

ПИРОЕЛЕКТРИЧЕН МАТЕРИАЛ ЗА ЧУВСТВИТЕЛЕН ЕЛЕМЕНТ НА ГАЗАНАЛИЗАТОР

Славейко Цветков

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски",
София, BG-1700, България

Калинка Величкова

Минно-геоложки университет
"Св. Иван Рилски",
София, BG-1700, България
E-mail: kalinka@mgu.bg

РЕЗЮМЕ

Използването на високо ефективни пироелектрични материали като чувствителни елементи на катарометри в газови хроматографи ни позволява да се намалят границите на детектиране на газа до 10^{-5} – 10^{-6} об.%. Изследвани са пироелектричните и диелектричните свойства на сегнетокерамични образци, изработени от чист калциево-оловен титанат, а също и на модифицирани с никел и манган. Резултатите показват че повечето от параметрите са повлияни и от количеството на калция в началния материал, и от естеството и количеството на модифициращия агент. Синтезираните пиезоелектрични материали на основата на чистия калциево-оловен титанат осигуряват подобрени физически параметри и стабилизирани оптимални характеристики на чувствителните елементи за газови анализатори

УВОД

През 60-те години на XX век започва усилена работа по търсене на възможности и начини за увеличаване на чувствителността на газовите хроматографи. Усилията са насочени главно в две направления: разработване на експресен метод за хроматография ([Leithe, 1980] и внедряване на нови перспективни пироелектрични материали в качеството на чувствителни елементи (Новик, 1979). Тъй като сигналът на пироелектричния катарометър е пропорционален на скоростта на изменение на концентрацията на отложеното вещество, става възможно разработването на експресни методи за анализиране на металургични, сондажни и други газове в съчетание със степенната хроматография (Гугля и др., 1973; Гугля и др., 1984). Използването на високо-ефективни пироелектрични материали в чувствителните елементи на катарометъра позволява определяне на много ниски концентрации на веществото в сместа. В някои случаи те достигат порядъка 10^{-5} – 10^{-6} vol.%. Ето защо изборът и синтезирането на подходящ материал е съществен етап при създаването на преобразувателите, определящ техните качества.

Пироелектричеството е явление, наблюдавано за група пиезоелектрични кристали с ниска пространствена симетрия (пироелектрици), Изразява се във възникване на спонтанна поляризация в диелектричните кристали в отсъствие на външно електрично поле. При изменение на температурата се изменя и големината на спонтанната поляризация. За разлика от сегнетоелектриците, знакът на поляризацията при пироелектриците не се променя при прилагане на електрично поле.

Обикновено поляризационните заряди са компенсирани поради залавяне на електрично заредени пращинки и йони

от въздуха, а също и в резултат на собствената електрична проводимост на пироелектрика.

При равномерно нагряване или охлаждане на пироелектричните кристали, обаче, се наблюдава изменение на плътността на пироелектричния заряд, съответно поляризоваността P_s на пироелектрика. Между изменението на температурата ΔT и изменението на поляризоваността ΔP_s съществува право-пропорционална зависимост.

В зависимост от предназначението на преобразователния елемент изискванията към материалите са насочени или към комплекса физични свойства, с които да се постигнат максимални експлоатационни характеристики, или към подобряване на техните конструктивни и технологични възможности. Запазването и възпроизвеждането на свойствата на пироелектричния преобразувател при условията на работа (удари, сътресения, радиоактивно облъчване, климатични фактори и др.) зависят до голяма степен от свойствата на избрания материал.

От съществуващите три групи пироелектрични материали (монокристални, поликристални и органични полимери) с най-добри възможности се очертават поликристалните пироелектрици. Те дават възможност за гъвкаво управление на свойствата им, сто процентно използване на материала, ниска себестойност (6-8 пъти по-ниска от тази на монокристалите), голяма специфична повърхност (до няколко хиляди cm^2/g), допускат широко вариране на свойствата чрез изменение в химичния състав и режима на поляризация и други. По тези причини разглежданите тука изследвания бяха ограничени само

върху пироелектрични керамични поликристални материали.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Изучени са пироелектричните и диелектричните свойства на сегнетокерамичен материал от чист калциево-оловен титанат, а така също и на образци на тази основа с добавки на никел и манган в определено постоянно количество. Изходният основен материал, който има следния стехиометричен състав, изразен в at.%, $(Pb_{0.75}Ca_{0.25})[(Co_{0.5}W_{0.5})_{0.04}Ti_{0.06}]O_3$, показва най-висока пироактивност, най-ниска диелектрична проникваемост и най-висока термоустойчивост в сравнение с други съотношения на атомите на изграждащите го елементи.

