

Kalio jonų adsorbicija gamtiniu ceolitu iš KNO_3 tirpalų

B. Subačius, R. Šlinkšienė

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas rasantli@ktu.lt

Gauta 2010 m. gegužės 3 d.; priimta spaudai 2010 m. gegužės 20 d.

Gamtinis ceolitas – klinoptilolitas plačiai taikomas dirvos savybėms gerinti, nes dėl didelio porėtumo puikiai aeruoja dirvą šaknų zonoje, skatina šaknų sistemos vystymąsi ir naudingų mikroorganizmų dauginimąsi, padidina dirvos katijonų mainų gebą, o tai svarbu augalų maisto medžiagų apykaitos procesui. Pasinaudojus didele klinoptilolito geba adsorbuoti kalio jonus, būtų tikslinga šį pigų, ekologišką gamtinį ceolitą panaudoti specialiųjų kalio trąšų gamyboje, nes kalis – viena pagrindinių augalų maisto medžiagų. Atlikus kalio jonų adsorbicijos ceolitu tyrimus galima teigti, kad kalio adsorbicija gamtiniame klinoptilolite vyksta dėl jonų mainų su jame esančiais kalciumu, natriu ir magniu. Nustatyta, kad adsorbicija pradžioje vyksta santykinai greitai, o po to sulėtėja ir net po 400 valandų jonų mainų pusiausvyrą nepasiekia, nes tebevyksta kalio jonų adsorbicija. Tai lemia lėta kalcio jonų desorbicija iš gilesnių ceolito kanalų. Adsorbicijai naudojamame tirpale kalio koncentraciją tikslinga didinti tik iki 15 mg/ml, nes naudojant koncentruotesnį KNO_3 tirpalą adsorbicija didėja labai nežymiai. Šiuo būdu gaunamas gamtinis ceolitas, kuriame yra iki 6 % K_2O ir kurį galima naudoti kaip specialiąsias kalio trąšas.

Įvadas

Gamtiniai ceolitai – natūralios vulkaninės kilmės mineralai, priklausantys tectosilikatams. Tai porėti, kristalinės struktūros šarminių ar žemės šarminių metalų hidratuoti aliumosilikatai. Per pastaruosius 250 metų identifiukuota apie 40 gamtinių ceolitų, dar apie 150 ceolitų buvo gauta sintetiniu būdu [1]. Gamtiniai ceolitai randami su kvarco bei kitų mineralų priemaišomis, todėl jie naudojami ribotai. Unikalių ceolitų savybės, kurias nulemia savita jų struktūra, yra atsparumas aukštų temperatūrų, agresyvių terpių, jonizuojančiosios spinduliuotės poveikiui, taip pat jiems būdingos geros adsorbicinės ir jonų mainų savybės. Ceolitai susidaro, kai $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ir $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedrai jungiasi erdvėje trejomis kryptimis per visas keturias bendras viršūnes ir susiformuoja korio pavidalo

begaliniai trijų dimensijų karkasai (1 pav., a). Jungiantis tetraedrams gardelėje susidaro ertmės, lemiančios šių mineralų atvirą ir pastovią vidinių kanalų bei porų struktūrą. Ceolituose dalis keturvalenčio Si^{4+} izomorfiškai pakeistas trivalenčiu Al^{3+} , todėl susidaro kompleksinė neigiamo krūvio grupė, kurią paprastai neutralizuoja į ertmes patekę šarminių ar žemės šarminių metalų katijonai. Jie prisijungia silpnai ir gali būti pakeisti kitais, nesikeičiant aliumosilikato struktūrai, todėl vadinami pakaitiniais katijonais [2].

Ceolituose esantys pakaitiniai katijonai gali būti apkeičiami. Katijonų geba dalyvauti mainuose priklauso nuo ceolito kanalų skersmens, hidratuoto katijono dydžio ir koncentracijos [3]. Vidutiniai kai kurių nehidratuotų ir hidratuotų katijonų spinduliai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Vidutiniai kai kurių nehidratuotų ir hidratuotų katijonų spinduliai [4]

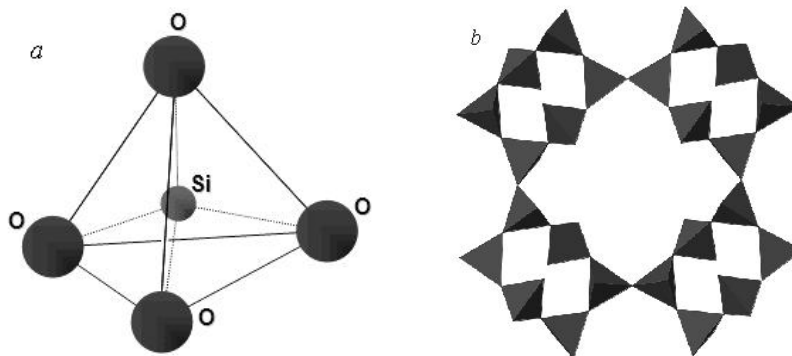
Katijonas	Cs^+	Rb^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Li^+	Pb^{2+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}
Katijono spindulys, pm	186	163	148	149	117	94	132	100	97	72	74	53
Hidratuoto katijono spindulys, pm	329	329	331	331	358	382	401	412	426	428	430	480

