

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Цимбалюк Валентина Василівна



УДК 546:621.3.049.75

**АДСОРБЦІЙНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ
НА ОСНОВІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ**

02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Чернівці – 2011

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Кобаса Ігор Михайлович,
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
завідувач кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Кублановський Валерій Семенович,
Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України,
завідувач відділу електрохімії водних розчинів

кандидат хімічних наук, доцент
Вінклер Ігор Аронович,
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
доцент кафедри фізичної хімії та екології хімічних виробництв

Захист відбудеться 20 січня 2012 р. о 13.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 76.051.10 хімічного факультету Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича за адресою: 58012, м. Чернівці, вул. Лесі Українки, 25.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича за адресою: 58012, м. Чернівці, вул. Лесі Українки, 25.

Автореферат розіслано „_____” грудня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук, доцент



С. Д. Борук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. 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 якісної питної води. Глобальна екологічна криза, динамічно наростаюче антропогенне навантаження на водні екосистеми нагально вимагають докорінних змін у водогосподарській політиці держави. Особливо це стосується України, яка відноситься до малозабезпечених прісною водою країн, а переважна частина її економіки – надто водомістка.

Вагому роль у розв'язанні водоекологічних 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 оцінюється в 1 млрд. тон. 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 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.

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.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася згідно з тематичними планами науково-дослідних робіт Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича та згідно з бюджетною тематикою Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України з координаційного плану науково-експертної Ради „Хімія, хімічна технологія, хімічне машинобудування”: „Синтез, властивості та застосування нових функціональних матеріалів на основі оксидів і сульфідів металів” (№ держреєстрації 0107U001792).

Мета і завдання дослідження. Мета дослідження полягала у виявленні, інтерпретації й узагальненні особливостей формування адсорбційних і каталітичних властивостей природного БТ, його хімічно й термічно модифікованих форм,

з'ясуванні особливостей їх участі в адсорбційних і каталітичних процесах та можливостей практичного використання.

Для досягнення мети необхідно виконати такі наукові завдання:

- 1) оцінити функціональні можливості природного базальтового туфу як адсорбента та каталізатора;
- 2) дослідити вплив способів модифікування на хімічний склад, структуру і фізико-механічні властивості базальтового туфу та з'ясувати природу поверхневих активних центрів;
- 3) дослідити можливості й ефективність використання термічно, хімічно і хіміко-термічно модифікованого базальтового туфу як адсорбента, каталізатора та інгібітора корозії;
- 4) установити закономірності адсорбції йонів важких металів та барвників і сформулювати принципи створення на основі БТ ефективних сорбентів для очищення питних та стічних вод від йонних і молекулярних забруднень;
- 5) дослідити вплив хімічного складу та структури природного і модифікованого базальтового туфу на його каталітичні властивості в модельній реакції розкладу гідроген пероксиду;
- 6) з'ясувати технологічні можливості та особливості використання розроблених композиційних матеріалів на основі базальтового туфу в технології очищення реальних і стічних вод.

Об'єкт дослідження – природний базальтовий туф і хімічно, термічно та хіміко-термічно модифіковані композиційні матеріали на його основі.

Предмет дослідження – закономірності формування адсорбційних і каталітичних властивостей матеріалів на основі базальтового туфу залежно від способу його модифікування.

Методи дослідження: гравіметричний і титриметричний хімічний аналіз, атомно-абсорбційний, рентгеноструктурний і рентгенофазовий аналіз, вимірювання питомої поверхні (метод БЕТ), ртутна порометрія, хімічне, термічне і хіміко-термічне модифікування поверхні, ІЧ-спектроскопія, кінетичні та адсорбційні методи.

Наукова новизна одержаних результатів.

Уперше:

- досліджено хімічний склад і структуру природного базальтового туфу родовища „Полицьке-2”;
- проаналізовано вплив температури прожарювання на втрату маси, пористість і питому поверхню базальтового туфу;
- встановлено особливості хімічної взаємодії природного і термічно модифікованого базальтового туфу з розчинами кислот та лугів;
- здійснено інтерпретацію ІЧ-спектрів термічно та хімічно модифікованих зразків базальтового туфу;
- проаналізовано особливості сорбції йонів важких металів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) на гранулах і порошкоподібних термічно, хімічно та хіміко-термічно модифікованих зразках базальтового туфу;

- досліджено каталітичні властивості базальтового туфу в модельній реакції розкладу гідроген пероксиду;
- проведено апробацію композиційних сорбентів на основі базальтового туфу в технології очищення реальних питних і стічних вод.