За синтезиране на този материал е използван оловен титанат ($PbTiO_3$), в състава на който част от оловните атоми са заместени с калциеви с оглед укрепване на структурата. Изследвани са проби, в които количеството на калция е между 23 и 27 at.%, т. е. основното вещество добива общата формула $(Pb_{1-x}Ca_x)[(Co_{0.5}W_{0.5})_{0.04}Ti_{0.06}]O_3$, където $x = 0.23, 0.24, 0.25, 0.26, 0.27$. Образците са получени използвайки стандартна методика: хидравлично смилане на суровината в топкова мелница, термичен двучасов синтез при 900 °С, второ смилане на продукта до специфична повърхност $\varphi \geq 4000 \text{ cm}^2/\text{g}$, двукратно пластифициране с 10% разтвор на поливинилов алкохол, пресоване под формата на дискове с диаметър 20 mm и дебелина 2 mm и двучасовото им изпичане при температура в интервала 1170 - 1210 °С със скорост на

достигане на зададената температура 200 °С/h. Съставът на всеки образец е изготвен в три варианта – основен (без модификатор), с модифициращ агент NiO в количество 1 mol.% и с модификаторна добавка 1 mol.% MnO_2 . След изстиване на дисковете дебелината им се намалява до 1 mm. Повърхността им се намазва със сребро-съдържаща паста, изпича се при 950 °С и по този начин се получава тънък слой сребърно покритие. Поляризацията на образците е извършена в силиконово масло при температура приблизително 100 °С и интензитет на полето 6 kV/mm в продължение на 1.5 h. Изчаква се още едно денонощие (24 h), след което се започва измерване на следните диелектрични параметри:

Относителна диелектрична проникваемост ϵ_{33}^T , диелектрични загуби $tg \delta$, резонансна честота по диаметър f_r , антирезонансна честота по диаметър f_a , резонансно съпротивление R_r , резонансна честота по дебелина f'_r и антирезонансна честота по дебелина f'_a . Пробите са означени по следния начин: първото число показва количеството на калция в at.%, а цифрата след тирето – модификацията на образца: с никел “1”, манган “2” и “0” за немодифицираните образци. (Например 25-1 показва, че образецът съдържа 25 at.% калций и е модифициран с NiO)

ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

След извършване на двучасовото термично синтезиране при 900 °С са определени загубите на маса. Резултатите показват, че те не са големи и са в границите на 2%.

Таблица 1. Влияние на калция, никела и мангана от структурата върху стойностите на относителната диелектрична проникваемост и диелектричните загуби на пироелектрика. Означението на образците е следното: първото число показва съдържанието на калция в образца, модификацията на образците е означена с цифра след тирето: “0” за чистия образец, “1” за образци с никелов и “2” за образци с манганов модификатори. $(\epsilon_{33}^T)_0$ и ϵ_{33}^T са относителните диелектрични проникваемости на материала съответно преди и след поляризацията, а $tg \delta_0$ и $tg \delta$ - диелектричните загуби на материала преди и след поляризацията съответно.

Образец	Температура на изпичане [°C]	Относителна диелектрична проникваемост		Диелектрични загуби	
		Преди поляризацията, $(\epsilon_{33}^T)_0$, $\times 10^{14}$	След поляризацията $(\epsilon_{33}^T)/(\epsilon_{33}^T)_0$	Преди поляризацията $tg \delta_0$	След поляризацията $tg \delta$
24-0	1210	208	163	4.71	3.35
25-0	“	232	201	8.06	2.89
26-0	“	221	194	8.27	2.69
27-0	“	195	152	4.62	2.60
23-1	1170	196	166	6.45	6.08
24-1	“	225	208	6.14	6.18
25-1	“	227	216	4.27	6.10
26-1	“	225	214	5.30	7.93
27-1	“	235	225	4.75	7.23
23-2	1200	186	179	2.46	1.98
24-2	“	192	182	2.35	1.75
25-2	“	185	181	1.85	1.59
26-2	“	194	185	2.42	1.79
27-2	“	191	186	2.11	1.71

