

УДК 546:621.3.049.75

В.В. Цимбалюк

ДОСЛІДЖЕННЯ РІЗНИХ ТИПІВ МОДИФІКАЦІЇ І КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ ТА ВИВЧЕННЯ ЙОГО МОЖЛИВОСТЕЙ ЩОДО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини
вул. Садова, 2, Умань, 20300, Україна, E-mail: wwala@yandex.ru

Досліджено мінералогічний та хімічний склад базальтового туфу (БТ) з родовища Полицьке-2, розглянуті оптимальні способи модифікування БТ. Досліджено вплив температури на структуру, фазовий склад, пористість, величину питомої поверхні. Оптимальною температурою є 250–400 °С. Визначено, що оптимальними хімічними модифікаторами є розчини неорганічних кислот: HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 . Кислотна обробка БТ специфічна, її ефективність залежить від типу кислоти, в процесі обробки відбувається вимивання оксидних фаз з поверхні БТ, внаслідок чого зростає дефектність поверхні, співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та сумарний вміст кислотних центрів. Каталітична активність термічно модифікованих зразків БТ у модельній реакції розкладу гідрогенпероксиду в 1.6–3 рази, а хімічно модифікованих зразків у 1.2–4.5 рази перевищує активність природної форми БТ. З'ясовано, що БТ можна використовувати як інгібітор корозії металів. У 5 % розчині NaCl з добавкою БТ корозія повільно зменшується у часі залежно від його вмісту.

Ключові слова: базальтовий туф, хімічне та термічне модифікування, адсорбент, каталітична активність, інгібітор корозії

ВСТУП

У забезпеченні сталого соціально-економічного розвитку суспільства вагому роль відіграють водні ресурси. За даними ЮНЕСКО, на сьогодні у світі близько 2 млрд. людей не мають доступу до доброякісної питної води. Глобальна екологічна криза, динамічно наростаюче антропогенне навантаження на водні екосистеми нагально вимагають докорінних змін у водогосподарській політиці держав. Особливо це стосується України, яка належить до малозабезпечених прісною водою країн, а переважна частина її економіки – надто водомістка.

Вагому роль у розв'язанні екологічних проблем відіграють технології водопідготовки та водоочищення, серед яких провідні позиції займають адсорбційні методи. Адсорбційні методи, як правило, використовуються на заключних (фінішних) стадіях кондиціонування води до нормативних екологічних і санітарно-гігієнічних показників. Тож до адсорбентів висувається низка вимог, які стосуються їх

фізико-хімічної активності, технологічної ефективності й екологічної доцільності, що стимулює вдосконалення існуючих і пошук нових адсорбційних матеріалів. Аналіз світових тенденцій з цього напрямку засвідчує перспективність застосування природних і модифікованих мінеральних сорбентів, а також композиційних мінералів на їх основі.

Базальтові туфи – природні алюмосилікати цеолітної групи мінералів, поклади яких у надрах України оцінюються в 1 млрд. тонн. На сьогодні базальтові туфи (БТ) є відходами промислового видобутку базальтів, шляхи використання яких у різних галузях промисловості та сільського господарства починають активно вивчатися.

Попередні дослідження показали, що базальтові туфи мають поліфункціональні адсорбційні властивості й можуть бути використані для очищення вод від іонних і молекулярних забруднень. Проте через фрагментарність наукових досліджень базальтові туфи ще не знайшли широкого

застосування у практиці водопідготовки та водоочистки.

Вищезазначене вказує на актуальність і важливість проведення комплексного дослідження, яке охоплювало б вивчення структури, хімічного складу, адсорбційних і каталітичних властивостей базальтового туфу залежно від способу модифікування та створення на його основі ефективних композиційних сорбентів і каталізаторів та їх апробацію у процесі очищення реальних питних і стічних вод.

В роботі використано: гравіметричний і титриметричний хімічний аналіз, атомно-адсорбційний, рентгено-структурний і рентгенофазовий аналіз, вимірювання питомої поверхні (метод БЕТ), ртутна порометрія, хімічне, термічне і хіміко-термічне модифікування поверхні, ІЧ-спектро-скопія, кінетичні та адсорбційні методи.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

До мінералогічного складу БТ родовища Полицьке-2, які використовувалися в експериментах, входять: цеоліти (35–40) %, монтморилоніти (30–40) %, польові шпати (10–15) %, кремнеземи (4–5) %, гематити (3–5) % [1]. Середньостатистичні результати аналізу хімічного складу туфу, виражені через масові відсотки оксидів, наведені в табл. 1. Аналіз зразків БТ проводили методами класичного хімічного аналізу [2] (визначення

Si, Al, Fe, Mg, Ca, P і S), полуменевої фотометрії [3] (визначення Na і K) й атомно-адсорбційної спектроскопії [4].

Узагальнення результатів аналізу свідчить, що БТ є алюмосилікатами з масовим співвідношенням Si/Al = 4.7÷5.9, котрі містять Ферум в кількості 68÷74 г/кг. Крім елементів, сполуки яких у перерахунку на оксиди наведені у табл. 1, досліджувані туфи містять також мікроелементи Манган, Цинк, Купрум, Нікол, Кобальт в кількостях 0.71÷0.08 г/кг.

Проведені дослідження (рис. 1) показали, що термічна обробка має суттєвий вплив на пористість і питому поверхню базальтового туфу.

Як видно з рис. 1, пористість гранул і питома поверхня ($1.0 < d < 2.0$ мм) БТ залежать від температури їх модифікування. Обидві залежності мають подібний характер – криві досягають екстремальних значень для гранул, прожарених в інтервалі температур 200–400 °С. При вищих температурах модифікування спостерігається тенденція до зменшення пористості гранул і питомої поверхні. Екстремальний характер цих залежностей може бути пов'язаний з виділенням гіроскопічної та цеолітної води, що підтверджується результатами, які відображають втрату маси зразків БТ з температурою (табл. 2).