Удосконалені:

- методика кислотного модифікування базальтового туфу та критерії вибору оптимальної концентрації кислот;
- методологія вибору оптимальних умов хіміко-термічного модифікування базальтового туфу;
- методика дослідження процесу корозії сталі у гетерогенних системах: водний сольовий розчин – базальтовий туф.

Набула подальшого розвитку:

- концепція про доцільність хімічного, термічного та хіміко-термічного модифікування природних мінеральних сорбентів для підвищення їх адсорбційної здатності та каталітичної активності.

Практичне значення одержаних результатів. Дослідження дали змогу встановити хімічний склад і структуру природного та модифікованого базальтового туфу родовища „Полицьке-2”, сформулювати принципи вибору оптимальних умов модифікування поверхні базальтового туфу та встановити закономірності впливу модифікування на його адсорбційні та каталітичні властивості. Теоретичні узагальнення та методологічні прийоми можуть бути використані при дослідженні хімічного складу, структури та фізико-хімічних властивостей інших природних сорбентів.

Зроблений в дисертації огляд літератури з адсорбційних і каталітичних властивостей природних мінералів та отримані експериментальні результати використані при викладанні курсів „Фізична хімія”, „Основи екології”, „Охорона природи” в Уманському державному педагогічному університеті імені Павла Тичини. Результати дисертаційної роботи апробовані та впроваджені у виробничому управлінні водопровідно-каналізаційного господарства „Уманьводоканал”, що дозволило суттєво збільшити економічний і екологічний ефекти.

Особистий внесок здобувача полягає в цілеспрямованому, відповідальному та творчому виконанні досліджень як в експериментальному, так і в аналітичному плані (підбір і аналіз літературних та науково-технічних джерел, виконання експерименту, проведення хімічних досліджень, аналіз одержаних результатів). Постановка завдання, обговорення результатів дослідження та формулювання висновків проводилися спільно з науковим керівником д.х.н., професором І.М. Кобасою і науковим консультантом к.х.н., доцентом А.Г. Волощуком.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на міжнародних наукових конференціях „Сучасні проблеми фізичної хімії” (Донецьк, 2009 р.), „Advanced Water Supply and Wastewater Treatment: A road to Safer Society and Environment” (Lviv, 2010), „Chemistry and chemical technology” (Lviv, 2010), „Kluczowe aspekty naukowej działalności – 2011” (Przemyśl, 2011), „Прикладная физико-неорганическая химия” (Севастополь, 2011); всеукраїнських наукових конференціях „Хімія в структурі природничих наук: стан

та перспективи розвитку” (Умань, 2009 р.), „Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні” (Київ, 2009 р.), „Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 2009 р., 2011 р.), „Хімічні Каразінські читання – 2011” (Харків, 2011 р.); регіональних науково-практичних конференціях „Природничі науки і освіта у вимірах ХХІ століття” (Умань, 2011 р.).

Публікації. Результати досліджень, викладених у дисертації, опубліковані в 8 статтях у наукових журналах і збірниках наукових праць і тезах 11 доповідей на наукових конференціях.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, 9 додатків і списку використаних джерел. Роботу викладено на 240 сторінках друкованого тексту, вона містить 62 рисунки та 43 таблиці. Список використаних джерел складається з 279 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовані її мета та завдання, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** систематизовані дані літератури про властивості, класифікацію, хімічний склад і структуру природних мінеральних сорбентів. Узагальнено вплив способів модифікування на адсорбційні властивості природних мінералів, фізико-хімічні аспекти адсорбційних процесів за їх участю, роль у процесах водопідготовки та водоочищення. Проаналізовано використання природних мінералів цеолітної структури як каталізаторів, носіїв металокомплексних каталізаторів, інгібіторів корозії сталі. На основі детального аналізу обґрунтовано вибір предмета й об'єктів досліджень, сформульовано мету й основні завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** описано методи дослідження, які використовувались у роботі, обґрунтовано вибір методик дослідження структури базальтового туфу та його сорбційних і каталітичних властивостей.