В таблица 1 са показани резултатите за относителната диелектрична проницаемост на дисковите образци преди поляризацията, изменението ѝ след поляризацията, отнесено към първоначалната ѝ стойност и диелектричните загуби преди ($\text{tg} \delta_0$) и след ($\text{tg} \delta$) поляризацията.

Повишаването на ϵ_{33}^T до и над 200 (за чисти кристали от PbTiO_3 , например, ϵ_{33}^T е 78-80) вероятно се дължи, от една страна на различното количество на калция в пробите, а от друга – на естеството на модифициращия агент. След заместването на оловните атоми в кристалната решетка с калциеви в основния материал се наблюдава понижението на тетрагоналното изкривяване, което се характеризира с намаляване на температурата на Кюри. Когато отношението на PbTiO_3 към CaTiO_3 е 1:1, то $T_k=80$ °C, а ϵ_{33}^T се увеличава до 800. Тъй като основна задача на изследването е да се получи материал с висока чувствителност (т.е. ниска проницаемост) и високи

пиезосвойства, внедряването на калциевите атоми е ограничено до 27 at.%. Представените в таблицата резултати за избрания обхват на калциевото съдържание показват изменение на диелектричната проницаемост ϵ_{33}^T в интервала 5 – 25 % за всеки атомен процент калций в зависимост от естеството на модифициращия агент. При образците с никелова добавка се забелязва слабо повишаване на ϵ_{33}^T , а при тези, с добавка на манган, ϵ_{33}^T намалява и се стабилизира. Диелектричните загуби на пробите с манганов модификатор намаляват след поляризацията и почти не зависят от количеството на калция, докато при тези с никелов – те нарастват с повишаване на калциевото съдържание в материала.

В таблица 2 са показани отношението $\epsilon_{33}^T / (\epsilon_{33}^T)_0$ в различните температурни интервали и стойностите на температурния коефициент на относителната диелектрична проницаемост $\text{TK} \epsilon_{33}^T$.

Таблица 2. Влияние на температурата върху големината на отклонението на относителната диелектрична проницаемост и температурния коефициент на относителната диелектрична проницаемост при различни модифициращи добавки.

Образец	Температура на изпичане [°C]	Изменение на относителната диелектрична проницаемост $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, %			Температурен коефициент на относителната диелектрична проницаемост, $\text{TK} \epsilon_{33}^T \cdot 10^{-3}$, [K ⁻¹]		
		-25÷15 °C	15÷70 °C	-25÷70 °C	-25÷15 °C	15÷70 °C	-25÷70 °C
23-1	1210	9.48	5.07	14.55	2.37	0.90	1.53
24-1	1210	15.50	9.46	24.96	3.88	1.72	2.63
26-1	1170	13.45	13.89	27.34	3.36	2.52	2.88
27-1	1190	14.09	12.76	26.85	3.52	2.32	2.83
25-2	1200	8.28	19.26	27.54	2.07	3.50	2.90
27-2	1200	8.48	21.56	30.04	2.12	3.92	3.16

В материала, модифициран с никел, се забелязва дестабилизиране на отношението $\epsilon_{33}^T / (\epsilon_{33}^T)_0$ при изменение на калциевото съдържание. Това, според нас, произтича от понижаването на температурата на Кюри с увеличаване съдържанието на калция. При немодифи-

цираните (непоказани в таблицата) и при модифицираните с манган проби се забелязва стабилизиране на това отношение. Температурният коефициент на диелектричната проникваемост, различен за трите варианта на пробите, е сравнително по-стабилен.

Таблица 3. Влияние на температурата върху големината и посоката на отклонение на резонансната честота и температурния коефициент на честотата при проби с манганов модификатор.

