

under pyrolysis conditions in the hydrogen atmosphere gives the water, allowing almost completely remove it from the final product.

Transition metal ions under these conditions are reduced to metal atoms, which form nanoparticles surrounded by a spatial grid which is randomly combined in a rigid structure of linear and cyclic carbon blocks. For the temperatures above 900 °C the amorphous carbon matrix is transformed into a carbonic grafit-like phase, which has been identified as multiwalled carbon nanotube according to X-ray diffraction analysis. The size of the cobalt nanoparticles was evaluated by the Scherer formula. Their average diameter is equal to 32 nm.

After treatment of the obtained nanocomposite by the hot concentrated nitric acid a complete dissolution of the metal occurs and probably the end of carbon nanotubes undergo of corrosion, leading to the opening of the inner channels.

The porous structure of nanocomposite and grafit-like phase were investigated using the nitrogen volumetric adsorption. Based on results of the measurements of the samples of cobalt-carbon nanocomposite and of grafit-like phase the values of the volume and of the specific surface of the micropores are obtained to be equal to $V_{mk} = 0.009$ and $0.007 \text{ cm}^3/\text{g}$, $S_{mk} \approx 20$ and $14 \text{ m}^2/\text{g}$ and for the mesopore they are equal to $V_{mz} = 0.143$ and $0.356 \text{ cm}^3/\text{g}$, $S_{mz} \approx 74$ and $123 \text{ m}^2/\text{g}$. The total specific surface area, calculated by the BET method for these samples is equal 94 and $137 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively.

Keywords: *synetic fulvate, cobalt, nanocomposites, solid phase pyrolysis, multiwalled carbon nanotubes, X-ray diffraction.*

УДК 546:621.3.049.75

В. В. Цимбалюк

ВПЛИВ КИСЛОТНОГО МОДИФІКУВАННЯ НА СКЛАД І СТРУКТУРУ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ

Досліджено вплив природи кислоти на ступінь декатіонування, статичну обмінну ємність, інтенсивність дифракційних максимумів базальтового туфу. Обробка базальтового туфу в розчинах HCl і H_2SO_4 не призводить до появи нових дифракційних максимумів. Цей факт свідчить про те, що в результаті кислотної обробки у розчині HCl не утворюються малорозчинні хімічні сполуки, які б формували нові фази в складі базальтового туфу. Наявність дифракційних максимумів, які симбатно змінюють свою інтенсивність при обробці в H_2SO_4 та в HCl , вказує на те, що характер хімічних процесів, котрі викликають ці зміни, не залежить від природи кислоти. Проведено детальний ІЧ-спектральний і термогравіметричний аналіз кислотно модифікованих зразків базальтового туфу. Спектри зразків істотно відрізняються в області частот $3523\text{--}3628 \text{ cm}^{-1}$, що характеризує наявність і відносну силу брестедівських кислотних центрів $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$. Частота коливань $-\text{OH}$ групи для кислотно модифікованих зразків зменшується зі збільшенням сили кислоти. Показано, що шляхом модифікування природного базальтового туфу можна цілеспрямовано змінювати природу та концентрацію поверхневих активних центрів і створювати сорбенти з прогнозованими властивостями.

Ключові слова: *базальтовий туф, кислотне модифікування, декатіонування, обмінна ємність, ІЧ-спектри, сорбент.*

Вступ

Базальтові туфи – природні алюмосилікати цеолітної групи мінералів, поклади яких у надрах України оцінюється в 1 млрд. тон. Базальтові туфи (БТ) є відходами промислового видобутку базальтів, шляхи використання яких у різних галузях промисловості та сільського господарства активно вивчаються [1–2].

Аналіз літературних даних показує [1–5], що базальтові туфи володіють поліфункціональними адсорбційними властивостями й можуть бути використані для очищення вод від йонних і молекулярних забруднень. Проте через фрагментарність наукових досліджень базальтові туфи ще не знайшли широкого застосування у практиці водопідготовки та водоочистки.

Успішне практичне використання БТ потребує детальних фундаментальних досліджень, спрямованих на вивчення фізико-хімічних властивостей, природи поверхні, пористості, адсорбційної здатності та інших властивостей. Аналіз сучасних тенденцій [3–9] у галузі створення ефективних сорбентів на основі природної мінеральної сировини шляхом модифікування поверхні показує, що засобами цілеспрямованого впливу на структуру та адсорбційні властивості мінералів є не лише термічна, а й хімічна обробка. Під впливом хімічної модифікації мінеральними кислотами покращення сорбційних характеристик відбувається за рахунок катіонообмінних необоротних процесів [8–10].

Мета даної роботи є дослідження впливу природи різних кислот на ступінь декатіонування, статичну обмінну ємність, інтенсивність дифракційних максимумів базальтового туфу; виявленні, інтерпретації та узагальненні особливостей формування адсорбційних властивостей кислотно модифікованих форм базальтового туфу.

Методика експерименту

Аналіз розчинів кислот, які використовували для хімічного модифікування БТ, проводили методами полуменевої фотометрії (визначення біогенних елементів) та атомно-абсорбційної спектроскопії (визначення мікроелементів) [11–13].

Для дослідження фізико-механічних властивостей гранул БТ застосовували відомі методи [14, 15]. Питому поверхню визначали методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією аргону [16]. Кислотне модифікування БТ проводили при температурі кипіння, упродовж 3 год при співвідношенні тверда фаза – розчин 1 : 1.5 згідно з рекомендаціями [2]. Для кислотної активації використовували 3 М розчини кислот: сульфатної, хлоридної, нітратної, ортофосфорної. Кислотній обробці піддавали порошкоподібні зразки БТ ($d = 80\text{--}120$ мкм). Модифікування проводили в конічній термостійкій колбі з оберненим водяним холодильником. У конічну колбу вносили наважку БТ (30 г), заливали вибраним об'ємом кислоти (45 мл) і нагрівали на водяній бані упродовж 3 год. Після охолодження суспензію фільтрували. Фільтрат збирали в мірну колбу на 250 мл. Сухий залишок промивали кілька разів дистильованою водою методом декантації до негативної реакції на аніони.

Для досліджень використовували БТ родовища „Полицьке-2” (Рівненська область, до складу яких входять: цеоліти (35–40) %, монтморилоніти (30–40) %, польові шпати (10–15) %, кремнеземи (4–5) %, гематити (3–5) % [17]. Результати аналізу хімічного складу туфу, виражені через масові відсотки оксидів, наведені у [18, 19]. Установлено, що БТ родовища „Полицьке-2” є алюмосилікатами з масовим співвідношенням $\text{Si/Al} = 4.7\div 5.9$.

Результати та їх обговорення

Проведені дослідження показали, що кислотна обробка базальтового туфу специфічна та залежить від типу кислоти.