Į ceolito viduje esančias poras ir kanalus lengvai patenka mažesnio spindulio hidratuoti katijonai, o didelio spindulio sunkiau arba gali visai nepatekti. Be to, stipri didelių katijonų hidratacijos sfera apsaugo juos nuo glaudaus suartėjimo su laisvo neigiamo krūvio vieta ceolito gardelėje, o mažesni katijonai, su silpnese hidratacijos sfera, stipriau sulaikomi ir geriau apkeičiami. Katijonų mainų gebą ceolite nulemia aliuminio atomų, kurie užima silicio vietą tetraedrų struktūroje, kiekis, nes kuo didesnis aliuminio kiekis, tuo daugiau reikia pakaitinių katijonų, kad jie kompensuotų neigiamą krūvį ceolite. Gamtiniuose ceolituose Si / Al molių santykis dažniausiai yra nuo 2 iki 5, o sintetiniuose jis gali būti labai įvairus [5].

Vienas plačiausiai naudojamų gamtinių ceolitų yra klinoptilolitas, atrastas 1890 m. Tai ceolitų grupės, heulandito šeimos aliumosilikatas, pasižymintis lakštiniu $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$ tetraedrų karkasu su ertmėmis, kurios užimtos vandens molekulėmis ir pakaitiniais K^+ , Na^+ ir Ca^{2+} katijonais (1 pav., b). Iš skirtingų telkinių iškasto to paties gamtinio klinoptilolito savybės skiriasi dėl įvairių priemaišų ir struktūros skirtumų. Bendra klinoptilolito mineralo formulė yra $(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Dėl ceolito formavimosi sąlygų galimi įvairūs pakaitinių metalų katijonų deriniai ir santykiai [6]. Klinoptilolitas yra atsparus rūgštims ir jonizuojančiajai spinduliuotei, iki 400 °C išlaiko fizikinių savybių ir struktūros stabilumą,

nors ir netenka vandens. Jis yra inertiškas, neradioaktyvus, ekologiškai švarus, nes sunkiųjų metalų kiekiai jame

labai maži, todėl tinkamas naudoti daugelyje pramonės, žemės ūkio, buities ir aplinkosaugos sričių [7, 8].



1 pav. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedras (a) ir jų išsidėstymas gamtinio klinoptilolito karkase (b) [9]

Klinoptilolite Si / Al molių santykis yra apie 5, taigi jame daug neigiamu krūviu pakrautų ertmių, kurios sudaro iki 34 % jo tūrio. Atviros ertmės ir kanalai, kurių skersmuo kinta nuo 2,5 iki 9 Å, leidžia į klinoptilolito vidų patekti dujų ir vandens molekulėms, kurios formuoja hidratacijos sferą katijonų mainams [10]. Dėl to jis pasižymi geromis adsorbcinėmis jonų mainų savybėmis ir gali lengvai adsorbuoti mažo hidratacinio spindulio NH_4^+ , K^+ ir Na^+ katijonus bei šiek tiek sunkiau didesnius hidratuotus katijonus, tokius kaip Ca^{2+} ir Mg^{2+} . Teorinė klinoptilolito katijonų mainų geba yra 2,16 mmolekv/g [7].

Pagrindiniai katijonai, kurie gali dalyvauti klinoptilolite katijonų mainuose, yra šie: Cs^+ , Rb^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ . Žinoma, kad klinoptilolito adsorbcijos geba katijonų mainams rikiuojasi tokia tvarka: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$, tačiau skirtingomis sąlygomis ši tvarka gali keistis. Katijonų mainų pusiausvyrą priklauso nuo sorbuojamojo katijono koncentracijos ir dydžio, temperatūros, slėgio, tirpale esančių anijonų prigimties, tirpalo pH ir struktūrinių ceolito savybių [11].

Gamtinis ceolitas – klinoptilolitas plačiai taikomas dirvai gerinti ir tręšti, nes padidina dirvos katijonų mainų gebą, o tai svarbu augalų maisto medžiagų apykaitos procesui. Naudojant ceolitą ruošiami dirvožemio mišiniai ir substratai įvairių sėjinukų, sodinukų ir vejų auginimui. Tokį panaudojimą lemia tinkamos šio ceolito savybės: jis nesusiguli, birus, gerai sorbuoja amonio, kalio ir mikroelementų jonus, ekologiškai švarus, jį patogiu sandėliuoti, transportuoti ir įterpti. Dėl didelio porėtumo klinoptilolitas šaknų zonoje puikiai aeruoja dirvą ir skatina šaknų sistemos vystymąsi, naudingų mikroorganizmų dauginimąsi, sulaiko didelį kiekį vandens (iki 34 % savo masės). Šis ceolitas palaipsniui augalams atiduoda adsorbuotą vandenį ir agrochemiškai naudingus natrio, kalio, kalcio, magnio ir kitus elementus.