Образец	Отклонение на резонансната честота, f_r %			Температурен коефициент на резонансната честота, TKf_r , $\times 10^{-6}$, $[K^{-1}]$		
	-25 ÷ 15 °C	15 ÷ 70 °C	-25 ÷ 70 °C	-25 ÷ 15 °C	15 ÷ 70 °C	-25 ÷ 70 °C
25-2	0.425	0.159	0.159	1.062	0.404	0.631
27-2	-0.492	-0.768	-1.250	-1.231	-1.402	-1.316

В таблица 3 са показани данни за температурния коефициент на радиалните трептения за два от модифицираните с манган образци. Аналогични стойности се наблюдават и за модифицираните с никел проби. С повишаване на температурата стойностите f_r намаляват за пробите с по-високо съдържание на калций. За даден температурен интервал, когато съдържанието на калция е до 25 at.% резонансната честота f_r се отмества към по-големите стойности, а при съдържание 27 at.% - към по-малките.

Таблица 4. Влияние на електромеханичните въздействия върху радиалните, K_r , и дебелинните, K_t , трептения

Образец	Температура на изпичане	K_r	K_t	K_t/K_r
23-0	1210	0.270	0.485	1.80
24-0	"	0.137	0.450	3.28
25-0	"	0.096	0.450	4.62
26-0	"	0.096	0.438	4.56
27-0	"	0.110	0.483	4.39
23-1	1170	0.094	0.522	5.55
24-1	"	0.153	0.502	3.28
25-1	"	0.176	0.498	2.83
26-1	"	0.116	0.483	4.16
27-1	"	0.136	0.462	3.40
23-2	1200	0.142	0.352	2.48
24-2	"	0.125	0.428	3.42
25-2	"	0.125	0.442	3.54
26-2	"	0.129	0.434	3.36
27-2	"	0.197	0.466	4.31

Резултатите за коефициента на електромеханична връзка при радиални K_r и дебелинни K_t трептения за

избраната температура на изпичане са посочени в таблица 4.

Природата на модифициращата добавка, както и количеството на калциевите атоми в решетката, влияят върху анизотропността на материала. Добавянето на NiO и MnO₂ към основното вещество предизвиква качествено различни свойства на керамиката. Предполага се, че, когато никеловите атоми изместят титановите от кристалната решетка, в нея се получават оловни ваканции, които водят до повишаване на диелектричната проникваемост и диелектричните загуби (виж таблица 1), и на коефициента на електромеханична връзка (виж таблица 4). Влиянието на мангановата добавка все още не е напълно изяснено, поради промяна на валентността на мангана при условията на технологичните операции.

За модифицираните материали най-общо може да се каже, че притежават по-ниска диелектрична проникваемост, малки диелектрични загуби и незначителни изменения на K_r и K_t . Би могло да се очаква по-добро понижение на стойностите K_r и повишаване на K_t , ако се подобрят и усъвършенства технологията за получаване на материала и при промяна на естеството на модификатора и неговото количество. Добавката Pb(Co_{0.5}W_{0.5})O₃, компенсираща валентността на Mn, която не е сегнетоелектрик, по-всяка вероятност създава допълнителни оловни ваканции и по този начин се постига стабилизиране на структурата. Във всички изследвани образци тя е в постоянно количество.

В таблица 5 са изложени сравнителните характеристики на синтезираните от нас пиезокерамични материали и на такива, произведени в Япония. Вижда се, че по изложените показатели синтезираните от нас образци се доближават до Японските материали, което е указание за евентуалното им бъдещо приложение като чувствителни елементи в катарометрията. Предмет на следващи изследвания е изучаването на пиезокерамичните материали в качеството им на детектори за някои неорганични газови компоненти.