У **третьому розділі** викладено результати дослідження впливу способу модифікування на хімічний склад і структуру базальтового туфу (БТ). 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) %. Середньостатистичні результати аналізу хімічного складу туфу, виражені через масові відсотки оксидів, наведені в табл. 1. Аналіз зразків БТ проводили методами класичного хімічного аналізу (визначення Si, Al, Fe, Mg, Ca, P і S), полуменевої фотометрії (визначення Na і K) й атомно-абсорбційної спектроскопії.

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

Узагальнення результатів аналізу показує, що БТ є алюмосилікатами з масовим співвідношенням $Si/Al = 4,7 \div 5,9$, котрі містять Ферум в кількості $68 \div 74$ 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 $0,71 \div 0,08$ г/кг.

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

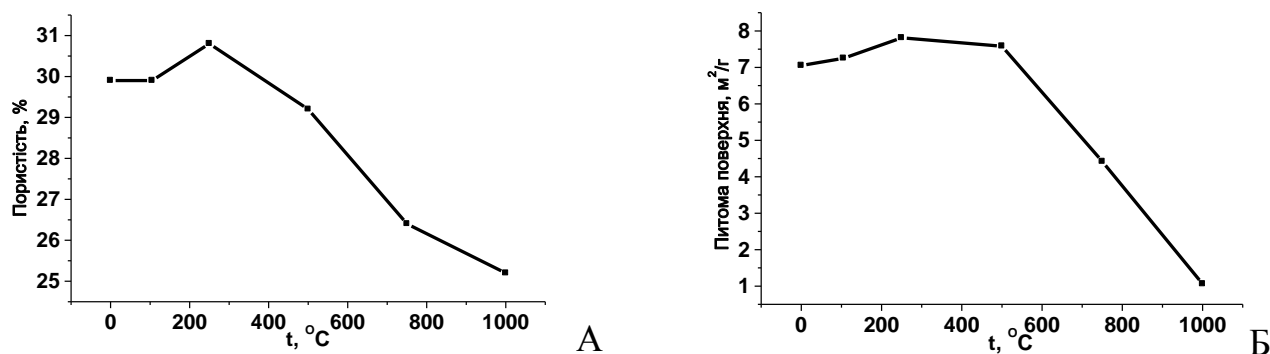


Рис. 1. Вплив температури модифікування на величину пористості (А) та питомої поверхні (Б) гранул БТ (час модифікування 4 год)

Як видно з отриманих результатів (рис. 1), пористість гранул і питома поверхня ($1,0 < d < 2,0$ мм) БТ залежать від температури їх модифікування. Обидві залежності мають подібний за характером вигляд кривих – досягають екстремальних значень для гранул, прожарених в інтервалі температур $200\text{--}400$ °С. При вищих температурах модифікування спостерігається тенденція до зменшення пористості гранул і питомої поверхні. Екстремальний характер цих залежностей може бути пов'язаний з виділенням гігроскопічної та цеолітної води, що підтверджується результатами, які відображають втрату маси зразків БТ з температурою (табл. 2).

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, показав, що при збільшенні в 10000 разів (рис. 2) на поверхні дисперсних часток природного БТ чітко проявляється пористість, а також видно систему пор і каналів. Пористість дисперсних часток збільшується при термообробці БТ в інтервалі температур від 250 до 400 °С. Подальша термообробка ($400\text{--}1000$ °С) призводить до зменшення геометричних розмірів пор і каналів, що зумовлено „спіканням” порошкоподібних зразків БТ. При температурі 1050 °С „спікання” супроводжується розплавленням мінералу.