Klinoptilolitą galima įterpti į dirvą kartu su mineralinėmis ir organinėmis trąšomis, tada jis adsorbuoja trąšų komponentus ir apsaugo juos nuo išplovimo ar išgaravimo, o vėliau palaipsniui atiduoda atgal į dirvą. Taip ceolitas 20–40 % pagerina trąšų išsavinimą ir sumažina

gruntinių vandenų užteršimą azoto junginiais [12]. Fizikinės chemijos katedroje anksčiau atlikti tyrimai leidžia teigti, kad klinoptilolitas adsorbuoja NH_4^+ jonus ir sulaiko amoniakinį azotą šaknų zonoje, todėl amonio jonais prisotintas ceolitas gali būti naudojamas kaip lėto veikimo azoto trąša [13].

Nustatyta, kad naudojant gamtinį klinoptilolitą įvairiose dirvose, daugelio žemės ūkio augalų derlingumą galima padidinti 10–30 %, o teigiamas ceolito poveikis išlieka bent 3–4 metus [7]. Klinoptilolitas mažina gamtos taršą beveik negrįžtamai adsorbuodamas sunkiųjų metalų (Cd^{2+} , Pb^{2+}) ir radionuklidų (Cs^+ , Sr^+) jonus, todėl naudojamas atliekant dirvos cheminę melioraciją ir detoksikaciją [14].

Atsižvelgus į didelę klinoptilolito gebą adsorbuoti kalio jonus, būtų tikslinga šį pigų gamtinį ceolitą panaudoti specialiuju kalio trąšų gamyboje. Kalis – viena pagrindinių augalų maisto medžiagų. Šis elementas labai svarbus augalams, nes veikia kaip fermentų sintezės katalizatorius, gerina medžiagų apykaitą, pakankamas jo kiekis padeda augalams prisitaikyti prie aplinkos sąlygų. Kalio augalams dažniausiai trūksta lengvuose, stambios frakcijos ir gausiai amonio trąšomis patręštuose dirvožemiuose [15]. Kalio jonais prisotintas klinoptilolitas ne tik turėtų visas išvardytas dirvožemio gerinimo savybes, bet ir praverstų kaip lėto veikimo kalio trąša.

Šio darbo tikslas – ištirti kalio jonų adsorbciją ir katijonų mainų procesus gamtiniame ceolite – klinoptilolite bei įvertinti galimybę panaudoti jį specialiuju kalio trąšų gamyboje.

Tyrimų medžiagos ir metodikos

Tyrimams naudotas UAB „Elega“ importuojamas gamtinis ceolitas, kuriame yra apie 70 % klinoptilolito [7], kalio nitratas (grynas analizei).

Ceolitas buvo sutrupintas žiauniniu trupintuvu ir firmos „Retsch“ sietais išskirstytas pagal frakcijų dydį. Kalio jonų adsorbcijos tyrimams naudotas 1–2, 2,0–3,15 ir 3,15–4,00 mm frakcijų ceolitas ir įvairios koncentracijos (2, 5, 15, 25, 35 mg/ml kalio) KNO_3 tirpalai. Tyrimai buvo atlikti pasirinkto frakcijos dydžio ceolitą užpi-

lant žinomos koncentracijos KNO_3 tirpalu santykiu 1:5, bandinius termostatuojant ir periodiškai maišant. Po nustatyto laiko bandiniai buvo nufiltruoti ir filtratas analizuojamas.

Cheminė ceolito sudėtis nustatyta jį paveikus karališkuoju vandeniu ir po to atlikus tirpalo atominę absorbcinę [16] ir liepsnos fotometrinių analizę [17].

Adsorbuotas kalio jonų kiekis nustatytas liepsnos fotometriniu metodu iš kalio koncentracijos pokyčio analizuojamame tirpale [17].

Desorbuotas natrio, kalcio ir magnio jonų kiekis nustatytas pagal jų koncentraciją tame pačiame tirpale. Natrio kiekis tirpale nustatytas liepsnos fotometriniu [17], o kalcio ir magnio kiekis – kompleksonometriniu metodu [18].

Švaraus ir kaliu prisotinto ceolito bandinių rentgeno spindulių difrakcinė analizė atlikta rentgeno difraktometru *DRON-6* (Cu K_α spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo žingsnyje trukmė – 0,5 s, įtampa $U = 30$ kV, srovės stipris $I = 20$ mA). Medžiagos buvo identifikuojamos remiantis literatūros duomenimis ir lyginant gautas rentgenogramas su grynų medžiagų kreivėmis, užrašytomis tomis pačiomis sąlygomis [19].