Таблица 5. Сравнителни характеристики между Български и Японски пиезоелектрични материали

Параметър	Български			Японски		
				Тошиба		Хитачи
	23-1	25-2	27-2	C-10	C-12	PC-11
ϵ_{33}^T	166	181	186	250	180	170
$\text{tg } \delta$	6.08	1.59	1.71	-	-	1.00
K_r	0.094	0.125	0.197	0.14	0.06	0.05
K_t	0.522	0.422	0.466	0.45	0.47	0.5
N_t , Hzm	1874	2470	2022	2454	2358	2150
$d_{33} \cdot 10^{-12}$, C/N	80	90	95	61.6	55.6	52.8
$g_{33} \cdot 10^{-3}$, Ym/N	54.40	56.18	57.70	27.11	34.62	35.13
σ , N/m ²	0.219	0.220	0.220	-	-	0.220
	325	308	309	360	340	355

$T_k, ^\circ\text{C}$						
-----------------------	--	--	--	--	--	--

ИЗВОДИ

1. Синтезирани са и са изследвани диелектрични и пироелектрични показатели на три вида проби от сегнетоелектричен материал на базата на оловно-калциев титанат с никелов и манганов модификатор;
2. Показано е, че в много от случаите стойностите на изследваните параметри зависят както от количеството на калция в основния материал, така и от количеството и естеството на модифициращата добавка;
3. Установено е, че диелектричните загуби са функция от природата на модифициращия атом. При добавка от никел те са незначителни, а при добавка от манган – зависят от калциевото съдържание в структурата на основното вещество.
4. Получените пиезоелектрични материали показват, че е възможно да се постигне подобряване и стабили-

зиране на специфичните за тези вещества физични параметри и се установяват оптимални характеристики на чувствителните елементи на хроматографния катарометър.

ЛИТЕРАТУРА

- Гугля В. Г., Жуховицкий А. А. и др., "Способ детектирования неорганических веществ в газовой хроматографии", Авт. Свид. N405609, N44, 1973;
- Гугля В. Г., Мягков Е. А., Шепелев В. Е., "Хроматографический анализ металлургических газов с использованием пирокаатарометра" - Заводская лаборатория, N6, 1984.
- Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Фельдман Н. Б., "Пироэлектрические преобразователи", Москва, 1979;
- Leithe W., "Die Analyse der Luft und Ihre Verunreinigungen in der freien Atmosphäre und am Arbeitsplatz", Leningrad, Chimie, 1980;

Препоръчана за публикуване от
катедра "Химия", МТФ

ON THE POSSIBILITY OF PHOSPHATES REMOVAL FROM WASTE WATERS AND OBTAINING OF MIXED FERTILIZERS WITH NATURAL ZEOLITES

**Slaveyko
Tzvetkov**

University of
Mining and
Geology, Sofia
1700, Bulgaria
E-mail:
margarita@mgu
.bg

Margarita Stoytcheva

University of Mining and Geology,
Sofia 1700, Bulgaria
E-mail: margarita@mgu.bg

ABSTRACT

The possibility of utilization of phosphates' saturated zeolites as raw materials for the obtaining of mixed phosphorous fertilizers has been substantiated. Taking into consideration that the regeneration of the sorbing agent is economically baseless, the proposed alternative solution presents an interest.

It has been demonstrated that the adsorbed in the structure of the zeolite phosphate ions are in the form of P_2O_5 , able to be assimilated. The cation less and modified forms of the different clinoptilolites' samples preserve their structure and adsorption capacity. The quantities of the total P_2O_5 and of the citrate's soluble P_2O_5 in the calcium and potassium modified forms are more important than in the natural zeolites. In spite of the lower content of able to be assimilated phosphorous in the potassium form in comparison with the calcium modified, the first one is recommended as a raw material for obtaining mixed phosphorous fertilizers, due to the introduction in the ground of the essential for the plants potassium.

INTRODUCTION

The widespread natural zeolites, including in our country, find a polyvalent application in several areas of the industry and the agriculture. Today predominates their use as catalysts or catalysts' matrix in petrochemical industry and oil refining processing, as adsorbing agents in order to solve ecological problems, as nutritional additives to insure useful and essential microelements for the breeding and the plant-growing.

Their unique adsorption's and molecularly sieve's properties initiated the studies on the natural clinoptilolites, beginning from the 60th years of the XX century, in order to remove phosphate ions from waste and washing waters from phosphates' productions. The economically baseless regeneration of phosphates' saturated adsorbing agents represents a prerequisite for the search of an alternative solution for their posterior utilization. It is known that the mechanic mixture of clinoptilolite and super phosphate (Lian, et al., 1978) ensures the more complete phosphorous assimilation by the plants and the possibility of supplementary ground's enrichment with useful microelements, as well as the amelioration of its structure.