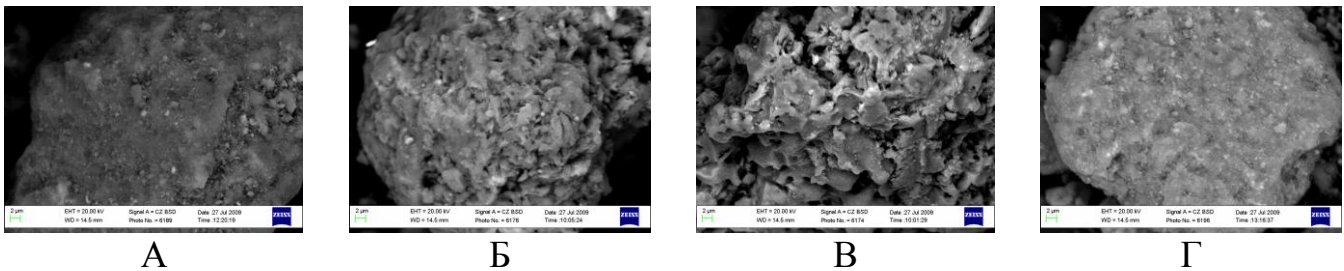


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення дисперсних часток БТ у процесі його термічної модифікації: А – природна форма БТ; Б–Г – базальтовий туф термічно модифікований при 250 °С, 400 °С, 1000 °С відповідно

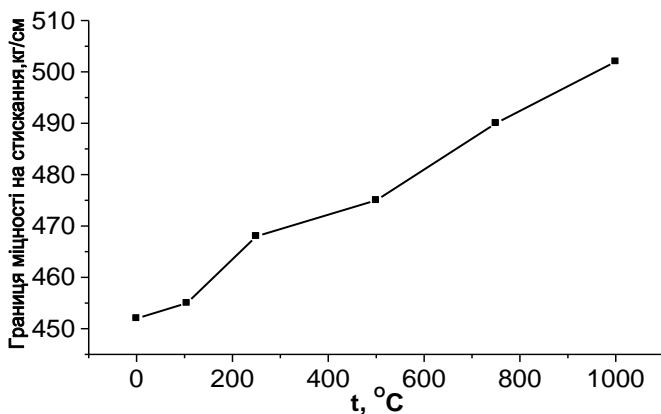


Рис. 3. Вплив температури прожарювання гранул базальтового туфу на межу міцності при стисканні (час прожарювання 4 год)

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: H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₃PO₄. 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 йонів Кальцію, Магнію та суми Алюмінію і Феруму в кислотних витягах і ступінь вимивання хімічних елементів з БТ

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. Викладені вище міркування щодо дії кислот підтверджені результатами хімічного аналізу кислотного-модифікованих 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 важливі дані про ІЧ-спектральні характеристики зразків (рис. 4).

На ІЧ-спектрах поглинання зразків термічно модифікованого БТ (рис. 4 А) присутні смуги валентних коливань $-\text{OH}$ зв'язків з центром приблизно 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 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Для термічно модифікованого БТ при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ смуга валентних коливань $-\text{OH}$ груп характеризується найбільшою інтенсивністю, що свідчить про присутність найбільшої кількості хімічно зв'язаної вологи.

Розташування і форма смуги при 1020 cm^{-1} (внутрішні валентні коливання тетраєдрів 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 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ смуга при 1020 cm^{-1} зникає.