Таблиця 1

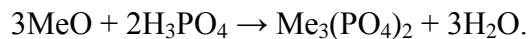
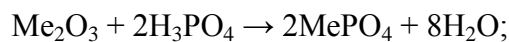
Концентрація йонів Кальцію, Магнію та суми Алюмінію і Феруму в розчинах кислот і ступінь вимивання хімічних елементів з БТ

Кислотна обробка	Ca ²⁺		Mg ²⁺		Al ³⁺ + Fe ³⁺ у вигляді Me ₂ O ₃	
	C (г/л)	α, %	C (г/л)	α, %	C (г/л)	α, %
H ₂ SO 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 ₃ PO 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

На основі результатів поданих в табл. 1 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: HCl > H₂SO₄ > H₃PO₄ > HNO₃;
- кількість переведеного в розчин Магнію зменшується в ряду: H₂SO₄ > HCl > H₃PO₄ > HNO₃;
- сумарна кількість Алюмінію та Феруму у вигляді Me₂O₃, яка переходить в розчин у результаті кислотних обробок зменшується в ряду: H₂SO₄ > HCl > H₃PO₄ > HNO₃.

Узагальнення результатів хімічного аналізу (табл. 1) дозволяє виділити сульфатну й хлоридну кислоти як найбільш активні по відношенню до БТ, фосфатну кислоту – як кислоту середньої активності та нітратну кислоту як таку, що характеризується найнижчою активністю щодо вимивання досліджуваних елементів з твердої фази БТ. Нижча активність фосфатної кислоти, в порівнянні з хлоридною та сульфатною стає зрозумілою, якщо врахувати той факт, що фосфати алюмінію, феруму, магнію та кальцію є важкорозчинними сполуками. Добутки розчинності їх відповідно дорівнюють: $5.75 \cdot 10^{-19}$; $1.3 \cdot 10^{-29}$; $1.0 \cdot 10^{-13}$; $2.0 \cdot 10^{-29}$ [20]. Імовірно, під час обробки БТ у розчині фосфатної кислоти оксидні фази, які містять Al, Fe, Ca, Mg хімічно реагують з кислотою:



У результаті перебігу цих реакцій на поверхні БТ формуються фосфатні фази, які можуть проявляти специфічні адсорбційні властивості. Так, автори [21], досліджуючи вплив термічної обробки фосфатів кальцію та магнію, виявили специфічну сорбцію йонів Pb²⁺ на вказаних важкорозчинних сполуках. Виявлено, що з підвищенням температури термообробки сорбційна активність основних фосфатів кальцію та магнію зростає. Найнижчу активність нітратної кислоти можна пояснити її нестійкістю та здатністю легко розкладатися при нагріванні.

Проведені дослідження [18, 19, 22, 23] показали, що у випадку хлоридної та сульфатної кислот в процесі обробки відбувається вимивання оксидних фаз з поверхні БТ, внаслідок чого зростає дефектність поверхні. Аналогічний висновок зроблений в

роботі [24]. Дослідження впливу кислотної обробки на хімічний склад та адсорбційні властивості бентоніту та каоліну встановлено [24], що з підвищенням концентрації сульфатної кислоти в розчині, зростає питома поверхня досліджуваних зразків, а також поверхнева концентрація активних центрів. Під час обробки БТ у розчинах фосфатної, а також сульфатної кислот, зміна адсорбційних властивостей мінералу може бути також зумовлена утворенням нових фаз (наприклад Ca_3PO_4 та CaSO_4).

Викладені вище міркування, щодо дії кислот, підтверджуються результатами хімічного аналізу зразків БТ, які пройшли кислотну обробку (табл. 2).

Установлено, що кислотна обробка сприяє зростанню вмісту SiO_2 (табл. 2). При цьому максимальне підвищення характерне для зразків БТ, активованих у розчині H_2SO_4 .

Таблиця 2

Результати хімічного аналізу зразків БТ після кислотних обробок ($t = 98\text{ }^\circ\text{C}$, $x = 3$ год)

Умови кислотної обробки	Вміст, (мас. %)			
	$\Sigma \text{Me}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	SiO_2
2н HCl	20.03	0.03	4.92	71.83
2н H_3PO_4	21.32	0.39	4.97	70.15
2н HNO_3	19.94	0.04	4.94	71.08
2н H_2SO_4	19.68	0.15	4.97	72.05

Відомо [25, 26], що обмінна ємність (ОЄ) є важливою фізико-хімічною характеристикою природних мінеральних сорбентів (ПМС), яка зумовлена наявністю на їх поверхні адсорбційних центрів кислотного та основного характерів [25, 26]. До кислотних адсорбційних центрів, насамперед, відносять групи $\equiv\text{SiO}-\text{OH}$. Типовими адсорбційними центрами основного характеру є групи $=\text{Al}-\text{OH}$ та $=\text{Fe}-\text{OH}$. З огляду на хімічний склад досліджуваного БТ [18; 19], можна стверджувати, що він буде містити як кислі, так і основні активні центри.

У плані вирішення прикладних завдань обмінна ємність є вихідним параметром для створення технологічних схем адсорбційної очистки вод. Незважаючи на те, що обмінна ємність ПМС не перевищує 1.5–2.0 мг-екв/г, їх застосування є доцільним і виправданим з погляду доступності та дешевизни.

Результати, які відображають вплив кислотної обробки на статичну обмінну ємність (СОЄ) подано на рис. 1.

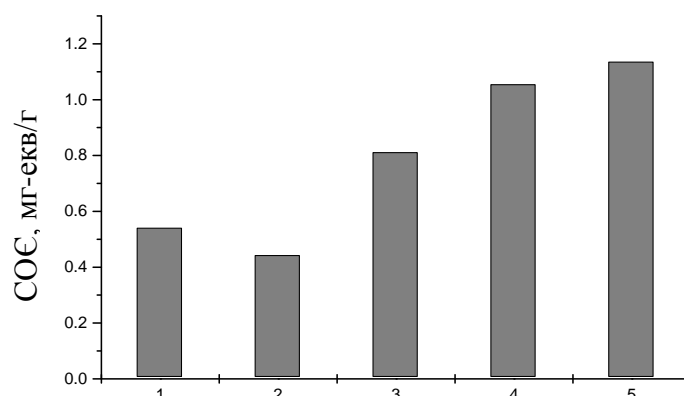


Рис. 1. Вплив кислотної обробки на СОЄ базальтового туфу по відношенню до йонів OH^- :

1 – природна форма БТ; 2–5 – базальтові туфи, модифіковані HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl відповідно

Як видно з рис. 1 сорбційна обмінна ємність БТ залежить від способу кислотної обробки. Встановлено, що кислотна обробка призводить до підвищення СОЄ, виключенням є обробка в розчині нітратної кислоти.