For this purpose, the synthesis of phosphorous containing zeolites has been tested, by substitution of Al from the network

with phosphorous, applying a controlled copolymerization and coprecipitation in homogeneous phase. However, the characteristics of the obtained products are their reduced thermic stability and adsorption capacity, that sometimes reach 50 % of that of the non-containing phosphorous zeolites (Flanigen, et al., 1971).

That why the investigations on the phosphates' removal by adsorption with natural zeolites and the use of the enriched sorbing agents as a raw material for the obtaining of mixed mineral fertilizers represent an interest.

Currently phosphates' removal is carried out by neutralization with lime or by intermediary flocculation with polyelectrolytes ($0,20 - 0,25 \text{ mg/cm}^3$) with $\text{pH} \approx 11$. The degree of extraction reaches 90 %.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In order to study the sorption's mechanism of the phosphate ions on clinoptilolite, comparative researches on the sorption capacity of samples coming from some bulgarian deposits and one from Georgia, whose chemical composition is presented in table 1, have been accomplished.

Table 1. Chemical composition of the tested clinoptilolites' samples

Admixtures of β -quartz, β -tridymite, orthoclase, albite, anorthite, biotite, chrysotile (in the green clinoptilolite BG-green) have been established.

The preliminary researches concern studies on the influence of particle dimensions on the adsorption capacity of the samples. The experiments have been carried out using three samples of each type with particles' dimensions in the interval respectively 0.2 – 0.5 mm, 0.8 – 1.0 mm, 1.2 – 1.5 mm. The effect of the granulation composition of the clinoptilolite on the adsorption is presented in fig. 1. The obtained results allow to admit that the following tests have to continue by using samples with particles' dimensions 0.2 – 0.5 mm.

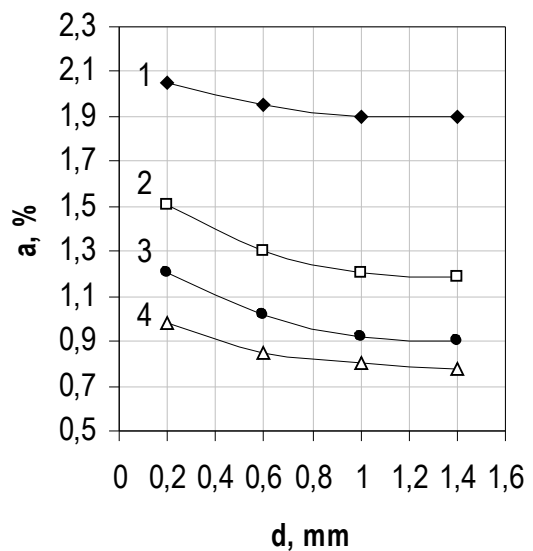


Figure 1. Influence of the clinoptilolite particles' dimensions on the sorption capacity, %:

1. BG-green; 2) BG-pink; 3) BG-white; 4) Dzegvi.

In fig. 2 are presented the adsorption isotherms obtained at ambient temperature and with particles' dimensions of clinoptilolite 0.2 – 0.5 mm. A direct relationship between the adsorption capacity and the stability towards acids has been

observed, as well as of the purity of the mineral. The important quantity of limestone in the zeolite from Dsegvi - Georgia explains its higher capacity against P_2O_5 , that will be mentioned again below.

It is known that an important characteristic of the phosphorous fertilizers represents the quantity of the able to be assimilated P_2O_5 , i.e. phosphorous soluble in water and in citrates.

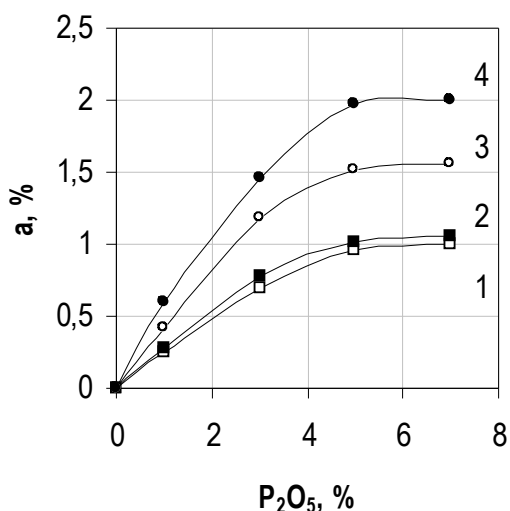


Figure 2. Adsorption isotherms of P_2O_5 at $20^\circ C$ on clinoptilolite with particles' dimensions 0.2 – 0.5 mm:
1) BG-green; 2) BG-pink; 3) BG-white; 4) Dzegvi.