Rezultatai ir jų aptarimas

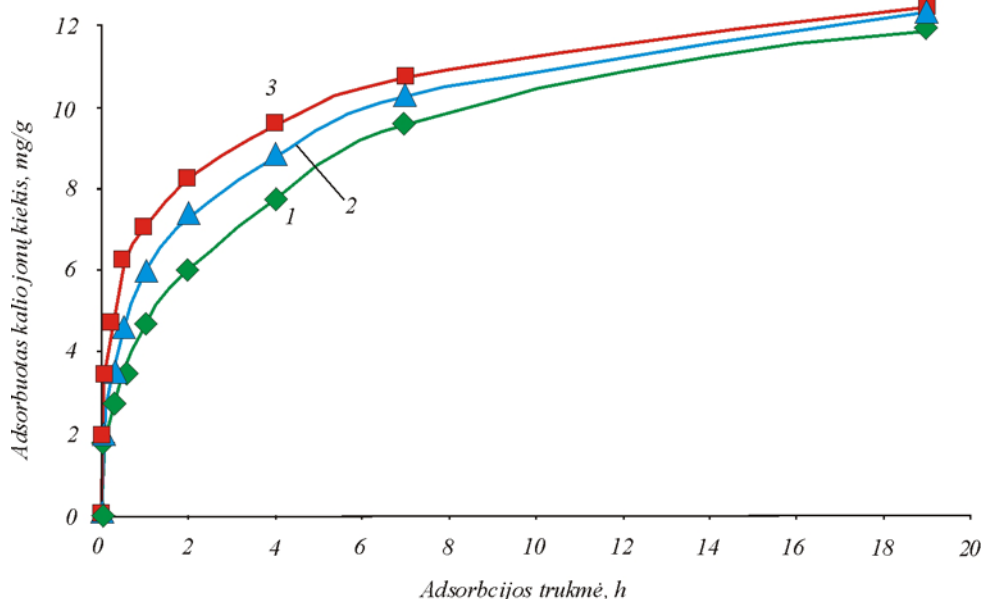
Norint atlikti kalio adsorbciją gamtiniu klinoptilolitu pirmiausia buvo nustatyta augalams svarbių pakaitinių katijonų koncentracija ceolite (2 lent.).

Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad tiriamo ceolito sudėtyje daugiausiai yra kalio, kalcio, natrio ir magnio, o mikroelementų (Fe, Mn ir Zn) mažai. Kadangi klinoptilolitas geba vykstant jonų mainams adsorbuoti kalio katijonus iš tirpalų, tai jame esantys Ca^{2+} , Na^+ ir Mg^{2+} gali būti pakeisti kalio jonais.

2 lentelė. Pakaitinių katijonų koncentracija ceolite

Komponentas	Kiekis, %
K^+	2,28
Ca^{2+}	1,50
Na^+	1,48
Mg^{2+}	0,65
Fe^{3+}	0,57
Mn^{2+}	0,024
Zn^{2+}	0,0045

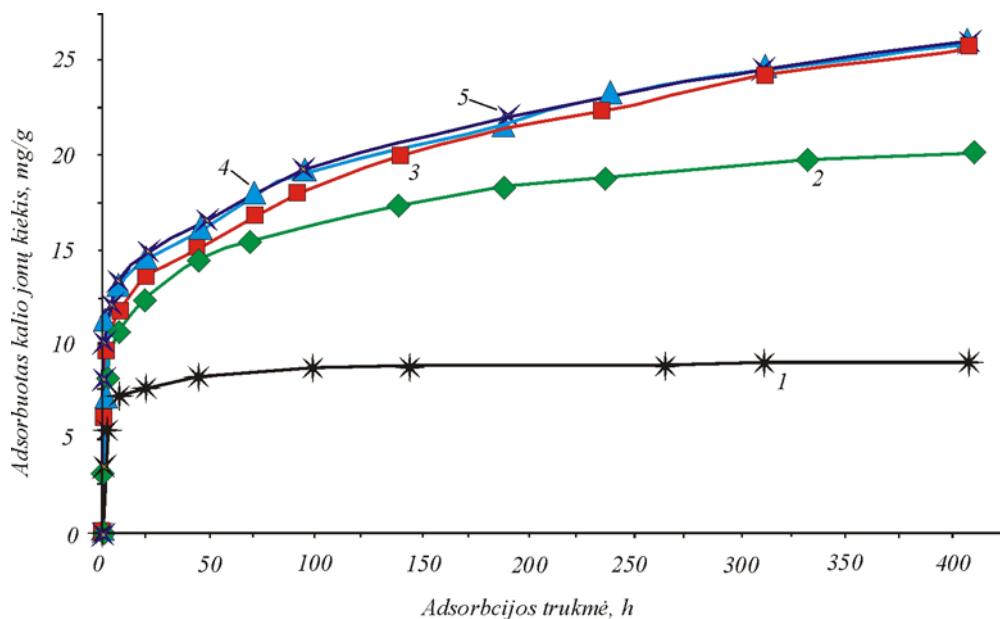
Kalio jonų adsorbcijos tyrimams buvo pasirinktas kalio nitrato tirpalas, nes su NO_3^- anijonu visi mainuose dalyvaujantys katijonai sudaro vandenyje tirpias druskas. Adsorbcijos proceso priklausomumui nuo dalelių dydžio nustatyti ir įvertinti buvo tirta kalio jonų adsorbcija 1–2, 2,00–3,15 ir 3,15–4,00 mm frakcijų ceolitu 15°C temperatūroje. Mineralo frakcijos dydis pasirinktas artimas trąšų prekinių granulių dydžiui, kad kaliu prisotintą ceolitą būtų galima išbarstyti dirvožemyje. Tyrimo metu gauti rezultatai parodyti 2 paveiksle. Nustatyta, kad proceso pradžioje (pirmas 7 valandas) adsorbuotas kalio jonų kiekis priklauso nuo dalelių dydžio: daugiausiai (iki 10,7 mg/g) kalio absorbuoja 1–2 mm frakcijos dydžio ceolitas, o mažiausiai (iki 9,6 mg/g) – 3,15–4,00 mm frakcijos ceolitas. Tokia priklausomybė gaunama todėl, kad smulkausios frakcijos ceolitas turi didžiausią paviršiaus plotą ir didžiausią skirtingų fazių sąveikos plotą. Praėjus 20 h nuo eksperimento pradžios, paviršiaus ploto įtaka sumažėja. Tai galima paaiškinti tuo, kad pradžioje kalio jonai adsorbuojami ceolito paviršiuje esančiose porose, o vėliau adsorbcija vyksta porose, esančiose gilesniuose ceolito kanaluose. Kanalai išsidėstę visame ceolito tūryje, todėl net ir didelės frakcijos savitasis paviršiaus plotas yra didelis.