Таблиця 1. Хімічний склад базальтового туфу родовища Полицьке-2

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
67.44	1.75	12.82	10.14	0.09	5.02	0.46	0.94	1.06	0.12	0.11

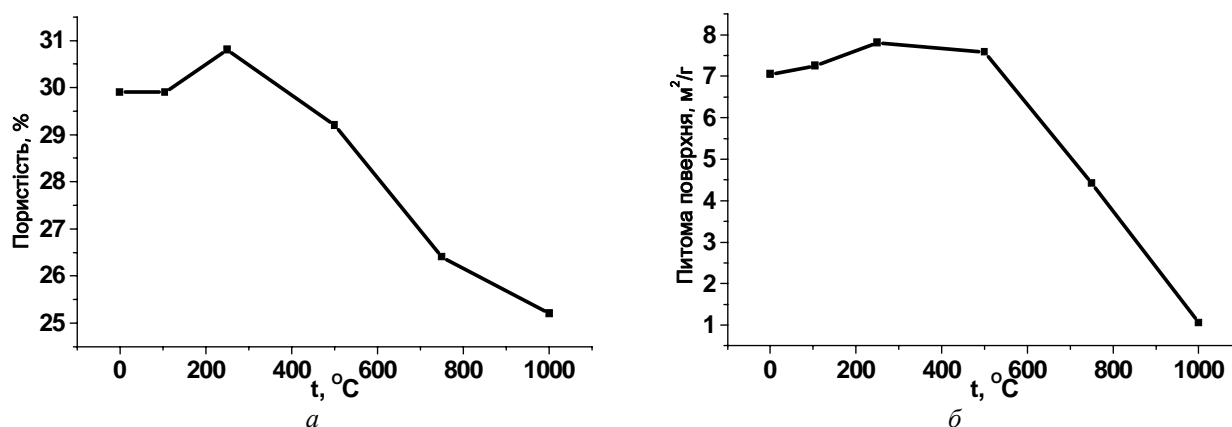


Рис. 1. Вплив температури модифікування на величину пористості (а) та питомої поверхні (б) гранул БТ (час модифікування 4 год)

Таблиця 2. Вплив температури прожарювання на питому поверхню та коефіцієнт втрати маси дисперсних зразків БТ

Температура, °С	105	250	400	500	750	850	1000
Питома поверхня, м ² /г	7.25	7.81	7.65	7.58	4.54	3.47	1.82
Коефіцієнт втрати маси, %	2.12	2.48	2.62	3.05	3.45	3.58	3.81

Аналіз результатів, одержаних з використанням електронної мікроскопії [5], показав, що при збільшенні в 10000 разів (рис. 2) на поверхні дисперсних частинок природного БТ чітко проявляється пористість, а також видно систему пустот і каналів. Пористість дисперсних часток збільшується

при термообробці БТ в інтервалі температур від 250 до 400 °С. Подальша термообробка (400–1000 °С) призводить до зменшення геометричних розмірів пор і каналів, що обумовлено спіканням порошкоподібних зразків БТ. При 1050 °С спікання супроводжується розплавленням мінералу [6-10].

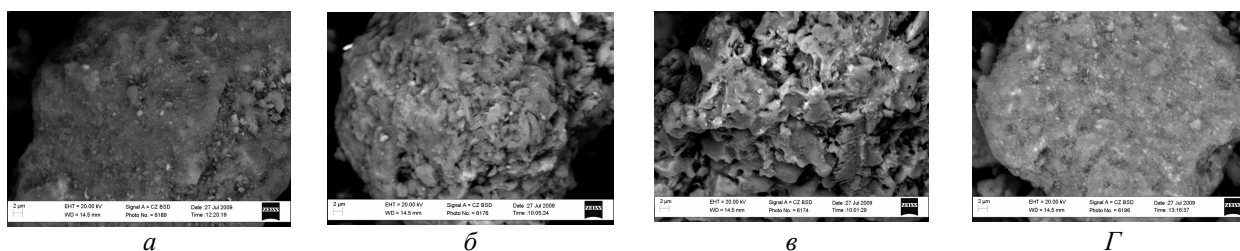


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення дисперсних часток БТ у процесі його термічної модифікації: а – природна форма БТ; б–г – базальтовий туф, термічно оброблений при 250, 400 і 1000 °С відповідно

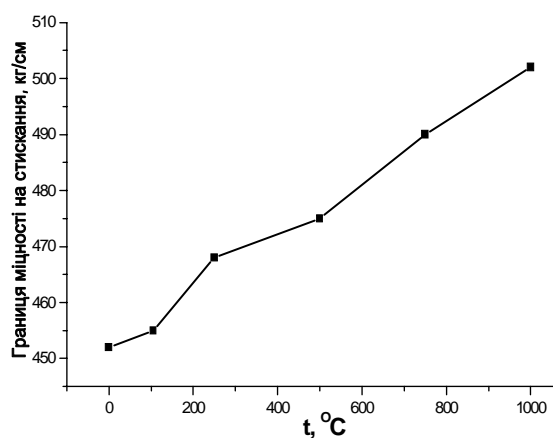


Рис. 3. Вплив температури прожарювання гранул базальтового туфу на межу міцності при стиснанні (час прожарювання 4 год)

Важливим чинником, який визначає технологічні умови використання БТ як сорбента в реальних умовах, є його механічна міцність. Як видно з рис. 3, міцність гранул БТ лінійно зростає з підвищенням температури їх модифікування. Рентгенофазовий аналіз показав, що при прожарюванні БТ в інтервалі температур 105–1000 °С не спостерігається утворення нових фаз. Тому підвищення механічної міцності в результаті термічної обробки зумовлено структуризацією БТ внаслідок виділення конституційної води. Це доводить той експериментально встановлений факт (табл. 3), що насипна вага, істинна та уявна густини гранул БТ мало змінюються у результаті термічної обробки, а міцність гранул на стирання підвищується.

Таблиця 3. Вплив термічної обробки на фізико-хімічні властивості гранул БТ

Температура прожарювання, °С	Насипна вага, г/см ³	Питома густина, г/см ³		Коефіцієнт стирання, %
		істинна	уявна	
105	1.09	2.75	1.95	74.6
250	1.11	2.88	1.95	76.2
500	1.20	2.90	2.12	80.5
750	1.25	2.95	2.18	84.4
1000	1.25	2.98	2.30	86.2

Кислотне модифікування БТ проводили при температурі водяної бані упродовж 3 год при співвідношенні тверда фаза – розчин 1 : 1.5 розчинами кислот: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 . Концентрація кислот 3.0 г·екв/дм³. На основі результатів наведених у табл. 4, можна зробити ряд висновків щодо впливу природи кислоти на процес кислотної обробки БТ:

- за інтенсивністю вимивання Кальцію з БТ досліджувані кислоти можна розмістити в ряд: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$;
- кількість переведеного в розчин Магнію зменшується в ряду: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$;
- сумарна кількість Алюмінію та Феруму у вигляді M_2O_3 , яка переходить у розчин у результаті кислотних обробок, зменшується в ряду: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$.

Таблиця 4. Концентрація іонів Кальцію, Магнію та суми Алюмінію і Феруму в кислотних витягах і ступінь вимивання хімічних елементів з БТ(α)

Кислота модифікатор	Ca^{2+}		Mg^{2+}		$\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ у вигляді Me_2O_3	
	С, г/л	α , %	С, г/л	α , %	С, г/л	α , %
H_2SO_4	0.3360	68.08	0.1345	0.97	4.9280	14.30
HCl	0.5605	93.57	0.0895	1.97	4.3900	12.74
H_3PO_4	0.4485	90.88	0.0560	1.23	4.5280	13.14
HNO_3	0.0745	15.09	0.0220	0.49	2.4680	7.16

Узагальнення результатів хімічного аналізу (табл. 4) та зроблених вище висновків дозволяє виділити сульфатну й хлоридну кислоти як найбільш активні по відношенню до БТ. У процесі кислотного модифікування відбувається вимивання кислотно-розчинних фаз із поверхні БТ, унаслідок чого змінюється її хімічний склад, зростає дефектність, питома поверхня та концентрація поверхневих активних центрів [11–15]. Викладені міркування щодо дії кислот підтвержені результатами хімічного аналізу кислотномодифікованих зразків БТ, який засвідчив, що у зразках, які пройшли кислотну обробку, спостерігається тенденція до підвищення вмісту SiO_2 .