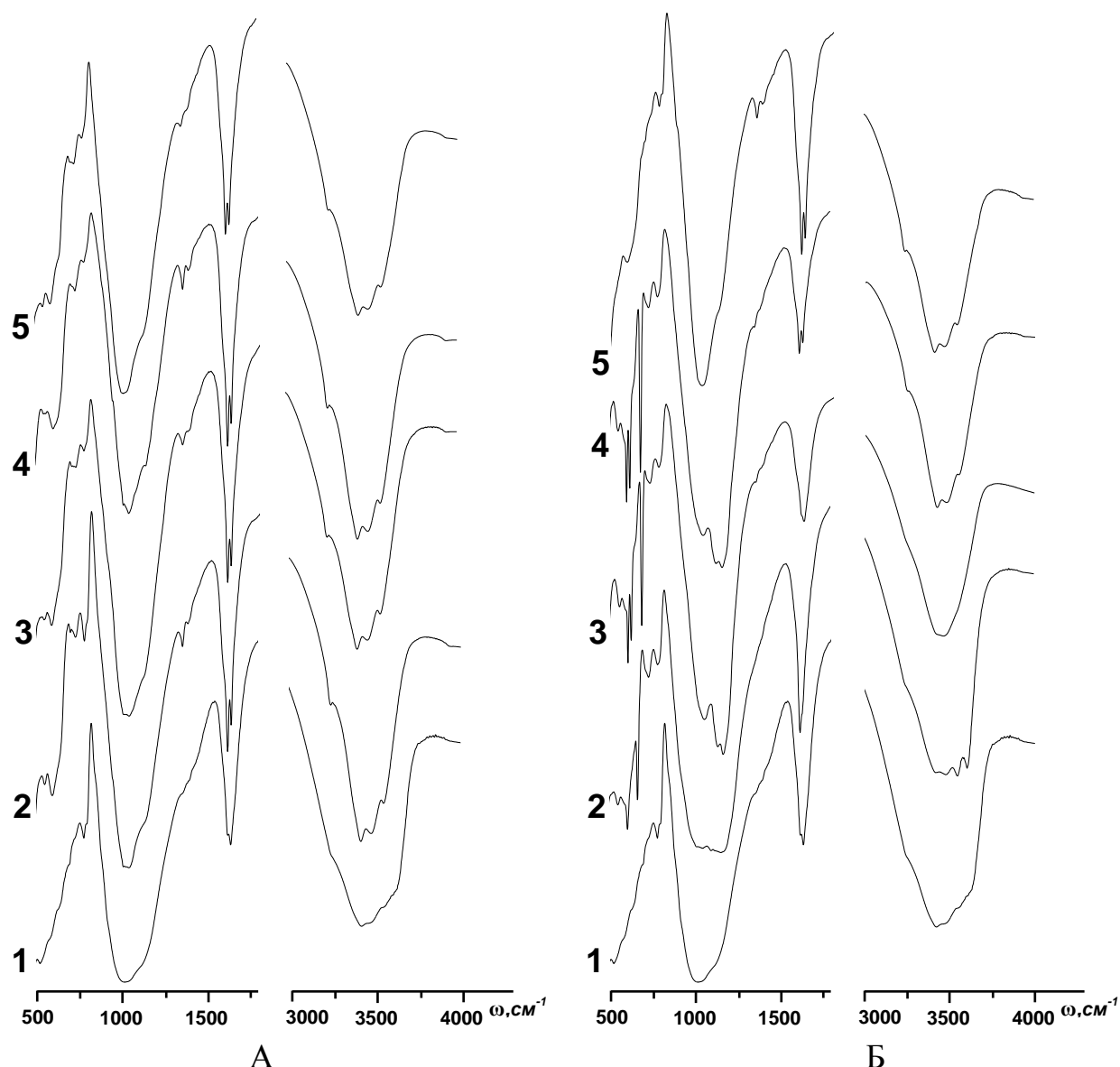


Рис. 4. ІЧ-спектри термічно (А) та хімічно (Б) модифікованих зразків БТ: А) 1 – природна форма БТ; 2–5 – БТ термічно модифіковані при 250, 500, 750, 1000 °С відповідно; Б) 1 – природна форма БТ; 2–5 – БТ хімічно модифіковані HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl відповідно

На спектрах усіх зразків БТ (рис. 4 А) присутня смуга деформаційних коливань $-\text{OH}$ груп молекул води ($1590\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$), яка відповідає координаційно зв'язаній з катіонами кристалічної ґратки сорбованій волозі. Зі збільшенням температури модифікації зразків пік деформаційних коливань зміщується в область вищих частот (рис. 4 А), а інтенсивність смуги падає. 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 $-\text{OH}$ групи та продукти їх дегідроксилювання.

При кислотній обробці зразків БТ (рис. 4 Б) смуга при 1020 cm^{-1} зсувається в область більших значень хвильових чисел ($1024\text{--}1029\text{ cm}^{-1}$), що свідчить про

кислотне деалюмінівання. Найінтенсивніше вимивання атомів алюмінію проходить на зразках, модифікованих хлоридною та сульфатною кислотами ($1028\text{--}1029\text{ см}^{-1}$). При цьому з'являються дуже інтенсивні смуги, одна зі смуг при $1087\text{--}1114\text{ см}^{-1}$ зумовлена наявністю аморфного кремнезему. У зразку природного БТ плече зумовлене внутрішніми 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 внаслідок переведення їх у H^+ -форму. Це свідчить про збільшення кількості лігандної води у зразках і зростання адсорбційної здатності внаслідок активації.