Отже, одержані результати вказують на те, що СОЕ зразків базальтового туфу залежить від природи кислоти та зростає в ряду: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$.

Аналіз дифрактограм зразків БТ (рис. 2), які піддавалися кислотному модифікуванню, показує, що у залежності від природи кислоти спостерігаються якісні та кількісні зміни у спектрах.

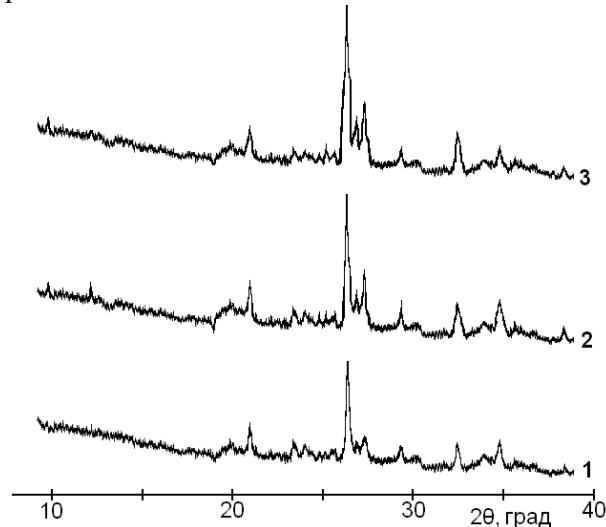


Рис. 2. Дифрактограми зразків БТ:

1 – природна форма; 2–3 – базальтовий туф, модифікований HCl та H_2SO_4 відповідно

Серед піків, які змінюють свою інтенсивність в результаті кислотної обробки, можна виділити кілька груп (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив кислотних обробок БТ на інтенсивність дифракційних максимумів

Кут	Інтенсивність, %		
	Необроблений зразок (105 °С)	Обробка в H_2SO_4	Обробка в HCl
17°00'	19.0	24.2	20.5
23°27'	34.7	37.8	35.4
26°40'	100.0	100.0	100.0
27°32'	52.6	58.0	56.4
30°40'	20.8	20.2	20.0
33°00'	38.1	37.4	38.5
35°32'	38.1	34.8	35.9
49°27'	18.5	19.2	17.9
50°54'	14.4	13.6	15.4
54°00'	20.2	20.2	21.0
64°00'	17.3	16.6	18.5
90°54'	6.9	5.0	6.1

У першу групу входять дифракційні максимуми, інтенсивність яких незалежно від природи кислоти зростає. До них належать максимуми, кути відбивання яких охоплюють смугу від 17°00' до 27°32'. Характерною особливістю максимумів цієї групи є те, що обробка БТ у H_2SO_4 призводить до більш суттєвого зростання інтенсивності, ніж обробка в HCl .

Другу групу формують дифракційні максимуми, інтенсивності яких зменшуються у результаті кислотної обробки. Це максимуми при кутах відбивання 35°32' та 90°54'. Як і в попередньому випадку, обробка у розчині H_2SO_4 призводить до більш помітних змін, ніж обробка в розчині HCl .

Третя група об'єднує дифракційні максимуми, характер зміни інтенсивності яких залежить від природи кислоти. Сюди входять максимуми при кутах відбивання: $33^{\circ}00'$, $49^{\circ}28'$, $50^{\circ}54'$, $54^{\circ}00'$ та $64^{\circ}00'$. Особливістю максимумів цієї групи є те, що обробка БТ у H_2SO_4 викликає зменшення їх інтенсивності, а обробка в HCl навпаки – збільшення. Винятком є дифракційний максимум при $\theta = 49^{\circ}27'$, де спостерігається протилежна залежність (табл. 3).

Отже, аналіз одержаних результатів дозволяє зробити певні висновки щодо впливу кислотного модифікування на фазовий склад БТ. Обробка БТ у розчинах HCl та H_2SO_4 не призводить до появи нових дифракційних максимумів. Цей факт свідчить про те, що в результаті кислотної обробки розчином HCl не утворюються малорозчинні хімічні сполуки, які формують нові фази у складі БТ.

Наявність дифракційних максимумів, які симбатно змінюють свою інтенсивність при обробці в H_2SO_4 і HCl вказує на те, що характер хімічних процесів, які викликають ці зміни не залежить від природи кислоти. Такими процесами, на нашу думку, можуть бути процеси розчинення окремих фаз БТ у кислотах з переходом продуктів розчинення в об'єм маточного розчину. Варто зазначити, що результати наших досліджень узгоджуються з результатами, одержаних у роботі [27].

Характеризуючи ІЧ-спектри (рис. 3, табл. 4) кислотно модифікованих зразків БТ, варто зазначити, що інтенсивна смуга при 1020 см^{-1} відноситься до внутрішніх асиметричних валентних коливань основних структурних одиниць тетраедрів SiO_4 і AlO_4 або містків $Si-O-Si$ і $Si-O-Al$. Ця смуга дуже широка і для неї чітко виділені плечі при 1156 і 1045 см^{-1} у випадку П-БТ. Плече приблизно при 1150 см^{-1} чутливе до змін структури [28]. Судячи з наших даних, воно зникає в результаті кислотного модифікування зразків природного базальтового туфу (крім зразка модифікованого HCl), що може свідчити про зниження кристалічності зразків [29]. У випадку модифікації хлоридною кислотою це плече зникає.

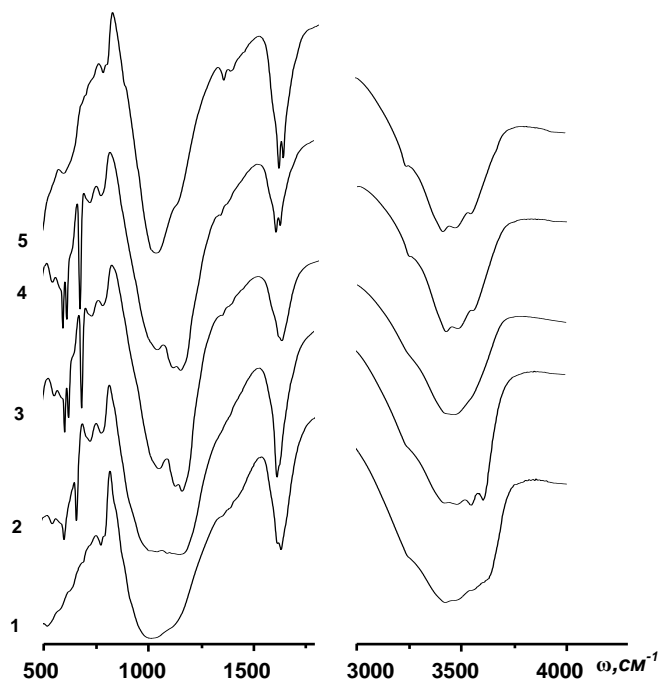


Рис. 3. ІЧ-спектри хімічно модифікованих зразків БТ: 1 – природна форма БТ; 2–5 – БТ хімічно модифіковані HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl відповідно