2 pav. Kalio jonų adsorbcijos ceolitu iš KNO_3 tirpalo, kuriame yra 5 mg/ml K^+ , priklausomumas nuo ceolito frakcijos dydžio (mm): 1 – 3,15–4,0; 2 – 2,0–3,14; 3 – 1–2

Atsižvelgiant į kalio jonų adsorbcijos priklausomumą nuo ceolito frakcijos dydžio, išsamesniam katijonų mainų proceso tyrimui pasirinkta 1–2 mm frakcijos ceolito dalis. Tyrimai atlikti 15 °C temperatūroje naudojant

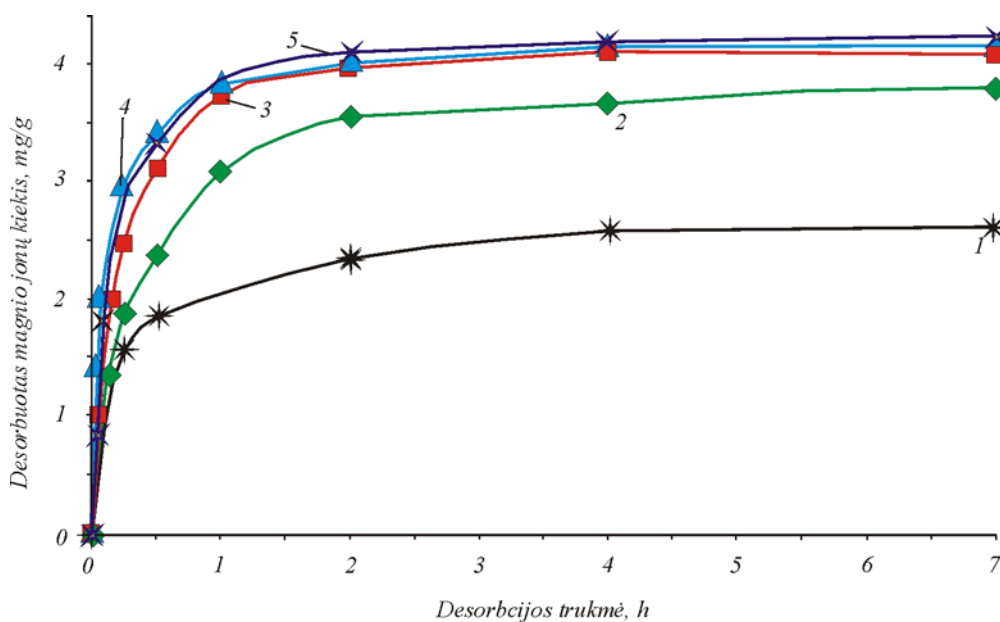
KNO₃ tirpalus, kuriuose yra 2, 5, 15, 25 ir 35 mg/ml kalio. Kalio jonų adsorbcijos bei natrio, kalcio ir magnio jonų desorbcijos priklausomumai nuo kalio kiekio tirpale parodyti 3–6 paveiksluose.



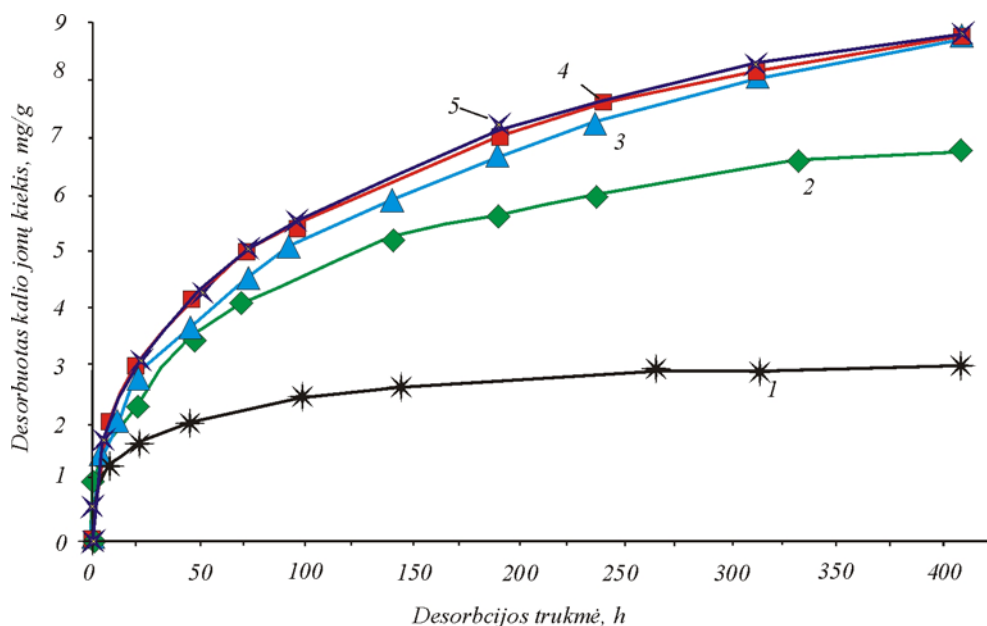
3 pav. Kalio jonų adsorbcijos ceolitu iš KNO₃ tirpalų, kuriuose yra: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 15; 4 – 25; 5 – 35 mg/ml K⁺, priklausomumas nuo adsorbcijos trukmės