Високоінформативним методом, який чутливо реагує на якісні й кількісні зміни хімічного складу поверхні та природу активних центрів, є ІЧ-спектроскопія. На етапі попередньої оцінки можливості використання БТ як адсорбента та каталізатора важливими є дані про ІЧ-спектральні характеристики зразків (рис. 4).

На ІЧ-спектрах поглинання зразків термічно модифікованого БТ (рис. 4 а) присутні смуги валентних коливань зв'язків –ОН з максимумом 3500 cm^{-1} . Підвищення температури активації викликає незначне ускладнення форми смуги та збільшення інтенсивності коливань, відбувається зміщення смуги поглинання в область вищих частот (від

3507 cm^{-1} для природної форми до 3564 cm^{-1} для БТ, модифікованого при 1000 °С). Для термічно модифікованого БТ при 1000 °С смуга валентних коливань груп –ОН характеризується найбільшою інтенсивністю, що свідчить про присутність найбільшої кількості хімічно зв'язаної вологи.

Розташування і форма смуги при 1020 cm^{-1} (внутрішні валентні коливання тетраедрів SiO_4^{4-} і AlO_4^{3-} або містків Si–O–Si, Al–O–Al) залежать від ряду чинників. Так, при термічній обробці смуга не зазнає зсуву в область більших значень хвильових чисел, що дозволяє висловити припущення про стабільну кількість атомів алюмінію у структурі цеолітного каркасу БТ. При підвищенні температури модифікування до 1000 °С смуга при 1020 cm^{-1} не проявляється.

На спектрах усіх зразків БТ (рис. 4 а) присутня смуга деформаційних коливань –ОН груп молекул води (1590–1640 cm^{-1}), яка відповідає координаційно зв'язаній з катіонами кристалічної ґратки волозі. Зі збільшенням температури модифікації зразків смуга деформаційних коливань зміщується в область вищих частот (рис. 4 а), а інтенсивність смуги спадає. На основі отриманих даних можна стверджувати, що у результаті термообробки практично повністю вилучається вся кристалізаційна та гігроскопічна вода, а в зразках після термообробки присутні тільки

структурні групи –ОН та продукти їх дегідроксилювання.

У зразку природного БТ (рис. 4 б) плече, зумовлене асиметричними коливаннями основних структурних одиниць, проявляється при 1045 см^{-1} . Зміну вигляду та інтенсивності

смуги деформаційних коливань молекул води в області $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ можна пояснити збільшенням кількості координаційно-зв'язаної вологи. Це свідчить про збільшення кількості лігандної води у зразках і зростання адсорбційної здатності внаслідок активації.

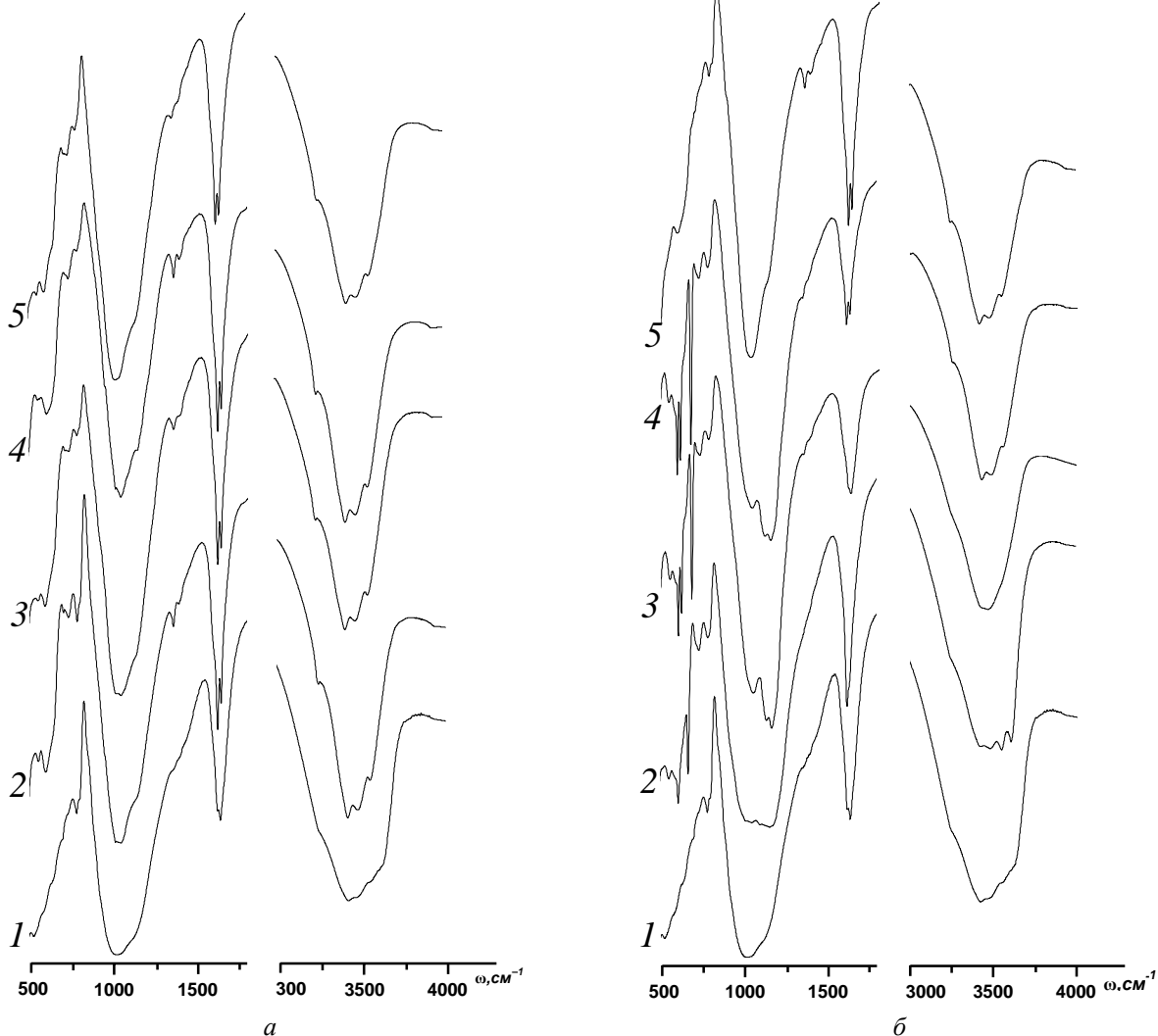


Рис. 4. ІЧ-спектри термічно (а) та хімічно (б) модифікованих зразків БТ: а) 1 – природна форма БТ; 2–5 – БТ термічно модифіковані при 250, 500, 750, 1000 °С відповідно; б) 1 – природна форма БТ; 2–5 – БТ хімічно модифіковані HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl відповідно