Таблиця 4

Хвильові числа (cm^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах природних і хімічно модифікованих базальтових туфів

Зразок	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	$\nu(\text{Si-O-Al})$	Інші частоти
Природна форма БТ	3789 сер. 3507 с.ш. 3376 пл.	1628 с.	1156 пл. 1045 пл. 1019 д.ш.	2002 пл.; 792 сер.; 772 с.; 586 сл.; 541 сл.; 522 пл. 454 сер.
БТ (HNO_3)	3789 сер. 3628 с. 3417 сер. 3388 пл.	1613 сер.	1179 пл. 1087 сер. 1024 д.ш.	2114 с.ш; 792; 773 сер.; 727 сер.; 659 д.с.; 591 с.; 545 сер.; 477 пл.; 432 сер.
БТ (H_3PO_4)	3787 д.сл. 3499 с.ш. 3409 сер.	1593 сер.	1159 пл. 1114 сер. 1045 пл. 1024 сл.	2112 с.ш; 772 пл.; 727 сер.; 663 с.; 659 с.; 590 с.ш.; 568 с.ш.; 482 пл.; 454 сл.
БТ (H_2SO_4)	3785 д.с. 3523 пл. 3454 сер. 3386 сер.	1636 с. 1614 с.	1158 пл. 1113 с ш. 1028 сер.	2136 сер.; 773 пл.; 726 сер.; 682 д.с.; 613 д.с.; 591 д.с.; 454 сер.ш.; 545 сер.;
БТ (HCl)	3781 д.сл. 3523 пл. 3454 пл. 3385 сер.	1625 с. 1602 с. 1397 сер. 1341 с.	1090 пл. 1029 сер.	2004 с.ш; 795 пл.; 773 сер.; 591 пл.; 455 пл.

Положення і форма смуги при 1020 cm^{-1} (внутрішні валентні коливання тетраедрів SiO_4 і AlO_4 або містків Si-O-Si, Al-O-Al) залежать від ряду факторів. Так, при кислотній обробці зразків П-БТ вона зсувається в область більших значень хвильових чисел ($1024\text{--}1029 \text{ cm}^{-1}$), що дозволяє висловити припущення про зменшення числа атомів алюмінію в структурі цеолітного каркасу БТ, тобто проходить так зване кислотне деалюмінівання [30, 31]. Найінтенсивніше вимивання атомів алюмінію здійснюється на зразках модифікованих хлоридною та сульфатною кислотами ($1028\text{--}1029 \text{ cm}^{-1}$). При цьому спектри кислотно модифікованих зразків демонструють значні зміни: з'являються дуже інтенсивні смуги, одна з яких при $1087\text{--}1114 \text{ cm}^{-1}$ може бути зумовлена наявністю аморфного кремнезему [32]. У зразку природного БТ плече зумовлене внутрішніми асиметричними коливаннями основних структурних одиниць, проявляється при 1045 cm^{-1} . Високочастотне зміщення цієї смуги відбувається у результаті модифікування нітратною (1087 cm^{-1}) та хлоридною (1090 cm^{-1}) кислотами. Для зразків, модифікованих фосфатною та хлоридною кислотами, ця смуга проявляється при 1114 cm^{-1} . Це пояснюється розривом зв'язків Si-O-Al і в результаті зсувом смуги поглинання асиметричних валентних внутрішньо-тетраедричних коливань [33].

Для клиноптилоліту в області $650\text{--}715 \text{ cm}^{-1}$ виявляються слабкі смуги коливань кільцеподібних структур (4- і 5-тичленних) [34]. Слабка смуга коливань кільцеподібних структур, що виявляється при $659\text{--}682 \text{ cm}^{-1}$ характерна для зразків, модифікованих сульфатною та фосфатною кислотами. Смуга при $460\text{--}490 \text{ cm}^{-1}$, чітко виявляється у спектрах усіх зразків, відноситься до внутрішніх коливань основних структурних одиниць (так звані „дихальні” коливання кільцеподібних структур). У спектрах усіх зразків базальтового туфу присутні чітко виражені смуги (особливо інтенсивні на зразках, модифікованих H_3PO_4 та H_2SO_4) при $726\text{--}795 \text{ cm}^{-1}$, які спостерігаються також у

спектрах зразків клиноптилолітів, проте єдиної думки щодо її інтерпретації немає. Так, автори [28, 31] відносять цю смугу до зовнішніх симетричних валентних коливань Т-О цеоліту, а в роботі [34] появу дублетної смуги приписують наявністю у структурі клиноптилоліту окремої фази α -SiO₂, яка, згідно з даними рентенофазового аналізу, присутня у складі базальтового туфу [27, 29].

Середньої інтенсивності смуга деформаційних коливань молекул води лежить в області 1620–1640 см⁻¹. Зміну вигляду та інтенсивності смуг у цій області можна пояснити збільшенням кількості координаційно-зв'язаної вологи в цих зразках внаслідок переведення їх у Н⁺-форму внаслідок декатайонування. Це свідчить про збільшення кількості лігандної води у зразках та зростання адсорбційної здатності внаслідок активації. Для зразків, модифікованих H₂SO₄ та HCl, спостерігається розщеплення цієї смуги, що може свідчити про нееквівалентність молекул води. Проте встановити чітку закономірність нам не вдалося.

Смуги коливань, які проявляються для природного зразка БТ при 2002 см⁻¹, пов'язані з валентними коливаннями ізолюваних гідроксильних груп на поверхні взірців. Ці смуги для хімічно активованих взірців характеризуються більшою інтенсивністю та зміщені в область вищих частот. Зсув смуги свідчить про процес декатайонування та видалення натрію з каркасу і дозволяє пов'язати послаблення цієї смуги з істотним зменшенням кількості координацій катіон-каркас [35, 36].