Iš 3 paveiksle parodytų kreivių matyti, kad didesnis adsorbuotų kalio jonų kiekis yra didesnės koncentracijos KNO₃ tirpaluose. Mažiausios (2 mg/ml) koncentracijos kalio nitrato tirpale adsorbcijos procesas vyksta prastai, nes adsorbuojama tik ~9 mg/g kalio jonų, 5 mg/ml –

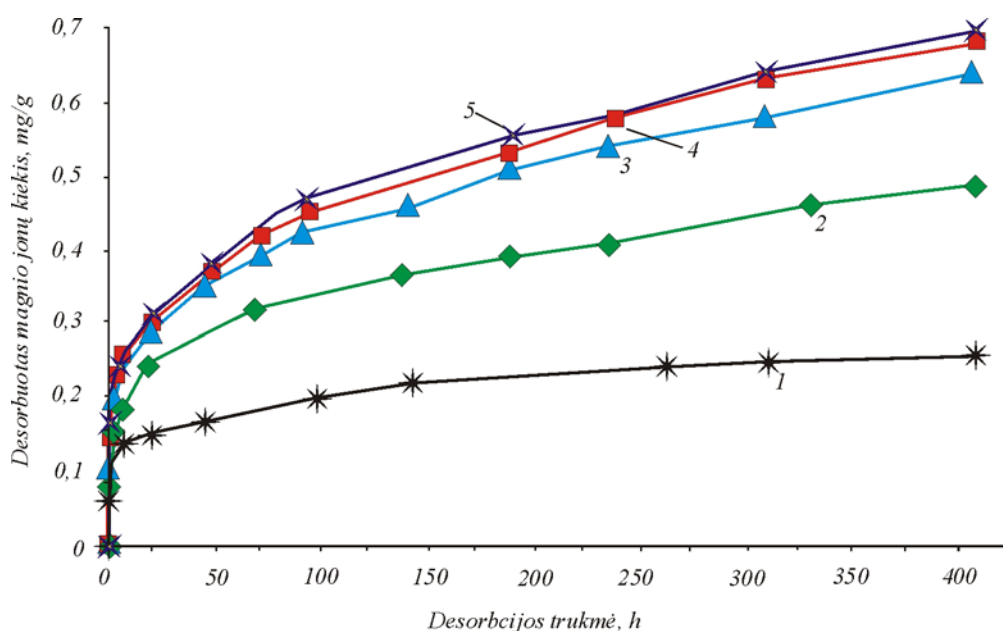
~20 mg/g, o esant 15, 25 ir 35 mg/ml koncentracijos tirpalams, absorbuotas kalio jonų kiekis susilygina ir siekia ~26 mg/g. Taip pat galima teigti, kad adsorbcijos procesas yra lėtas – per pirmąsias 5 h pasiekama 11 mg/g kalio jonų adsorbcija, o po 408 h – 26 mg/g.



4 pav. Natrio jonų desorbcijos KNO₃ tirpaluose, kuriuose yra: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 15; 4 – 25; 5 – 35 mg/ml K⁺, priklausomumas nuo desorbcijos trukmės



5 pav. Kalcio jonų desorbcijos KNO_3 tirpaluose, kuriuose yra: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 15; 4 – 25; 5 – 35 mg/ml K^+ , priklausomumas nuo desorbcijos trukmės



6 pav. Magnio jonų desorbcijos KNO_3 tirpaluose, kuriuose yra: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 15; 4 – 25; 5 – 35 mg/ml K^+ , priklausomumas nuo desorbcijos trukmės

Desorbuotas kalcio, natrio ir magnio jonų ekvivalentų kiekis proporcingas adsorbuotam kalio jonų ekvivalentų kiekiui, taigi adsorbuotas K^+ kiekis kiekviename taške lygus desorbuotų Ca^{2+} , Na^+ ir Mg^{2+} kiekių sumai. Iš 4–6 paveiksluose parodytų kreivių matyti, kad šių kationų desorbuotas kiekis didėja didėjant kalio jonų koncentracijai tirpale iki 15 mg/ml. Tolesnis kalio nitrato tirpalų koncentracijos didinimas yra netikslingas, nes desorbuotų natrio, kalcio bei magnio jonų ir adsorbuotus kalio jonų kiekis didėja nežymiai. Iš pateiktų rezultatų galima spręsti, kad ceolite esančio kalcio ir natrio desorbcija turi didžiausią įtaką kalio jonų adsorbcijai iš tirpalų.