Щодо смуги з центром при 3500 см^{-1} (рис. 4 б), то на кислотно модифікованих зразках видно ускладнення форми смуги при $3417\text{--}3499\text{ см}^{-1}$, обумовлене аморфізацією базальтового туфу. Спектри зразків істотно відрізняються в області частот $3523\text{--}3628\text{ см}^{-1}$, що характеризує наявність бренстедівських кислотних центрів $\text{Si}(\text{OH})\text{--Al}$. Частота коливань групи –ОН для кислотно модифікованих зразків зменшується зі

збільшенням сили кислоти. Результати ІЧ-спектрального аналізу термічно та хімічно модифікованих зразків БТ показують, що модифікуванням природного БТ можна цілеспрямовано змінювати природу та концентрацію поверхневих активних центрів і створювати сорбенти, каталізатори, носії та наповнювачі з прогнозованими властивостями, які придатні для використання у різних галузях народного господарства.

Для вивчення впливу термічної обробки на сорбційні властивості БТ проведено дослідження сорбції фторид-іонів на гранулах БТ природної форми й термічно модифікованих гранулах у динамічному та статичному режимах з водних розчинів NaF (0.02 моль/дм³). Концентрацію іонів F⁻ у розчинах до та після сорбції визначали іонометрично.

Аналіз одержаних результатів (табл. 5) показує, що динамічна сорбційна ємність БТ є функцією температури прожарювання і величини рН розчинів NaF. Попередня термічна обробка гранул туфу в інтервалі температур 105–500 °С підвищує їх сорбційну ємність. При цьому, вплив термічної обробки

помітніший у випадку сорбції фторид-іонів зі слабкокислих і нейтральних розчинів. З підвищенням рН розчину активуючий вплив термічної обробки на сорбційну активність БТ зменшується.

Для дослідження адсорбційних властивостей термічно модифікованих зразків БТ використовували метиленовий блакитний (МБ) і нейтральний червоний (НЧ). Вибір цих барвників обумовлений тим, що вони подібні за будовою, але суттєво відрізняються за властивостями.

Результати, які відображають кінетику адсорбції МБ і НЧ на зразках БТ, показані на рис. 5.

Таблиця 5. Вплив температури попереднього прожарювання гранул БТ на його динамічну сорбційну ємність по відношенню до фторид-іонів (витрата розчину NaF 1 см³/хв)

T, °C	Динамічна сорбційна ємність, мг/г					
	pH 6.5	pH 7.0	pH 8.2	pH 9.3	pH 10	pH 11.2
105	0.095	0.118	0.148	0.182	0.205	0.218
250	0.134	0.150	0.165	0.184	0.209	0.220
500	0.155	0.162	0.172	0.188	0.215	0.225
750	0.086	0.102	0.146	0.164	0.188	0.208
1000	0.038	0.050	0.094	0.114	0.150	0.185

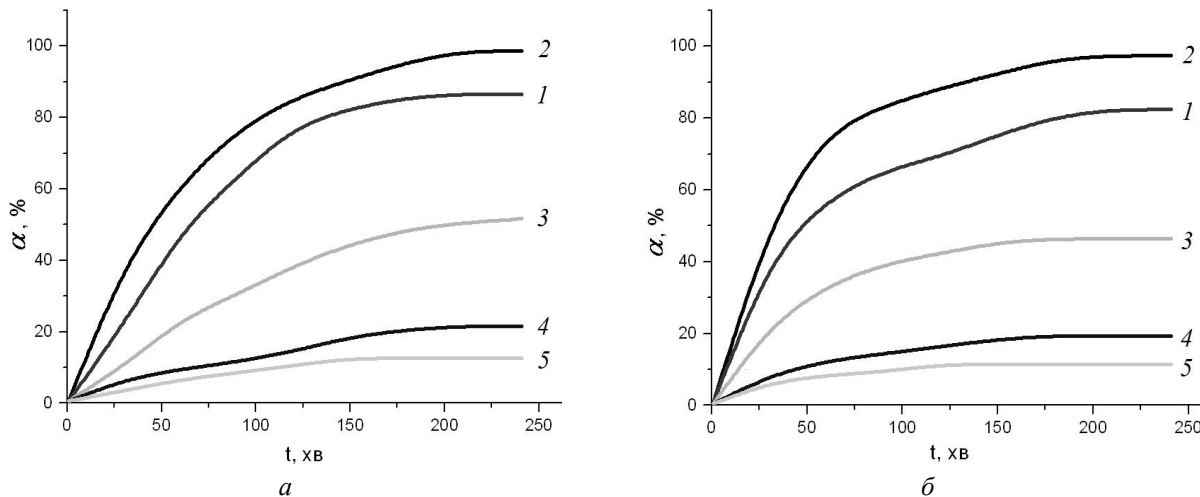


Рис. 5. Кінетика адсорбції метиленового блакитного (а) і нейтрального червоного (б) на термічно модифікованому БТ. Температура модифікування, °С: 1 – 105; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 750; 5 – 1000. Концентрація барвника $1.07 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Визначені за кутовим нахилом лінійних ділянок кінетичних кривих швидкості адсорбції барвників наведені в табл. 6.

Максимальний ступінь адсорбції (α) спостерігався для зразків, термічно оброблених при 250 °С. Для решти модифікацій величина α зменшується пропорційно підвищенню

температури модифікування. Ступінь адсорбції барвників зростає з часом, досягаючи рівноважних значень. Така ж за характером закономірності спостерігалася для всіх досліджених концентрацій барвників.

Аналіз даних табл. 7 дозволяє виділити ряд особливостей адсорбції барвників на зразках БТ:

- з підвищенням концентрації барвника в розчині коефіцієнт адсорбції (α) зменшується, а величина адсорбції (Γ) збільшується [16–21].
- незалежно від початкової концентрації МБ у розчині, величина його адсорбції на зразках, модифікованих при 250 °С, в середньому в 4.5 рази більша, ніж на зразках термічно оброблених при 1000 °С;
- незалежно від початкової концентрації НЧ у розчині, величина його адсорбції на зразках, модифікованих при 250 °С, в

середньому в 4.9 рази більша, ніж на зразках, термічно оброблених при 1000 °С.

Аналіз ізотерм адсорбції барвників (рис. б) на термічно модифікованих зразках БТ показує, що вони належать до *L*-типу (ізотерми Ленгмюра). Такий характер залежностей свідчить про мономолекулярну адсорбцію і дозволяє визначити максимальну сорбційну ємність зразків БТ.