Щодо смуги з центром при 3500 см^{-1} (рис. 4 Б), то на кислотно модифікованих зразках, видно ускладнення форми смуги при $3417\text{--}3499\text{ см}^{-1}$, зумовлене аморфізацією базальтового туфу. Спектри зразків істотно відрізняються в області частот $3523\text{--}3628\text{ см}^{-1}$, що характеризує наявність і відносну силу бренстедівських кислотних центрів $\text{Si}(\text{OH})\text{-Al}$. Частота коливань -OH групи для кислотно модифікованих зразків зменшується зі збільшенням сили кислоти. Результати ІЧ-спектрального аналізу термічно та хімічно модифікованих зразків БТ показують, що шляхом модифікування 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.

У **четвертому розділі** обговорюється вплив способів модифікування на адсорбційні властивості БТ. Для вивчення впливу термічної обробки на сорбційні властивості БТ проведено дослідження сорбції фторид-йонів на гранулах БТ природної форми й термічно модифікованих гранулах, у динамічному та статичному режимах з водних розчинів NaF ($0,02\text{ моль/дм}^3$). Концентрацію йонів F^- у розчинах до та після сорбції визначали йонометрично.

Таблиця 5

Вплив температури попереднього прожарювання гранул БТ на його динамічну сорбційну ємність по відношенню до фторид йонів (витрата розчину NaF $1\text{ см}^3/\text{хв}$)

Т, °С	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

Аналіз одержаних результатів (табл. 5) показує, що динамічна сорбційна ємність БТ є функцією двох параметрів: температури прожарювання і величини pH розчинів NaF . Попередня термічна обробка гранул туфу в інтервалі температур $105\text{--}500\text{ °С}$ підвищує їх сорбційну ємність. При цьому, вплив термічної обробки помітніший у випадку сорбції фторид йонів зі слабкокислих і нейтральних розчинів.

З підвищенням рН розчину активуючий вплив термічної обробки на сорбційну активність БТ зменшується.

У якості модельних барвників під час дослідження адсорбційних властивостей термічно модифікованих зразків БТ використовували метиленовий блакитний (МБ) і нейтральний червоний (НЧ). Вибір цих барвників зумовлений 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.

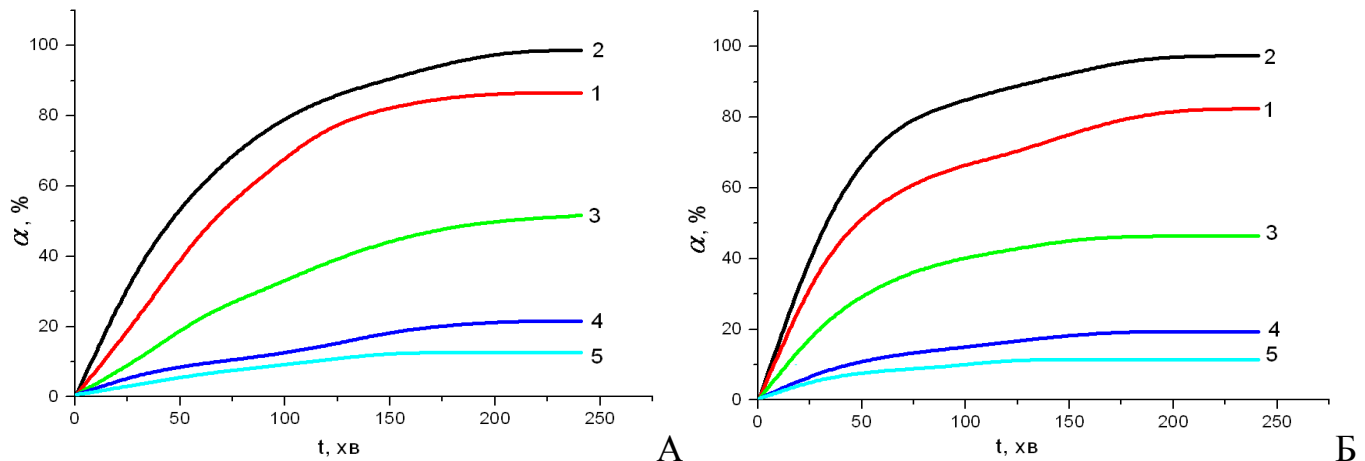


Рис. 5. Кінетика адсорбції метиленового блакитного (А) і нейтрального червоного (Б) на термічно модифікованому БТ. Температура модифікування, °С: 1 – 105; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 750; 5 – 1000. Концентрація барвника: $1,07 \cdot 10^{-4}$ моль/л

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 α зменшується пропорційно підвищенню температури модифікування. Ступінь адсорбції барвників зростає з часом, досягаючи рівноважних значень. Така ж за характером закономірність спостерігалася для всіх досліджених концентрацій барвників.

