktą technologinę schema gali būti lengvai įterpiamas į dirvą. 4.2 paveiksle pateikta prognozuojama vario jonų desorbcija į dirvos tirpalą, pasinaudojus vario jonų desorbcijos į FeCl<sub>3</sub> tirpalą duomenimis (3.11 paveikslas). Paveiksle matyti, kad daugiau nei po 1000 h (42 dienų) į dirvos tirpalą desorbuosis tik pusė ceolite esančių vario jonų (30 mg/g), t.y. 30 kg/t perskaičiavus vienos tonos ceolito desorbuotą vario jonų kiekį į dirvą. Vario jonai desorbuosis daugiausia dėl jonų mainų iš ceolito ir dirvos tirpalo. Būtina įvertinti ir tai, kad dirvoje vario jonų desorbcija turėtų vykti geriau, nes be geležies jonų dirvos tirpale yra įvairių katijonų, galinčių dalyvauti jonų mainuose su ceolitu. Be to, dirvožemio tirpalas nuolat juda, desorbcija galės vykti ilgiau ir realiomis sąlygomis iš ceolito desorbuosis žymiai didesnis vario jonų kiekis.



**4.2 pav.** Vario jonų desorbcijos iš CaX ceolito dirvoje prognozės

Darbe tirtos mikroelementų adsorbcijos–desorbcijos savybės ceolitų paviršiuje, tačiau pastaruoju dešimtmečiu Lietuvoje ir įvairiuose pasaulio regionuose vis plačiau kalbama apie ceolitų panaudojimo galimybes gaminant ilgo veikimo lėtai veikiančias trąšas, kurios prisotinamas amonio, kalio ir kitais jonais. Todėl būtų tikslinga gaminti trąšas, kurios praturtintos ne tik mikroelementais, bet ir makro elementais. Tokių pagamintų trąšų naudojimas iš dalies išspręstų daugelį problemų. Mokslininkų atlikti tyrimai rodo, kad naudojant trąšas pagamintas iš ceolitų pastebimi ne tik derliaus priaugiai (10 – 25 %), bet gerėja dirvos imlumas drėgmei, dirva ilgesnį laiką neišdžiūsta, vanduo ir trąšos iš ceolitų atiduodamas palaipsniui, todėl sumažinamas trąšų išsiplovimas iš dirvos, pagerėja dirvos katijonų mainų geba, sumažinama dažno tręšimo būtinybė, mažinama aplinkos tarša trąšomis.

## IŠVADOS

1. Nustatyta, kad geriausiomis mikroelementų ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Zn}^{2+}$ ) adsorbcinėmis savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas, kuris adsorbavo 60,05 mg/g vario, 60,61 mg/g kobalto, 59,13 mg/g cinko jonų. Vykdamas mikroelementų desorbciją iš ceolitų  $\text{KNO}_3$  tirpale geriausiomis desorbcinėmis  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Zn}^{2+}$  jonų savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas, kuris desorbavo į tirpalą 1,46 mg/g vario, 6,63 mg/g kobalto, 3,60 mg/g cinko jonų. Atlikus mikroelementų desorbcijos iš  $\text{FeCl}_3$  tirpalo geriausiomis desorbcinėmis  $\text{Co}^{2+}$  (6,52 mg/g) ir  $\text{Zn}^{2+}$  (6,45 mg/g) jonų savybėmis pasižymėjo CaX ceolitas,  $\text{Cu}^{2+}$  – NaA (10,62 mg/g).
2. Nustatyta, kad vykdamas mikroelementų ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Zn}^{2+}$ ) desorbciją iš ceolitų  $\text{KNO}_3$  ir  $\text{FeCl}_3$  tirpalais,  $\text{K}^+$  ir  $\text{Fe}^{3+}$  jonų ceolitai adsorbuoja gerokai didesnę molinę ekvivalentų kiekį nei desorbuoja  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Zn}^{2+}$  jonų į tirpalą todėl, galima teigti, kad vykdamas ceolitų prisotinimą  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Zn}^{2+}$  jonais, ne visas ceolitų tūris užpildomas  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Zn}^{2+}$  jonais ir juose liko daug laisvų porų, kurios gali adsorbuoti kitus katijonus.
3. Pritaikius pseudo – pirmo laipsnio, pseudo – antro laipsnio, Vermueleno ir Elovichaus kinetinius modelius, nustatyta, kad visuose ceolituose iš pradžių vyksta jonų mainai tarp ceolitų ir tirpalo, vėliau procesą limituojanti stadija tampa dalelių difuzija į vidinius ceolitų kanalus.
4. Atlikus rentgeno spindulių difrakcinę analizę ir identifikavus ceolitų struktūrą pagal literatūroje pateiktus duomenis nustatėme, kad NaX ir CaX ceolitus sudaro silikatinių medžiagų grupės mineralas faujazitas. Abu ceolitai turi tą pačią pagrindinę formulę:  $(\text{Na}_2, \text{Ca})_{3,5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$  skiriasi tik Na ir Ca kiekiai juose. NaA ceolitą sudaro Linde A tipo struktūra, kurios formulė  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27(\text{H}_2\text{O})$ . Iš RSDA kreivių matyti, kad ceolitų struktūra nei adsorbcijos, nei desorbcijos metu nekinta, jokie nauji junginiai nesusidaro, todėl dar kartą patvirtinama prielaida, kad tarp ceolitų ir tirpalo vyksta jonų mainai.
5. Pagal pateiktą technologinę schemą, apskaičiuoti 1t ceolito su vario priedu gauti reikalingi medžiagų kiekiai:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – 1900,98 kg,  $\text{H}_2\text{O}$  – 48,1 m<sup>3</sup>, CaX ceolito – 939,95 kg, bei prognozuojamas vario jonų judėjimas iš ceolito į dirvos tirpalą.



## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- 1) DERUOANE E. G. The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. *Catalysis Reviews*. 2013, 55(4), p. 454-515.
- 2) YANG R. T., *Zeolites and Molecular Sieves*, in *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. 2003, John Wiley & Sons, Inc. p. 157-190.
- 3) B.MATULAITIS, Z.VALANČIUS, G.VAICKELIONIS. Silikatai, aliumosilikatai ir ceolitai. 2011, Kaunas, p. 76.
- 4) Johnson, E. B. G., Arshad, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*. 2014, 97-98, p. 215-221
- 5) WILEY J. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 2002, 28, p. 475-502
- 6) Frederick A. Mumpton. Uses of natural zeolites in agriculture and industry. 1999, USA 96, p. 3463-3470.
- 7) URBUTIS A. Katalizatorių CuO-(CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/nešiklis sintezė, savybės ir taikymas lakiųjų aromatinių junginių šalinimo technologijose: daktaro disertacija. 2014, Kaunas, p. 24.
- 8) ALBERTO C. de Campos Bernardi. Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. 2012, Brazil, p. 16-21.
- 9) UAB "Elega" [Internete, žiūrėta: 2016-04-20]. Prieiga per internetą: <http://www.elega.lt/lt/ceolitas-tai-kalnu-uolienos-mineralas-kristalines-strukturos-aliumosilikatas>.
- 10) MAŠAUSKIENĖ A., MAŠAUSKAS V. Azoto trąšų su klinoptilolitu įtaka mineralinio azoto išplovimui iš armens. *Žemdirbystė-Agriculture*. 2009, 96(4), p. 32-46.
- 11) ZVILNAITĖ J., TRIČYS V. Dirvožemio užterštumo sunkiaisiais metalais tyrimas. 2009, Šiaulių universitetas, p. 160-163.
- 12) YOUNG SIL O., YANG E. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 147(1-2), p. 91-96.
- 13) EDEM E., KARAPINAR N., DONAT R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. 2004, 208(2), p. 309-314.