Таблиця 6. Відносна швидкість адсорбції барвників ($C_6 = 2.0 \cdot 10^{-4}$ М) на термічно модифікованих зразках БТ

Температура модифікування, °С	Швидкість адсорбції	
	МБ (мг/хв·г)·10 ³	НЧ (мг/хв·г)·10 ³
105	16.6	13.9
250	18.3	17.0
500	8.6	8.3
750	4.3	3.1
1000	3.0	2.8

Таблиця 7. Вплив концентрації барвників на адсорбційні характеристики зразків БТ (час адсорбції – 240 хв, $V = 30 \text{ см}^3$, $m = 0.3 \text{ г}$)

Концентрація барвника, моль/л		Температура модифікування, °С				$\Gamma_{250}/\Gamma_{1000}$
		250		1000		
(моль/дм ³)·10 ⁴	мг/дм ³	α , %	Γ , мг/г	α , %	Γ , мг/г	
МБ						
1.0	32.0	95.0	3.2	22.4	0.7	4.57
2.0	64.0	69.1	4.4	16.9	1.1	4.00
3.0	96.0	65.2	6.3	14.1	1.3	4.85
4.0	128.0	50.1	6.5	11.2	1.5	4.33
НЧ						
1.0	28.9	96.0	2.8	20.1	0.6	4.66
2.0	57.8	70.5	4.1	14.4	0.8	5.12
3.0	86.7	66.3	5.8	12.5	1.1	5.27
4.0	115.6	51.4	5.9	10.8	1.3	4.53

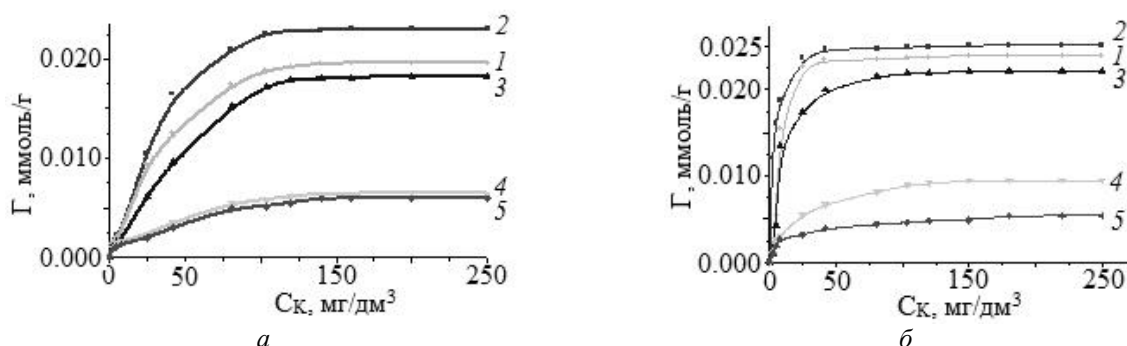


Рис. 6. Ізотерми адсорбції МБ (а) та НЧ (б) на термічно модифікованих зразках БТ. Температура модифікування, °С: 1 – 105; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 750; 5 – 1000. Час адсорбції – 240 хв

Враховуючи граничні значення адсорбції МБ, а також площу (106 \AA^2), яку займає адсорбована молекула барвника, нами проведені розрахунки (табл. 8) питомої поверхні досліджуваних зразків базальтового туфу.

Відомо, що величина та механізм адсорбції органічних і неорганічних речовин із розчинів залежать від рН середовища. Величина рН адсорбційного середовища, з одного боку, визначає хімічну форму адсорбата, а з іншого – впливає на фізико-хімічний стан поверхні адсорбента. Одним із чинників, який визначає механізм і величину адсорбції з розчинів на поверхні дисперсних оксидів, є величина рН точки нульового заряду поверхні ($pH_{ТНЗ}$). Величина $pH_{ТНЗ}$ залежить від кислотно-основних властивостей поверхні, які змінюються від розподілу електронної густини на поверхні твердого тіла. Виявлений у роботі зв'язок між теплою змочування оксидів водою ($-\Delta H_{H_2O}$) та величиною $pH_{ТНЗ}$ також указує на те, що точка нульового заряду поверхні є характеристичною константою оксидів:

$$(-\Delta H_{H_2O}) = 4.6 \cdot R \cdot T \cdot pH_{ТНЗ} + const \quad (1)$$

З формули (1) видно, що зниження значень $pH_{ТНЗ}$ супроводжується зменшенням енергії адсорбції молекул H_2O . При певних значеннях $pH_{ТНЗ}$ це зменшення досягає критичних значень, у результаті чого стає реальним заміщення адсорбованих молекул води молекулами органічного адсорбата. Великою, яка кількісно характеризує взаємозв'язок між $pH_{ТНЗ}$ і адсорбційними властивостями оксидів, є резонансний потенціал іонізації оксидів (I_P). У табл. 9 наведені значення $pH_{ТНЗ}$, I_P і граничні значення адсорбції МБ на оксидах, які входять до складу БТ як макрокомпоненти. У цій же таблиці подані значення $pH_{ТНЗ}$ та I_P для базальтового туфу, розраховані нами за правилом адитивності:

$$pH_{ТНЗ} = \omega_{SiO_2} \cdot pH_{ТНЗ}(SiO_2) + \omega_{Al_2O_3} \cdot pH_{ТНЗ}(Al_2O_3) + \omega_{Fe_2O_3} \cdot pH_{ТНЗ}(Fe_2O_3) \quad (2)$$

$$I_P = \omega_{SiO_2} \cdot I_P(SiO_2) + \omega_{Al_2O_3} \cdot I_P(Al_2O_3) + \omega_{Fe_2O_3} \cdot I_P(Fe_2O_3) \quad (3)$$

Таблиця 8. Вплив термічного модифікування на адсорбційну ємність та величину питомої поверхні зразків БТ

Температура модифікування, °С	Адсорбційна ємність, моль/г	Число адсорбованих молекул барвника, молекул/г	Питома поверхня	
			А ² /г	м ² /г
МБ				
105	$21.0 \cdot 10^{-6}$	$12.6 \cdot 10^{18}$	$13.4 \cdot 10^{20}$	13.4
250	$26 \cdot 10^{-6}$	$15.6 \cdot 10^{18}$	$16.6 \cdot 10^{20}$	16.6
500	$19 \cdot 10^{-6}$	$11.4 \cdot 10^{18}$	$12.1 \cdot 10^{20}$	12.3
750	$6.4 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{18}$	$4.1 \cdot 10^{20}$	4.1
1000	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{18}$	$3.9 \cdot 10^{20}$	3.9

Таблиця 9. Адсорбційні та енергетичні характеристики оксидів і базальтового туфу

№ з/п	Оксид	Масова частка оксиду в БТ	$pH_{ТНЗ}$	I_P , еВ	Γ , моль/г
1	SiO ₂	0.684	1.90	9.20	$5.4 \cdot 10^{-5}$
2	Al ₂ O ₃	0.128	7.96	8.00	–
3	Fe ₂ O ₃	0.101	8.15	6.88	–
4	БТ	–	3.08	8.350	$2.2 \cdot 10^{-5}$

Аналіз даних табл. 9 показує, що розраховані значення $pH_{ТНЗ}$ та I_P для БТ, а також експериментально встановлена величина максимальної адсорбції МБ є найближчими до значень цих параметрів, які характерні для SiO₂. Тобто можна вважати, що основний

внесок у формування адсорбційних властивостей БТ дає фаза SiO₂.