It is interesting to test under what form is the adsorbed phosphate. For this purpose an experiment has been accomplished, during which samples of clinoptilolite with similar particles' dimensions have been saturated with an aqueous solution of P_2O_5 with a concentration of 3%. Then the samples have been treated respectively with Petermann reagent (ammoniac solution of ammonium citrate), with distilled water and with HCl 20 %. The quantities of the different forms of phosphates in the filtrate have been established, as shown in table 2.

Table 2. Solubility of the adsorbed by the clinoptilolite phosphorous

The obtained results allow concluding the following:

- As much the silicate module is great, i.e. as much the quantity of aluminum in the structure is small, as much the adsorption capacity of the clinoptilolite expressed via P_2O_5 is low and as much is the relative content of its soluble in water form.
- The soluble in citrates phosphorous that, as it is known, is a phosphate of alkaline earth elements and especially of the calcium is the best to the plants form of P_2O_5 , able to be assimilated. Its constant quantity in all samples with the exception of that from Dsegvi, in which it is approximately 1.5 times greater represents again a proof for the higher quantity of limestone in this sample, who's chemical and R \ddot{o} -structural analysis confirm that the $CaCO_3$ content reaches 40 %.

- In order to increase the sorption activity of the clinoptilolite's natural tuff, expressed via P_2O_5 and taking into consideration data in table 2, experiments using aluminum less and modified samples have been carried out. For this purpose, the zeolite BG-green has been treated with HCl 4 mol/L at $25^\circ C$ by applying a standard methodology [3] and a cation exchange has been accomplished, transforming it in a hydrogenated form. The partial Al substitution in this case increases the silicate module and leads to a supplementary widening of the structural pores. This insures a higher adsorption capacity. Parts of the obtained dehydrogenated form are transformed in calcium and potassium forms by treatment with $CaCl_2$ 1 mol/L and with KCl 1 mol/L respectively. This kind of modification is chosen in order to increase the quantity of the citrates' soluble

phosphorous and to ameliorate the nutritional properties of the mixed fertilizer by the addition of a third important for the plants element, the potassium. Aside this, it is known, that when in the structure of the zeolite are introduced cations with greater dimensions than those in the natural zeolites, its thermic

stability and elements' arrangement in its structure are ameliorated. Thermodynamic and R \ddot{o} -structural studies show that the skeleton is conserved, while the results of the chemical analysis are given in table 3.

Table 3. Chemical composition of the modified clinoptilolites' samples

The obtained modified and cations less forms have been saturated with P₂O₅ in static conditions and at ambient temperature. Each of the samples, in quantity of 1.0 g, has been treated during 1.5 – 2 hours with H₃PO₄, containing 4 % of P₂O₅. It has been established after analysis, that the calcium form contains 4.76 % of total P₂O₅ and 0.15 % of citrate soluble P₂O₅, while in the potassium form these values are 4.07 % of total P₂O₅ and 0.13 % of citrate soluble P₂O₅, what is approximately 50 % more than of P₂O₅ forms in the natural clinoptilolite.

In spite of the lower adsorption capacity of the potassium form, it is recommended as a raw material for obtaining mineral

mixed fertilizers, because of the introduction of the third essential for the plants' grow element, the potassium.

REFERENCES

- Flanigen, E. M., Grosse, R. M., 1971. Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., Vol. 101, Am. Chem. Soc., Waschington D. C.
- Lian, P. M., Gorokhov, V. K., Issaeva, E. N., Bikov V. T., 1978. USSR Patent № 611898.
- Tzevkov, S. Ch., 1981. Thesis work, Moscow.

*Recommended for publication by Department of
Chemistry, Faculty of Mining Technology*