Щодо широкої, середньої інтенсивності та складної форми смуги з центром при 3500 см⁻¹ (природна форма БТ), положення якої не змінюється для всіх модифікованих зразків (табл. 4), то вона відноситься до валентних коливань гідроксильних груп (ν_{OH}) в адсорбованих асоціатах і кінцевих групах води. На кислотно модифікованих зразках, ми бачимо ускладнення форми смуги при 3417–3499 см⁻¹, обумовлене аморфізацією базальтового туфу. Збільшення інтенсивності смуги можна також пояснити зменшенням кількості обмінних катіонів, переведенням БТ у Н⁺-форму. У випадку зразків модифікованих H₃PO₄ смуга зазнає високочастотного зрушення на 45 см⁻¹. Спектри зразків істотно відрізняються в області частот 3523–3628 см⁻¹, що характеризує наявність і відносну силу бренстедівських кислотних центрів Si-(OH)-Al. У спектрі зразка природного БТ не виявлено поглинання в зазначеній галузі, що свідчить про дуже слабку кислотність –ОН групи (низький коефіцієнт екстинкції). Частота коливань –ОН групи для кислотно модифікованих зразків залежить від кислотної сили і зменшується зі збільшенням сили кислоти) [37].

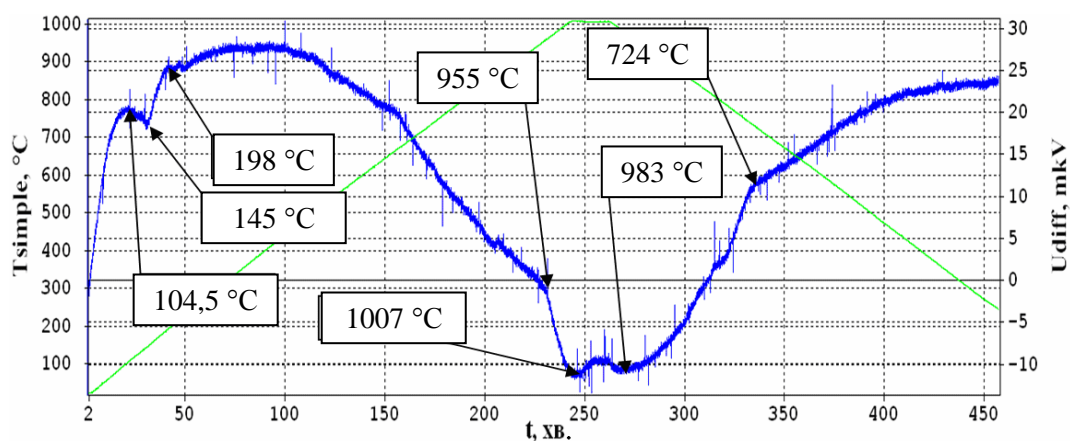
Результати ІЧ-спектрального аналізу хімічно модифікованих зразків БТ підтверджують наші попередні припущення та дають підставу стверджувати, що модифікування природного БТ кислотами сприяє одержанню ефективного сорбента, придатного для використання у різних галузях, зокрема в процесах водоочищення та водопідготовки.

У літературі практично відсутні дані про дегідратацію базальтового туфу й вплив кислотного модифікування на цей процес. На рис. 4 представлені термограми зразків природного і кислотно модифікованого базальтового туфу. Можна відзначити, що всі вони характеризуються ендоефектами. На підставі аналізу результатів термогравіметричного дослідження можна зробити такі висновки. У природного БТ температура першого ендоефекту коливається в інтервалі 104–145 °С (табл. 5). Втрата маси на першій стадії термолізу пов'язана з виділенням „вільної” фізично адсорбованої води. Нами встановлено, що у випадку кислотного модифікування зразків БТ значення T_M збільшується, однак певної закономірності ми не виявили.

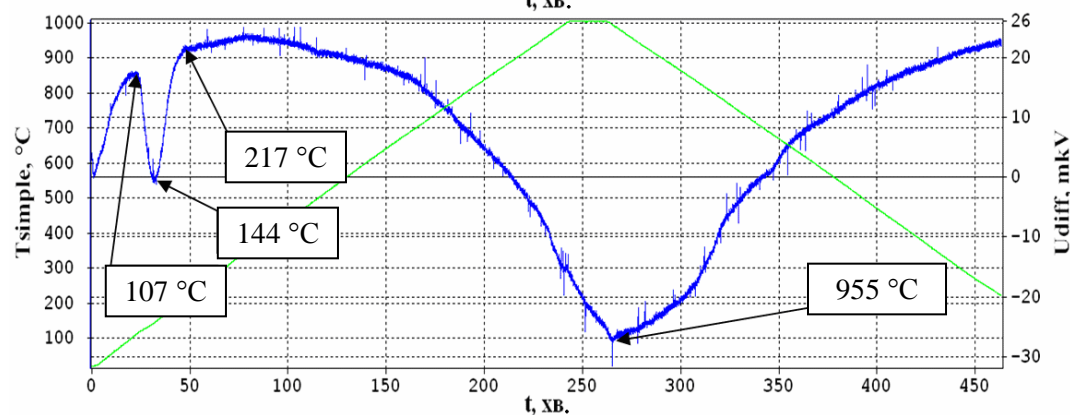
Таблиця 5

Результати термогравіметричного аналізу зразків природного і кислотно модифікованого БТ

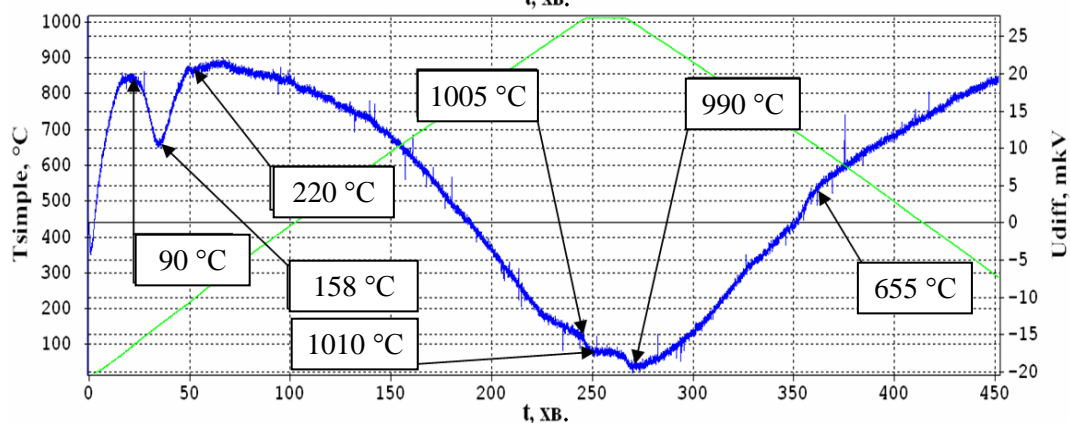
Зразок	Основний ефект			Абсолютна втрата маси, %		
	Тип	T_0	T_M	при T_M	в інтервалі 25–158 °C	в інтервалі 25–500 °C
ПБТ	Ендо	104	145	1.5	1.9	3.9
БТ+H ₂ SO ₄	Ендо	107	144	3.3	1.9	5.2
БТ+HNO ₃	Ендо	90	158	1.2	1.7	2.9
БТ+H ₃ PO ₄	Ендо	88	157	2.2	2.6	4.8
БТ+HCl	Ендо	98	154	4.9	1.3	6.2