Кількість і природа адсорбційних центрів, а також адсорбційна активність БТ суттєво залежить від кислотності адсорбційного середовища (рис. 7).

Для зразків, модифікованих при 250 °С, величина адсорбції барвника зростає з підвищенням рН середовища (рис. 7 а, крива 1). Для зразків, модифікованих при 750 °С, зміна величини адсорбції МБ зі зміною рН має протилежний характер. У молекулі МБ позитивний заряд локалізований на атомі азоту аміногрупи. Отже, адсорбція МБ можлива на активних центрах, які заряджені негативно. Такі центри на поверхні алюмосилікатів утворюються в результаті дисоціації силанольних груп у водному середовищі.

У випадку зразків БТ, прожарених при 750 °С, реалізується протилежна за характером ситуація – з підвищенням рН концентрація негативно заряджених центрів на поверхні БТ зменшується, що призводить до зменшення адсорбції барвника (рис. 7 а, крива 2). Відомо, що при прожарюванні дисперсних Алюмо-

силікатів відбувається термічна дисоціація поверхневих силанольних груп.

При контакті дигідроксильованих зразків з водним середовищем активно відбуваються процеси гідроксилування їх поверхні.

Отже, на основі одержаних результатів можна зробити припущення про те, що в кислих розчинах адсорбція МБ відбувається на негативно заряджених активних центрах. Для підтвердження цієї гіпотези нами проведена серія експериментів з дослідження адсорбції НЧ на зразках БТ. Для нейтрального червоного потенціал точки еквівалентності (E_{TE}) дорівнює – 0.33 В при рН = 7, тоді як для метиленового блакитного $E_{TE} = 0.011$ В (рН = 7). Це означає, що у водних розчинах молекула НЧ заряджена негативно й адсорбція цього барвника відбуватиметься на позитивно заряджених активних центрах (рис. 7 б).

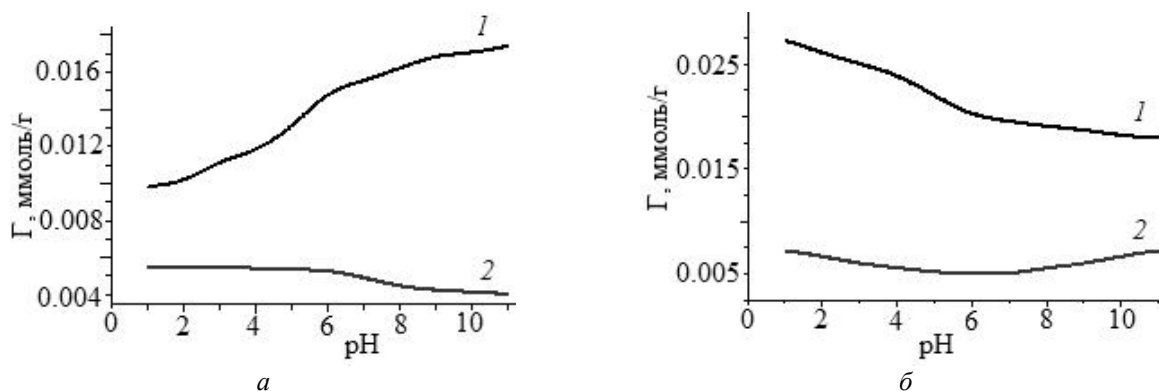


Рис. 7. Вплив рН середовища на величину адсорбції (а) МБ і (б) НЧ на термічно модифікованих зразках БТ. Температура прожарювання: 1 – 250 °С; 2 – 750 °С ($C = 3.21 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $t_{адс.} = 1$ год)

З підвищенням рН величина адсорбції НЧ на зразках БТ, модифікованих при 250 °С, зменшується. Для зразків, модифікованих при 750 °С, залежність $\Gamma = f(\text{pH})$ має складніший характер. Так, при переході до слабкокислих і нейтральних розчинів величина адсорбції барвника дещо зменшується, а в лужних спостерігається тенденція до її зростання. Отже, результати адсорбції НЧ також свідчать про те, що при підвищенні температури модифікування зразків БТ змінюється природа їх адсорбційних центрів. Тобто в кислих розчинах на поверхні зразків, модифікованих при 250 °С, домінують позитивно заряджені активні центри. Не виключено, що такими центрами можуть бути специфічно адсорбовані іони H^+ . З підвищенням рН середовища

поверхнева концентрація позитивно заряджених центрів зменшується, а негативно заряджених центрів – збільшується.

Для визначення сорбційної ємності хімічно модифікованих зразків БТ стосовно іонів важких металів – Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} нами досліджено вплив концентрації іонів металів на ступінь їх вилучення в статичних умовах. Дані рис. 8 свідчать, що величина сорбції досліджуваних іонів для кисло-модифікованих зразків БТ різна і залежить від природи кислоти-модифікатора. Для БТ, модифікованого HCl , величина сорбції зростає в ряду $Pb^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+}$; для БТ, модифікованого H_2SO_4 , – в ряду $Pb^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$; для БТ, модифікованого H_3PO_4 – в ряду

$Pb^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$; для БТ, модифікованого HNO_3 – в ряду $Cu^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Pb^{2+} < Ni^{2+}$. Крім сорбції з модельних розчинів, нами досліджено сорбцію вищезгаданих іонів з їх сумішей. Сорбція досліджуваних іонів із суміші дещо нижча, ніж з розчину індивідуального іона. На наш погляд, це пов'язано з правилом витіснення Фрейндліха-Мазіуса.

Дослідження каталітичної активності природного, термічно та хімічно модифікованого БТ проводили у модельній реакції розкладу гідроген пероксиду та як інгібітора корозії сталі в сольовому середовищі. Використовували розчини систем $H_2O_2 - NaOH - H_2O$ (рН = 10) та $H_2O_2 - HCl - H_2O$ (рН = 3) при співвідношенні каталізатор : розчин – 1 : 20, за температури 20 °С. Зміну концентрації гідроген пероксиду контролювали методом перманганатометричного титрування. У лужному середовищі ступінь розкладу H_2O_2 в 1.8–2.5 рази вищий, ніж у кислому. Менша швидкість

розкладу H_2O_2 у кислому середовищі пов'язана з локалізацією іонів H^+ на негативно заряджених центрах БТ, які домінують на поверхні каталізатора за цих умов.