Natrio jonų desorbcija (iki 4 mg/g) sparti, ir jau po 2 h pasiekiamas mainų pusiausvyra su kalio jonais (4 pav.). Kalcio jonų desorbuojasi dar daugiau, daugiau kaip 8 mg/g, bet desorbcija yra labai lėta ir jonų mainų pusiausvyra su kalio jonais nepasiekiamą net po 408 h (5 pav.), todėl limituoja tolesnę kalio adsorbciją. Magnio desorbuojasi mažai, tik apie 0,7 mg/g, ir procesas taip pat yra labai lėtas (6 pav.).

Skirtingą pakaitinių kationų desorbcijos greitį galima paaiškinti tuo, kad mažesni hidratuoti natrio jonai lengvai pakeičiami kalio jonais ceolito porose ir kanaluose,

tuo tarpu didesnių kalcio ir magnio hidratuotų jonų difuzija iš ceolito kanalų į tirpalą yra lėta.

Norint patvirtinti katijonų mainų proceso vyksmą tarp ceolito ir kalio nitrato tirpalo, buvo atlikta 1–2 mm dalelių ceolito, išlaikyto 408 h 25 mg/ml koncentracijos KNO_3 tirpale, cheminės sudėties analizė (3 lent.).

Nustatyta, kad po 408 h adsorbcijos, vykdytos 15 °C temperatūroje, ceolite randama 5,8 % K_2O .

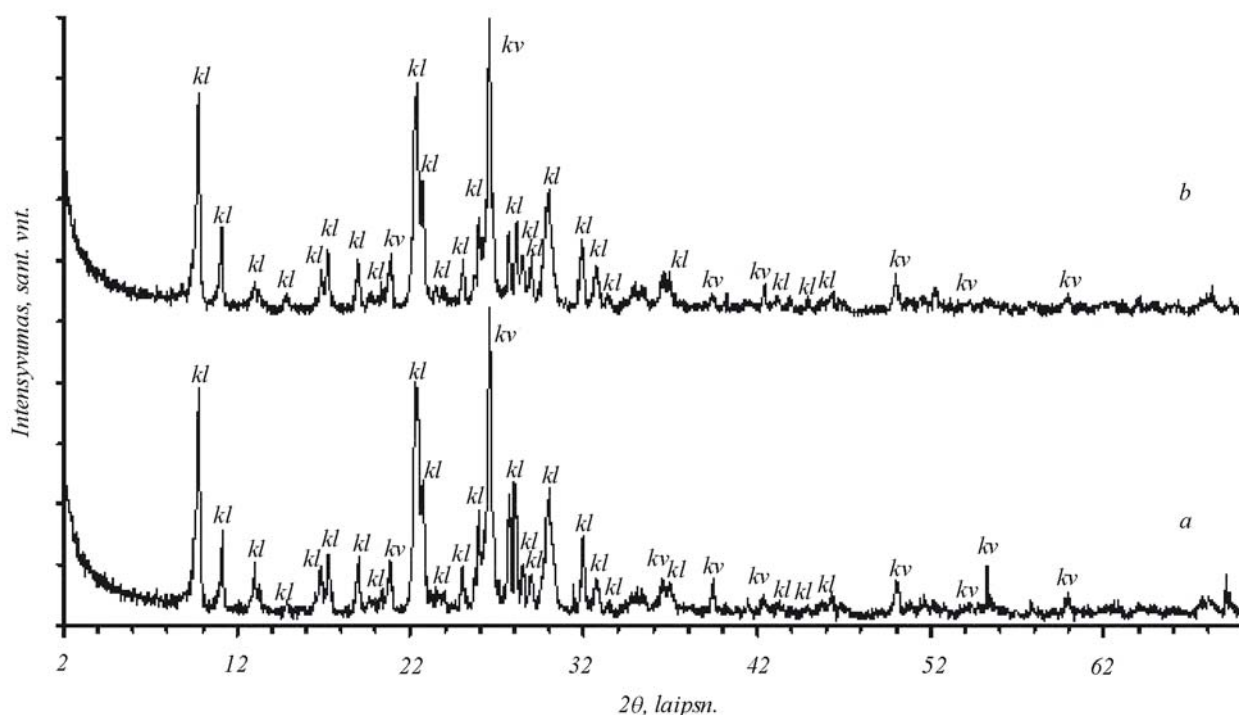
Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (7 pav.) nustatyta, kad tiriamą ceolitą sudaro klinoptilolitas ($(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ir kvarco (SiO_2) priemaišos (7 pav., a).

Lyginant gryno ceolito (7 pav., a) ir ceolito po adsorbcijos (7 pav., b) kreives matyti, kad jos labai panašios ir skiriasi tik kai kurių smailių intensyvumas, todėl ga-

lima teigti, kad vyko tik kalio jonų adsorbcija, o naujai susidariusių junginių neidentifikuota.