А



Б



В

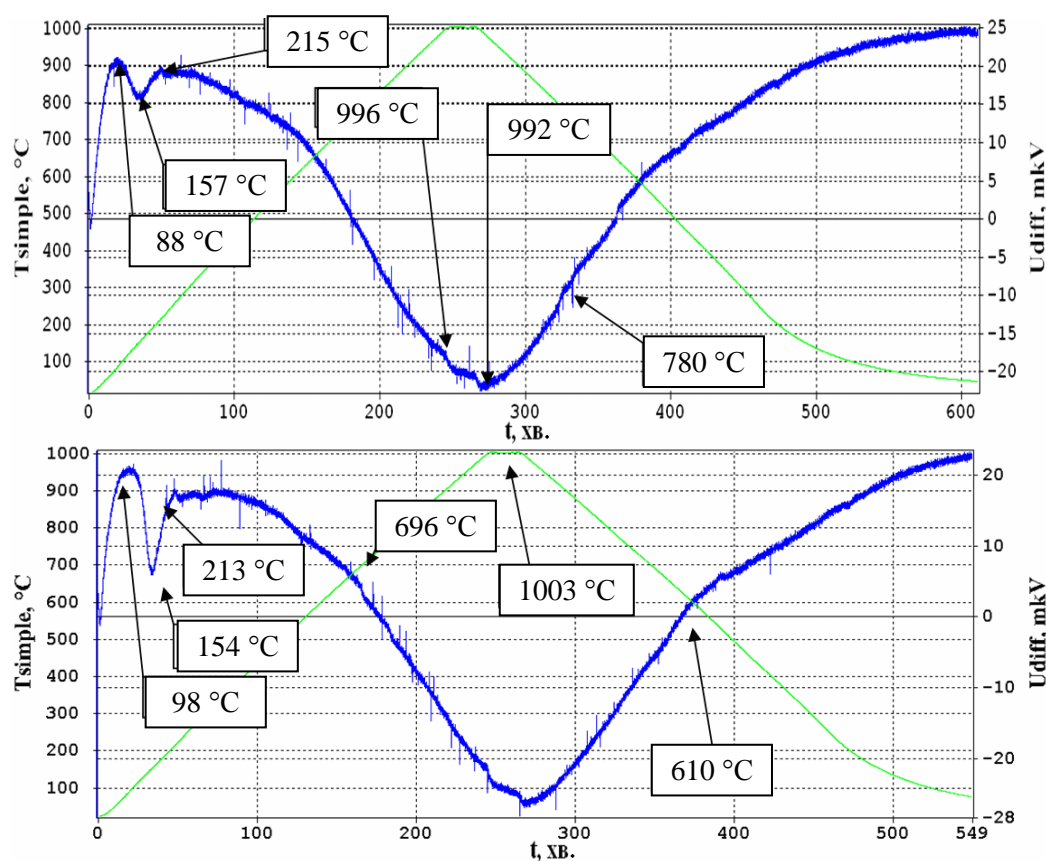


Рис. 4. Термограми хімічно модифікованих зразків БТ
 А – природна форма БТ, Б–Д – базальтові туфи, модифіковані H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl відповідно

Друга стадія термолізу протікає у температурному інтервалі 200–500°C. Їй відповідає виділення „структурованої” води, яка координаційно та хімічно зв’язана з кристалічною ґраткою мінералу і утворює аквакомплекси з відповідними катіонами натрію, калію і кальцію [38]. При кислотному модифікуванні природного БТ, як і цеолітів, та перетворенні їх у H^+ – форму відбувається енергетична гомогенізація їхньої кристалічної ґратки, що зумовлює зміщення основного ендотермічного ефекту кривої термограми в область вищих температур [27, 38, 39].

В області температур 400–550 °C на кривих термограм зразків природного і хімічно модифікованого БТ спостерігається поява неглибокого ендотермічного ефекту, який відповідає початку процесу дегідроксилювання поверхні за рахунок відщеплення –ОН груп [27]. Йому відповідає незначна втрата маси на кривих. На кривих термограм кислотно модифікованих зразків спостерігається поява двох ендотермічних ефектів, які відповідають поступовому відщепленню –ОН груп, що відрізняються за своєю температурною стійкістю. Цей процес пояснюється енергетичною неоднорідністю їх поверхні та присутністю в них декількох типів –ОН груп [27, 29, 35, 39, 40].

У високотемпературній області 525–1000 °C спостерігається поява нечіткого ендотермічного ефекту, який відповідає сукупності кількох процесів: більш глибокого дегідроксилювання поверхні, руйнуванню та аморфізації кристалічної структури БТ. У процесі активації зразків кислотами відбувається їх декатіонування тобто видалення обмінних катіонів натрію, калію і кальцію та заміна їх водневими йонами, які здатні інтенсивно зв’язувати молекули води. Це впливає на катіонну густину каркасу БТ, розмір каналів, які стають більш доступними для молекул води [39, 40, 41, 42]. За даними термолізу зразок природного БТ характеризується нижчою термічною стійкістю порівняно з кислотно активованим.

Висновки

Для хімічного модифікування БТ найкраще використовувати 3 М розчини неорганічних кислот. Під впливом хімічної обробки розчинами мінеральних кислот покращення сорбційних характеристик відбувається за рахунок катіонообмінного необоротного процесу.

Кислотна модифікація по відношенню до БТ є специфічною та залежить від типу кислоти. За ефективністю модифікування неорганічні кислоти можна розташувати в ряд: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$. Найкращими модифікаторами є розчини хлоридної та сульфатної кислот, оскільки в процесі обробки відбувається вимивання оксидних фаз, за рахунок чого зростає дефектність поверхні.

Кислотна активація сорбційних властивостей БТ пов'язана з перебігом на межі поділу адсорбент – адсорбат йонообмінних процесів за участю поверхневих йонів гідрогену: $n\text{H}^+(\text{s}) + \text{Me}^{n+}(\text{v}) = n\text{H}^+(\text{v}) + \text{Me}^{n+}(\text{s})$.

Обробка БТ у розчинах HCl і H_2SO_4 не призводить до появи нових дифракційних максимумів. Цей факт свідчить про те, що в результаті кислотної обробки у розчині HCl не утворюються малорозчинні хімічні сполуки, які б формували нові фази в складі базальтового туфу.

Результати ІЧ-спектрального аналізу кислотного модифікованих зразків БТ показують, що шляхом модифікування природного БТ можна цілеспрямовано змінювати природу та концентрацію поверхневих активних центрів і створювати сорбенти з прогнозованими властивостями.