Дослідження процесу корозії сталі проводили при кімнатній температурі у 5 % розчині NaCl без добавок БТ, а також у розчинах з концентрацією базальтового туфу 0.02; 0.2; 2.0 і 7.0 г/дм³. Розміри частинок досліджуваних матеріалів 0.04÷0.08 мм. Використовували зразки низьковуглецевої сталі ДСО1 А у вигляді пластин розмірами 50×40×0.8 мм. Вимірювання проводили впродовж 2520 год. Швидкість корозії визначали гравіметричним методом [22]. Результати, які відображають вплив добавок термічно модифікованого БТ при 750 °С на швидкість корозії сталі у 5 % розчині NaCl, наведені в табл. 10.

На підставі отриманих результатів розраховані коефіцієнти інгібіторної ефективності суспензій термічно модифікованого БТ (табл. 11).

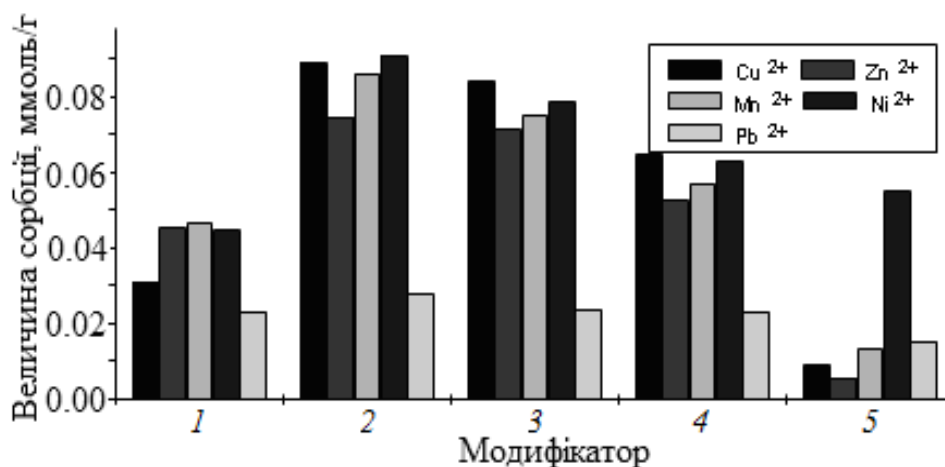


Рис. 8. Вплив природи модифікатора на граничну сорбцію іонів металів: 1 – природна форма БТ; 2–5 – БТ, модифіковані HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ відповідно

Таблиця 10. Швидкість корозії металу в залежності від концентрації базальтового туфу

Показник	Концентрація базальтового туфу, г/дм ³				
	0	0.02	0.2	2.0	7.0
Швидкість корозії, мкм/рік	2.60	2.42	1.42	1.73	2.22

Таблиця 11. Вплив концентрації БТ в суспензії на коефіцієнт інгібіторної ефективності

Час, год	Гальмування корозії, %			
	Вміст базальтового туфу, г/дм ³			
	0.02	0.20	2.00	7.00
2520	6.7	45.5	33.3	14.3

Проведені експерименти й отримані результати показали, що швидкість корозії сталевих пластинок у 5 % розчині NaCl без добавки базальтового туфу на початку експозиції зростає (720 год), потім зменшується (2160 год) і знову зростає. Додавання БТ як інгібітора у 5 % розчин NaCl сповільнює корозію з часом для всіх досліджуваних концентрацій. Найвищий ступінь гальмування корозії спостерігається у розчині, що містить 0.2 г/дм³ термічно модифікованого БТ.

Дослідження адсорбційних властивостей БТ вказує на можливість його використання в очистці вод. Це пояснюється наявністю в складі БТ елементів цеолітної та клиноптилолітної структури, а також дешевизною та великими покладами мінералу. Схеми очистки питних і стічних вод, де фільтр-сорбентом виступають модифіковані БТ, є доцільними та економічно вигідними, а простота апаратурного оформлення дозволяє їх впровадження на водоочисних спорудах.

ВИСНОВКИ

На підставі результатів хімічного, рентгенофазового й атомно-абсорбційного аналізів встановлено, що базальтові туфи родовища Полицьке-2 – це висококремніста (масове співвідношення Si/Al = 4.7÷5.9) цеолітвмісна порода з підвищеним вмістом Феруму (68÷74 г/кг), до складу якої входять біоелементи, Mg, Ca, K, Na та мікроелементи Ti, Mn, Zn, Cu.

Встановлено, що термічне модифікування базальтового туфу в інтервалі температур 105–400 °C призводить до зростання його питомої поверхні та пористості й адсорбційної активності. Подальше підвищення температури зумовлює зниження кількісних значень цих параметрів.

Модифікування базальтового туфу розчинами неорганічних кислот змінює хімічний склад поверхні й природу активних центрів. Кислотна обробка БТ – специфічна та залежить від типу кислоти-модифікатора. За ефективністю модифікування кислоти розташовуються в ряд: HCl > H₂SO₄ > H₃PO₄ > HNO₃. Показано, що кислотна активація сорбційних властивостей БТ пов'язана з перебігом на межі поділу адсорбент – адсорбат іонообмінних процесів за участю поверхневих іонів гідрогену: $nH^+(s) + Me^{n+}(v) = nH^+(v) + Me^{n+}(s)$.

Проведено порівняльний аналіз результатів дослідження впливу способів модифікування на адсорбційні властивості базальтового туфу. Встановлено, що адсорбційна здатність базальтового туфу по відношенню до іонних і молекулярних речовин залежить від способу модифікування та збільшується у ряду: хімічне модифікування > термічне модифікування > хіміко-термічне модифікування.

Вперше показано, що каталітична активність термічно модифікованих зразків базальтового туфу у модельній реакції розкладу гідрогенпероксиду в 1.6–3 рази перевищує активність природної форми базальтового туфу. Кислотне модифікування базальтового туфу, залежно від природи модифікатора, підвищує каталітичну активність у 1.2–4.5 рази, при цьому в лужному середовищі швидкість розкладу гідрогенпероксиду в 1.8–2.5 рази більша, ніж у кислому.

Установлено, що введення добавок базальтового туфу в 5 % розчин NaCl знижує швидкість корозії сталі. Найвищий ступінь інгібування процесу корозії впродовж 2520 год експлуатації ($\alpha = 45.5\%$) досягається у розчині, що містить 0.2 г/дм³ термічно модифікованого базальтового туфу.