Таблиця 6

Відносна швидкість адсорбції барвників ($C_0 = 2,0 \cdot 10^{-4}$ 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

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 (моль/дм ³)·10 ⁴ мг/дм ³		Температура модифікування, °С				$\Gamma_{250}/\Gamma_{1000}$
		250		1000		
		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

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.
- 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.

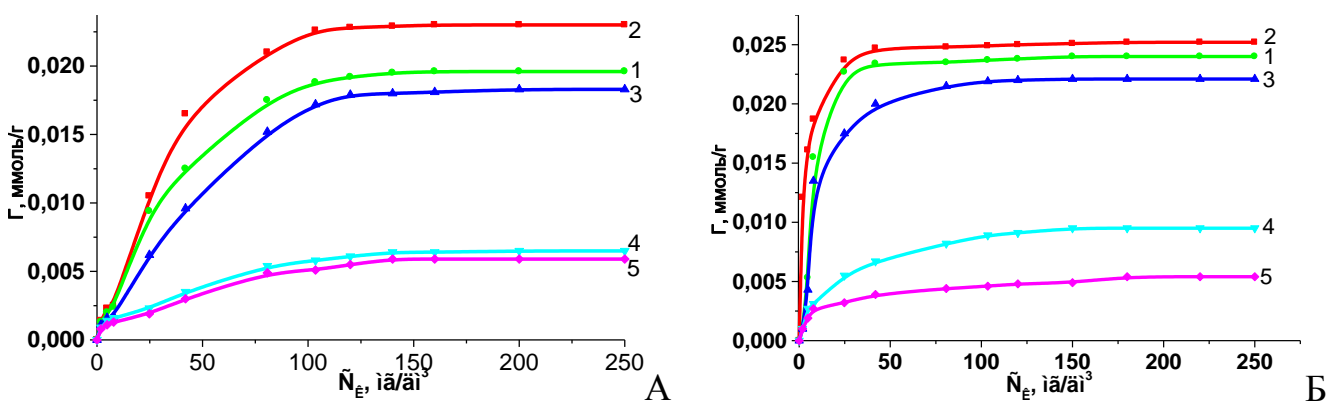


Рис. 6. Ізотерми адсорбції МБ (А) та НЧ (Б) на термічно модифікованих зразках БТ. Температура модифікування, °С: 1 – 105; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 750; 5 – 1000. Час адсорбції – 240 хв

Аналіз ізотерм адсорбції барвників (рис. 6) на термічно модифікованих зразках БТ показує, що вони відносяться до L-типу (ізотерми Ленгмюра). Такий

характер залежностей свідчить про мономолекулярну адсорбцію і дозволяє визначити максимальну сорбційну ємність зразків БТ.

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.

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	
			$\text{\AA}^2/\text{г}$	$\text{м}^2/\text{г}$
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

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 адсорбату, а з іншого – впливає на фізико-хімічний стан поверхні адсорбенту. Одним із чинників, який визначає механізм і величину адсорбції з розчинів на поверхні дисперсних оксидів, є величина рН точки нульового заряду поверхні ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$). Величина $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ залежить від кислотно-основних властивостей поверхні, які змінюються від розподілу електронної густини на поверхні твердого тіла. Виявлений у роботі зв'язок між теплотою змочування оксидів водою ($-\Delta \dot{G}_{i_2, i_1}$) та величиною $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ також указує на те, що точка нульового заряду поверхні є характеристичною константою оксидів:

$$(-\Delta \dot{G}_{i_2, i_1}) = 4,6 \cdot R \cdot T \cdot \text{pH}_{\text{ТНЗ}} + \text{const} \quad (1)$$

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

$$\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = \omega_{\text{SiO}_2} \cdot \text{pH}_{\text{ТНЗ}}(\text{SiO}_2) + \omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \text{pH}_{\text{ТНЗ}}(\text{Al}_2\text{O}_3) + \omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \text{pH}_{\text{ТНЗ}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (2)$$

$$I_P = \omega_{\text{SiO}_2} \cdot I_P(\text{SiO}_2) + \omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot I_P(\text{Al}_2\text{O}_3) + \omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot I_P(\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (3)$$