Список використаної літератури

1. Шляхи використання базальтового туфу. Дослідження сорбційних властивостей / А. Г. Волощук, Є. П. Пастушенко, К. О. Волощук, М. В. Юрійчук // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 5. – С. 19–22.
2. Арипов Е. А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование / Арипов Е. А. – Ташкент : Фан, 1970. – 254 с.
3. Тарасевич Ю. И. Получение модифицированных сорбентов и их применение для очистки воды от тяжелых металлов / Ю. И. Тарасевич, Г. М. Климова // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 2. – С. 107–116.
4. Швець О. М. Сорбційні властивості термо- і хімічно модифікованих зразків базальтового туфу / О. М. Швець, А. Г. Волощук // Сучасні напрямки розвитку хімії : міжнар. конф. студ. та аспір., 21–25 вер. 2004 р.: тези доп. – Одеса, 2004. – С. 131.
5. Лихарева О. Б. Повышение сорбционной активности опоки термическим и химическим модифицированием / О. Б. Лихарева, М. Г. Иванов, А. И. Матерн // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – № 16. – С. 415–420.
6. Мальований М. С. Модифікація природних цеолітів та перспективи їх використання / М. С. Мальований, З. С. Одноріг, І. О. Гузьова // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 5. – С. 10–12.
7. Влияние кислотной активации на химический состав и строение слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич, О. Н. Годованая, Е. Г. Сивалов, И. И. Марцин // Укр. хим. журн. – 1976. – № 1. – С. 48–52.
8. Онищенко А. Д. Влияние кислотной обработки на физико-химические свойства морденитовых пород Закарпатья / А. Д. Онищенко, Н. В. Турунина, В. Г. Ильин // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 4. – С. 361–364.
9. Самчук А. І. Фізико-хімічні властивості модифікованих природних сорбентів / А. І. Самчук, А. М. Калініченко, І. М. Котвіцька // Мінералогічний журн. – 2005. – Т. 27, № 1. – С. 51–56.
10. Челищев Н. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Т., Володин В. Ф. – М. : Наука, 1987. – 176 с.
11. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. – Л. : Госхимиздат, 1959. – 505 с.

12. Хавезов И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Малев; [пер. с болг. Г. А. Шейниной]; под ред. С. З. Яковлевой. – Л. : Химия, 1983. – 144 с.
13. Галимов Ж. Ф. Методы анализа катализаторов нефтепереработки / Ж. Ф. Галимов, Г. Т. Дубинина, Р. М. Масачутов – М. : Химия, 1973. – 192 с.
14. Технология катализаторов / [Мухленов И. П., Добкина Е. М., Дерюжкина В. М., Сороко В. В.]; под ред. И. П. Мухленова. – [3-е изд.]. – Л. : Химия, 1989. – 279 с.
15. Щукин Е. Д. Механические испытания катализаторов и сорбентов / Е. Д. Щукин, А. И. Бессонов, С. А. Паранский – М. : Наука, 1971. – 55 с.
16. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг; [пер. с англ. В. А. Эльтекова и Ю. А. Эльтекова]. – М. : Мир, 1970. – 407 с.
17. Голяр Н. Г. Туфи : використання в галузях економіки / Голяр Н. Г. – Рівне, 2002. – 30 с.
18. Цимбалюк В. В. Сорбція йонів важких металів на кислотно-модифікованих зразках базальтового туфу / В. В. Цимбалюк, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Наук. вісн. Чернів. унів. Серія : Хімія. – Чернівці : Рута, 2011. – Вип. 555. – С. 84–88.
19. Цимбалюк В. В. Вплив термічної обробки на сорбційні властивості базальтового туфу / В. В. Цимбалюк, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 12. – С. 85–90.
20. Коробов М. В. Производство активностей / М. В. Коробов // Химическая энциклопедия : в 5 т. / редкол. : Зефиоров Н. С. (глав. ред.) [и др.]. – М. : Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1995. – Т. 4. – С. 188.
21. Китикова Н. В. Влияние термической обработки на сорбционную активность фосфатов кальция и магния / Н. В. Китикова, И. Л. Шашкова, А. Г. Дьяченко // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 2. – С. 211–216.
22. Швець О. М. Сорбційні властивості термо- і хімічно модифікованих зразків базальтового туфу / О. М. Швець, А. Г. Волощук // Сучасні напрямки розвитку хімії : міжнар. конф. студ. та аспір., 21–25 вер. 2004 р.: тези доп. – Одеса, 2004. – С. 131.
23. Волощук А. Г. Вплив хіміко-термічного модифікування на фізико-хімічні властивості базальтового туфу / А. Г. Волощук, В. В. Цимбалюк, І. М. Кобаса // Наук. вісник Чернів. унів. Серія : Хімія. – Чернівці : Рута, 2009. – Вип. 453. – С. 63–68.
24. Абляев Э. Ш. Редокс-центры природных минеральных сорбентов при активации / Э. Ш. Абляев // Узбекский хим. жур. – 1989. – № 2. – С. 15–18.
25. Чернявская Н. Б. Адсорбция цеолитами катионов в зависимости от их строения / Н. Б. Чернявская // Журн. общ. химии. – 1977. – Т. 47, № 9. – С. 1933–1936.
26. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич – К. : Наукова думка, 1976. – 370 с.
27. Кюсе Т. О. Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / Т. О. Кюсе. – Одеса, 2011. – 21 с.
28. Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy / M. S. Joshi, V. V. Joshi, A. L. Choudhari, M. W. Kasture // Materials Chemistry and Physics. – 1997. – V. 48, Iss. 2. – P. 160–163.
29. Рентгенофазовое исследование Pd (II)-Cu (II) катализатора, закрепленного на базальтовом туфе / Т. Л. Ракитская, Л. И. Резник, Т. О. Кюсе [и др.] // Вісник Одеського національного університету. Серія : Хімія. – 2007. – Т. 12, Вип. 2. – С. 99–110.
30. Sari A. Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay / Ahmet Sari, Mustafa Tuzen, Mustafa Soylak // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 144, № 1–2. – P. 41–46.
31. Sakicioglu-Ozkan F. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite / F. Sakicioglu-Ozkan, S. Ulku // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – V. 77, Iss. 1. – P. 47–53.
32. Elaiopoulos K. Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece / K. Elaiopoulos, Th. Perraki, E. Grigoropoulou // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V. 112, Iss. 1–3. – P. 441–449.
33. ІЧ-спектральні характеристики природного та хімічно-модифікованого базальтового туфу / Т. Л. Ракитська, Т. О. Кюсе, С. Е. Самбурський [та ін.] // XII наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2009», 1–4 черв. 2009 р. : зб. наук. пр. – Львів : Вид. центр Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2009. – С. Н-2.
34. Mozgawa W. Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites / W. Mozgawa, T. Wajda // J. Mol. Struct. – 2006. – № 792–793. – P. 170–175.
35. ИК-спектры сколезита Грузии / Г. В. Цицишвили, С. Л. Уротадзе, Г. П. Цинкаладзе [и др.] // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 8. – С. 101–103.