Исследование различных типов модификации и каталитических свойств базальтового туфа и изучение его возможностей при очистке сточных вод

В.В. Цимбалюк

*Уманский государственный педагогический университет имени Павла Тычины
ул. Садовая, 2, Умань, 20300, Украина, wwala@yandex.ru*

Исследованы минералогический и химический состав базальтового туфа месторождения Польцье-2, рассмотрены оптимальные способы модифицирования БТ. Исследовано влияние температуры на структуру, фазовый состав, пористость, размер удельной поверхности. Оптимальной температурой является 250–400 °С. Определено, что оптимальными химическими модификаторами являются растворы неорганических кислот: HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 . Кислотная обработка БТ специфическая, ее эффективность зависит от типа кислоты, в процессе обработки происходит вымывание оксидных фаз с поверхности БТ, вследствие чего возрастает дефектность поверхности, соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и суммарное содержание кислотных центров. Каталитическая активность термически модифицированных образцов БТ в модельной реакции разложения пероксида водорода в 1.6–3 раза, а химически модифицированных образцов в 1.2–4.5 раза превышает активность природной формы БТ. Выяснено, что БТ можно использовать как ингибитор коррозии металлов. В 5 % растворе NaCl с добавкой БТ коррозия медленно уменьшается во времени в зависимости от его содержания.

Ключевые слова: *базальтовый туф, химическое и термическое модифицирование, адсорбент, каталитическая активность, ингибитор коррозии*

Studies of different types of modifications and catalytic properties of basalt tuff and their possibilities for wastewater treatment

V.V. Tsybalyuk

*Pavlo Tychyna Uman State Pedagogical University
2 Sadova Str., Uman, 20300, Ukraine, wwala@yandex.ru*

Mineralogical and chemical composition of basaltic tuff from Polytske-2 have been examined, the best ways considered to modify BT. The influence of temperature modification on the structure, phase composition, porosity, specific surface area value has been studied. The optimum temperature of modification is 250–400 °C. The best chemical modifiers are found to be solutions of inorganic acids: HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 . Acid treatment of BT is specific, its effectiveness depends on the type of acid; in the processing oxide phases are washed from the BT surface, thus increasing surface defectiveness $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, and total content of acid centers. Catalytic activity of the samples of thermally modified BT in model hydrogen peroxide decomposition reaction in 1.6–3 times, and chemically modified samples in 1.2–4.5 times greater than that of the natural form of BT. It has been found that basaltic tuff can be used as a corrosion inhibitor of metals. In 5 % NaCl solution with the addition of BT, corrosion slowly decreases in time a dependent on its content.

Keywords: *basaltic tuff, chemical and thermal modification, adsorbent, catalytic activity, corrosion inhibitor*

ЛІТЕРАТУРА

1. *Голяр Н.Г.* Туфи: використання в галузях економіки. – Рівне, 2002. – 30 с.
2. *Анализ минерального сырья /* Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. – Ленинград : Госхимиздат, 1959. – 505 с.
3. *Полуэкттов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. – Москва : Химия, 1987. – 307 с.
4. *Хавезов И., Малев Д.* Атомно-абсорбционный анализ / Под ред. С.З. Яковлевой. – Ленинград : Химия, 1983. – 144 с.
5. *Давидович Г.Н., Богданов А.Г.* Электронная микроскопия // Химическая энциклопедия. – В 5 т. / глав. ред.: Н. С. Зефирова. – Москва : Большая Российская энциклопедия, 1998. – Т. 5. – С. 870–874.
6. *Швец О. М., Волощук А. Г.* Вплив термічної обробки на хімічний склад, структуру та адсорбційні властивості базальтового туфу // Вісник Одеського національного університету. Серія : Хімія. – 2004. – Т. 9, Вип. 7. – С. 138–145.
7. *Сорбційні властивості базальтового туфу та можливості його застосування в медицині /* А.Є. Петрюк, А.Г. Волощук, Є.П. Пастушенко, М.В. Юрійчук // Клінічна та експериментальна патологія. – 2010. – Т. IX, № 2 (32). – С. 78–82.
8. *Волощук А.Г., Цимбалюк В.В., Кобаса І.М.* Вплив хіміко-термічного модифікування на фізико-хімічні властивості базальтового туфу // Науковий вісник Чернівецького університету. Серія : Хімія. – Чернівці: Рута, 2009. – Вип. 453. – С. 63–68.
9. *Годимчук А. Ю., Ильин А. П.* Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термомодифицированных формах // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, № 4. – С. 287–298.
10. *Цимбалюк В.В., Кобаса І.М.* Вплив термічної обробки на сорбційні властивості базальтового туфу // Хімічні проблеми сьогодення: Третя Всеукр. наук. конф. ст-в, асп-в, мол. уч-х, 17–19 берез. 2009 р. : зб. тез допов. – Донецьк : ДонНУ, 2009. – С. 172.
11. *Абляев Э.Ш.* Редокс-центры природных минеральных сорбентов при активации // Узбекский химический журнал. – 1989. – № 2. – С. 15–18.
12. *Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я.* Адсорбция меди (II) природным и кислотно модифицированным базальтовым туфом // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 183–186.
13. *Волощук А. Г., Цимбалюк В. В., Кобаса І. М.* Вплив хіміко-термічного модифікування на фізико-хімічні властивості базальтового туфу // Науковий вісник Чернівецького університету. Серія : Хімія. – Чернівці: Рута, 2009. – Вип. 453. – С. 63–68.
14. *Цимбалюк В.В.* Вплив хімічного модифікування на сорбційні властивості базальтового туфу / В.В. Цимбалюк, А.Г. Волощук, І.М. Кобаса // Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні : Всеукр. конф. за участю іноз. вчених, 20–22 трав. 2009 р.: програма та автореферати допов. – Киев, 2009. – С. 103–104.
15. *Цимбалюк В.В., Волощук А.Г., Кобаса І.М.* Сорбція йонів важких металів на кислотно-модифікованих зразках базальтового туфу // Науковий вісник Чернівецького університету. Серія: Хімія. – Чернівці: Рута, 2011. – Вип. 555. – С. 84–88.
16. *Технологія очищення стоків з застосуванням природних дисперсних сорбентів /* Р. Петрусь, М. Мальований, Й. Варчол та ін. // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 2. – С. 20–22.
17. *Sari A. Tuzen M., Soylak M.* Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 144, № 1–2. – P. 41–46.
18. *Тарасевич Ю.И., Сердобольский Ю.И., Дорошенко В.Е.* Очистка воды от анионных красителей при помощи полусинтетического сорбента на основе монтмориллонита и основных солей алюминия // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, № 3. – С. 299–305.
19. *Torres-Perez J., Solache-Rios M., Colin-Cruz A.* Sorption and desorption of dye remazol yellow onto a mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff and a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge // Water, Air, and Soil Pollution. – 2008. – V. 187, N 1–4. – P. 303–313.
20. *Адсорбция органических соединений из водных растворов на каолините, модифицированном полиоксихлоридами алюминия /* Ю.И. Тарасевич, В.В. Брутко, С.В. Бондаренко и др. // Химия и

- технология воды. – 2002. – Т. 24, № 6. – С. 505–515.
21. Тимофеева С.С. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод красительно-отделочных производств // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 6. – С. 560–570.
22. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов. – Москва: Металлургия, 1965. – 280 с.

Надійшла 07.04.2014, прийнята 09.07.2014