- 14) ADOMAITIS T., VAIŠVILA Z., MAŽVILA J., GRICKEVIČIENĖ S., EITMINAVIČIUS L. Azoto junginių koncentracija lizimetų vandenyje skirtingai tręštuose smėlingų priemolių dirvožemiuose. 2004, 4(88), p. 21-23.
- 15) LI Z. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003, 61(1-3), p. 181-188.
- 16) BORAI E. H. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 172(1), p. 416-422.
- 17) Natūralus ceolitas [Internete, žiūrėta 2016-04-28]. Prieiga per internetą: <http://www.ceolitas.lt/faktai-apie-ceolita.html>.
- 18) UAB "Elega" [Internete, žiūrėta 2016-04-30]. Prieiga per internetą: <http://www.elega.lt/lt/ceolitas---zeovit-kiauliu-ir-galviju-fermose>
- 19) JANUŠKEVIČIUS A. Ceolitai gyvūnų racionuose [Internete, žiūrėta 2016-04-21]. Prieiga per internetą: <http://manoukis.lt/mano-ukis-zurnalas/gyvulininkyste/2927-ceolitai-gyvunu-racionuose>.
- 20) FLECHER A., YAPARK Y., THOMAS M. Adsorption and desorption kinetics for hydrophilic and hydrophobic vapors on activated carbon. *Carbon*. 2006, 44(5), p. 989-1004.
- 21) JASKŪNAS A., KITRYS S. Sluoksninio adsorbento-katalizatoriaus CuO/NaX technologiniai rodikliai šalinant 1-butilacetato garus. *Cheminė technologija*. 2011, 1-2(57), p. 12-16.
- 22) TANCHUK B., JAMES A., SABEREH R., KUZNICKI S. Adsorptive drying of CO<sub>2</sub> using low grade heat and humid, ambient air. *Separation and Purification Technology*. 2013, 120, p. 354-361.
- 23) KHANAL A., PRATIMA P. Evaluation of Zeolite Beads Technology for Drying Vegetable Seeds to low Moisture Content prior to Long-term Storage in Nepal. *International Journal of Research*. 2014, 1(8), p. 140-149.
- 24) CURKOVIC L., FILIPAN T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*. 1997, 31(6), p. 1379-1382.
- 25) ERDEM E., KARAPINAR N., DONAT R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. 2004, 208(2), p. 309-314.
- 26) LIESIENĖ J., BUIKA G. Skysčių ir dujų chromatografija. *Mokomoji knyga*. 2012
- 27) RALPH Y. Adsorbents: fundamentals and applications. 2013, University of Michigan, p. 157-183.

- 28) WESTFALL D., PETERSON A., MORTVEDT J. Efficient and environmentally safe use of micronutrients in agriculture. *The 8th International Symposium on Soil and Plant Analysis: Part One* 2007, 36(1-3), p. 169-182.
- 29) Mikroelementai – siekiantiems rekordinio derliaus [Internete, žiūrėta: 2016-05-02]. Prieiga per internetą:  
<http://www.agroakademija.lt/augalininkyste/technologijos/?SID=1497>
- 30) GUPTA C., LIANG S., WU K. Micronutrients in Soils, Crops, and Livestock. *Earth Science Frontiers* 2008, 15(5), p. 110-125.
- 31) PALECKIENĖ R., SVIKLAS A.M. Trašų agrochemija. *Metodinė priemonė* 2012, p. 94-97.
- 32) Dirvožemio tyrimų aptarimas [Internete, žiūrėta: 2016-05-02]. Prieiga per internetą:  
[http://www.vitera.lt/site/assets/files/1178/dirvozemio\\_tyrimu\\_aptarimas.pdf](http://www.vitera.lt/site/assets/files/1178/dirvozemio_tyrimu_aptarimas.pdf)
- 33) CHOLLET J., GUY J., MAGNOUX P. Use of zeolites in supplying micronutrients. *Springer Science & Business Media*. 2012, p. 300.
- 34) ROMAŠKEVIČ T. Sorbentų chemija. *Metodinė priemonė* 2012.
- 35) KNAEBEL K. Adsorbent selection. 2011 p. 1-7.
- 36) LESKAUSKAS B., BALANDIS A., ŠINKŪNAS S., VAICKELIONIS G., VALANČIUS Z. Chemijos inžinerija. 2007. p. 371-394.
- 37) JASKŪNAS A., SUBAČIUS B., ŠLINKŠIENĖ R. Adsorption of potassium ions natural zeolite: kinetic and equilibrium studies. 2015, 26(2), p. 69-78.

## CV

Tomas Kartavičius

Gimė 1991 m. rugpjūčio 3 d. Vilkaviškyje

1998 – 2010 m. mokėsi Vištyčio Petro Kriaučiūno vidurinėje mokykloje

2010 – 2014 m. Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas, bakalauro studijos

2014–2016 m. Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas, magistro studijos