36. Чарквиани М. К. Инфракрасная спектроскопия природных высококремнистых цеолитов / М. К. Чарквиани, Г. В. Цицишвили, Г. П. Цинцаладзе // Клиноптилолит. – Тбилиси: Мецниереба. – 1977. – С. 259–263.
37. The catalytic activity of cobalt-exchanged mordenites for the abatement of NO with CH₄ in the presence of excess O₂ / M. C. Campa, I. Luisetto, D. Pietrogiacomì, V. Indovina // Applied Catalysis B : Environmental. – 2003. – V. 46, Iss. 3. – P. 511–522.
38. Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів / В. Загордонський, В. Василечко, П. Стащук, Г. Грищук // Вісн. Львів. унів. Сер. хім. – 2004. – Вип. 44. – С. 247–256.
39. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
40. Троцький В. І. Адсорбція стічних вод хімічно-активованими цеолітами / В. І. Троцький, Я. М. Ханік, С. Г. Ягольник // Наук. вісн. УкрДЛТУ. – Львів: УкрДЛТУ. – 2004. – Вип. 14.4. – С. 265–268.
41. Badania nad przydatnością zakarpatskiego klinoptylolitu do adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych / V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G. V. Gryshouk, R. Lebeda // Ochrona Srodowiska. – 1998. – № 3. – S. 27–30.
42. Адсорбція європію на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Грищук, М. Дерев'яно [та ін.] // Вісн. Львів. унів. Сер. хім. – 2008. – Вип. 49, Ч. 1. – С. 170–179.

Одержано редакцією 17.02.2014

Прийнято до публікації 05.03.2014

Аннотация. Цимбалюк В. В. Воздействие кислотного модифицирования на состав и структуру базальтового туфа. *Исследовано влияние природы кислоты на степень декатионирования, статическую обменную емкость, интенсивность дифракционных максимумов базальтового туфа. Обработка базальтового туфа в растворах HCl и H₂SO₄ не влечет к появлению новых дифракционных максимумов. Этот факт свидетельствует о том, что в результате кислотной обработки в растворе HCl не образуются малорастворимые химические соединения, которые могут формировать новые фазы в составе базальтового туфа. Наличие дифракционных максимумов, которые симбатно меняют свою интенсивность при обработке в H₂SO₄ и HCl, указывает на то, что характер химических процессов, которые вызывают эти изменения, не зависит от природы кислоты. Проведен детальный ИК-спектральный и термогравиметрический анализ кислотного модифицированных образцов базальтового туфа. Спектры образцов существенно отличаются в области частот 3523-3628 см⁻¹, что характеризует наличие и относительную силу брэнстедовских кислотных центров Si-(OH)-Al. Частота колебаний -OH группы для кислотного модифицированных образцов уменьшается с увеличением силы кислоты. Показано, что путем модифицирования природного базальтового туфа можно целенаправленно изменять природу и концентрацию поверхностных активных центров и создавать сорбенты с прогнозируемыми свойствами.*

Ключевые слова: *базальтовый туф, кислотное модифицирование, декатионирование, обменная емкость, ИК-спектры, сорбент.*

Summary. Tsymbalyuk V. V. Impact of acid modification on the composition and structure of basalt tuff. *The influence of acid nature on the decationization degree, static exchange capacity and intensity of diffraction maxima of basaltic tuff (BT) is studied. The acidic activation of the BT sorption properties is related with ion-exchange processes at the absorbent-adsorbate separation boundary; this proceeds with participation of the surface hydrogen ions viz., $nH^+(s) + Me^{n+}(v) = nH^+(v) + Me^{n+}(s)$. In the case of the hydrochloric and sulfuric acid treatment a leaching of the oxide phases from the BT surface occurs; this results in rising of the surface defects. The basaltic tuff treatment in the HCl and H₂SO₄ solutions*

does not lead to appearance of new diffraction maxima. The latter fact suggests that the acidic treatment in the HCl solution does not yield slightly soluble compounds, which could form new phases as a part of basaltic tuff. The presence of diffraction maxima, which change their intensity symbatically during the HCl and H₂SO₄ treatment, indicates that the character of chemical processes that cause these changes does not depend on the acid nature. A detailed analysis of the acid modified samples of the basaltic tuff is performed by IR-spectroscopy and thermogravimetry techniques. The spectra significantly differ in the frequency range of 3523–3628 cm⁻¹ that characterizes the presence and relative power of the Brønsted acid sites, namely, the Si-(OH)-Al. The OH-group vibration frequency in the acid modified samples decreases with increasing the acid power. The results of IR-spectroscopic analysis of the chemically modified BT samples allows one to conclude that acidic modification of natural BT facilitates obtaining of an effective sorbent suitable for multifield usage, particularly in water treatment technology. It has been shown that new sorbents with predictable properties can be modeled by a direct change of the nature and concentration of the surface active sites during modification of natural basaltic tuff samples.

Keywords: basaltic tuff, acidic modification, decationization, exchange capacity, IR-spectra, sorbent.

УДК 547.92

В. А. Минаева, О. П. Черкасова, А. В. Хмара,
Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРАГЕРЦОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КОРТИКОСТЕРОНА, ДЕЗОКСИКОРТИКОСТЕРОНА, АЦЕТАТА ДЕЗОКСИКОРТИКОСТЕРОНА И АЦЕТАТА КОРТИКОСТЕРОНА

Методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G(d) проведены расчеты равновесных молекулярных геометрий, колебательных частот, интенсивностей полос терагерцового поглощения и активностей линий нерезонансного комбинационного рассеяния кортикостероидных гормонов кортикостерона, дезоксикортикостерона, дезоксикортикостерон ацетата и кортикостерон ацетата, проявляющих минералокортикоидное действие. Рассчитанные значения активностей нормальных колебаний преобразованы в интенсивности. На основе квантово-химических расчетов частот и форм нормальных колебаний этих молекул проведено отнесение полос терагерцового поглощения и линий комбинационного рассеяния в экспериментальных спектрах. Сравнение рассчитанных спектров с экспериментальными данными позволяет провести надежное отнесение всех наблюдаемых полос терагерцового поглощения и линий в спектрах комбинационного рассеяния. Результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Отклонения могут быть связаны с межмолекулярным взаимодействием и специфическими эффектами кристаллической упаковки. Дано объяснение соответствующим частотным сдвигам при изменении морфологии молекулы.