3 lentelė. Pakaitinių katijonų koncentracija ceolite po adsorbcijos KNO_3 tirpale

Komponentas	Kiekis, %
K^+	4,822
Ca^{2+}	0,653
Na^+	1,071
Mg^{2+}	0,568
Fe^{3+}	0,570
Mn^{2+}	0,0237
Zn^{2+}	0,0044



7 pav. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės: *a* – grynas ceolitas, *b* – ceolitas po adsorbcijos; *kl* – klinoptilolitas, *kv* – kvarcas

Išvados

1. Kalio jonų adsorbcija gamtiniame ceolite – klinoptilolite vyksta dėl jonų mainų su kalciu, natriu ir magniu. Didžiausią įtaką kalio jonų kiekio adsorbcijai turi ceolite esantys kalcis ir natrius, mažesnę – magnis.
2. Nustatyta, kad adsorbcija iš pradžių vyksta santykinai greitai, o po to sulėtėja ir net po 400 h jonų mainų pusiausvyra nepasiekama ir kalio jonų adsorbcija tebevyksta. Tai lemia lėti kalio jonų mainai su gilesniuose ceolito kanaluose esančiais kalcio jonais.
3. Kalio jonų adsorbcijai tikslinga naudoti 15 mg/ml koncentracijos kalio nitrato tirpalą, nes naudojant dides-

nės koncentracijos KNO_3 tirpalus adsorbcija didėja labai nežymiai.

4. Nustatyta, kad klinoptilolitą galima prisotinti iki 6 % K_2O .

Literatūra

1. The zeolite group minerals. Prieiga per internetą: <http://www.galleries.com/minerals/Silicate/ZEOLITES.htm>
2. Zeolites. Prieiga per internetą: <http://asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.shtml>
3. **Thomas W. J., Crittenden B.** Adsorption Technology and Design. Elsevier Science & Technology Books, 1998.
4. Ionic Radii and Diameters from Several Sources. Prieiga per internetą: http://www.electrobionics.org/ionic_radii.pdf

5. **Cao Guozhong.** Nanostructures and Nanomaterials. Singapore: World Scientific Publishing Company, Incorporated, 2004.
6. The mineral clinoptilolite. Prieiga per internetą: <http://www.galleries.com/minerals/SILICATE/clinopti/clinopti.htm>
7. ZeoVit savybių aprašymas. Prieiga per internetą: <http://www.elega.lt/index.php?lng=lt&action=page&id=16>
8. Application for the Approval of Clinoptilolite. Prieiga per internetą: <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/clinoptilolite.pdf>
9. Clinoptilolite-K mineral data. Prieiga per internetą: <http://www.webmineral.com/data/Clinoptilolite-K.shtml>
10. **Kowalczyk P., Sprynskyy M., Terzyk A. etc.** // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. N 297. P. 77–85.
11. **Armbruster T.** Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. Prieiga per internetą: <http://www.zeo-health.com/supportive%20study.pdf>
12. **Mašauskienė A., Mašauskas V.** // Žemdirbystė. 2009. T. 96. Nr. 4. P. 32–46.
13. **Proscevičienė D.** Gamtinio ceolito panaudojimas azoto trąšų gamyboje (magistro baigiamasis darbas). 2006. P. 60.
14. **Kocaoba S., Orhanb Y.** Heavy metal adsorption by clinoptilolite from aqueous solutions. Prieiga per internetą: <http://www.gisig.it/eco-image/abstract/Borsisti/Posters%20Genoa/Kocaoba.PDF>
15. **Kučinskas J., Pekarskas J., Pranckietienė I. ir kt.** Agrochemija. Kaunas, 1999.
16. **Барбалат Ю. А.** Основы аналитической химии. Москва, 2001.
17. **А. Золотова** (ред.) Основы аналитической химии. Москва, 2002.
18. **Харитонов Ю. Я.** Аналитическая химия. Т.1. Москва, 2003.
19. **Юинг Г.** Инструментальные методы химического анализа. Москва, 1989.

B. Subačius, R. Šlinkšienė

POTASSIUM ADSORPTION BY NATURAL ZEOLITE IN KNO₃ SOLUTIONS

S u m m a r y

Natural zeolite – clinoptilolite – is widely used for improving soil properties and for increasing the soil ion exchange capacity. Clinoptilolite with adsorbed potassium ions can be used as a cheap environmentally friendly fertilizer containing one of the main plant nutrients. The adsorption of potassium by the natural clinoptilolite occurs due to ion exchange with calcium, sodium and magnesium. The adsorption was found to take place relatively soon at the beginning and then to slow down. Ion exchange equilibrium was not reached and potassium adsorption was in progress even after 400 hours. This was due to the slow desorption of calcium ions from deeper zeolite channels. The adsorption level was increased up to 15 mg/ml concentration of K⁺ in the KNO₃ solution. When the concentration of solution was higher, adsorption of potassium ions increased slightly. Natural zeolite containing 6% of K₂O was obtained, and it can be used as a potassium fertilizer.