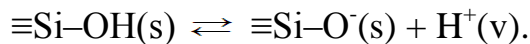
Адсорбційні та енергетичні характеристики оксидів і базальтового туфу

№ з/п	Оксид	Масова частка оксиду в БТ	pH _{ТНЗ}	I _p , eВ	Г, моль/г
1.	SiO ₂	0,684	1,90	9,20	5,4 · 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 · 10 ⁻⁵

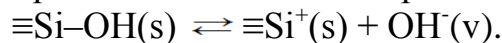
Аналіз даних табл. 9 показує, що розраховані значення pH_{ТНЗ} та I_p для БТ, а також експериментально встановлена величина максимальної адсорбції МБ, за величинами найближчі до значень цих параметрів, які характерні для SiO₂. Тобто можна вважати, що основний внесок у формування адсорбційних властивостей БТ робить фаза SiO₂.

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

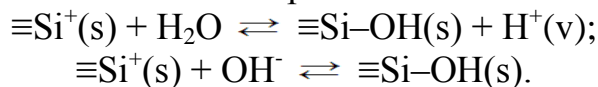
Для зразків, модифікованих при 250 °С, величина адсорбції барвника зростає з підвищенням рН середовища (рис. 7 А, крива 1). Для зразків, модифікованих при 750 °С, зміна величини адсорбції МБ зі зміною рН має протилежний характер. У молекулі МБ позитивний заряд локалізований на атомі азоту аміногрупи.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



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 алюмосилікатів відбувається термічна дисоціація поверхневих сіланольних груп:



При контакті дигідроксильованих зразків з водним середовищем активно протікають процеси гідроксилювання 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_{ТЕ}) дорівнює – 0,33 В при рН, який дорівнює 7, тоді як для метиленового блакитного E_{ТЕ} = 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).

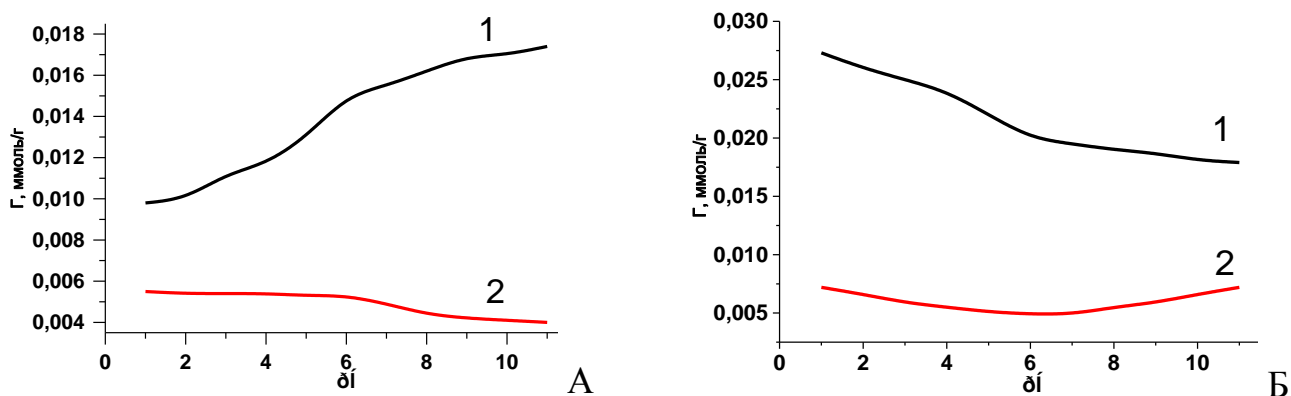


Рис. 7. Вплив рН середовища на величину адсорбції (А) МБ і (Б) НЧ на термічно модифікованих зразках БТ. Температура прожарювання: 1 – 250 °С; 2 – 750 °С ($C = 3,21 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $t_{\text{адс.}} = 1$ год)

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 йони 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 йонів важких металів – Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} нами досліджено вплив концентрації йонів металів на ступінь їх вилучення в статичних умовах. Дані рис. 8 свідчать, що величина сорбції досліджуваних йонів, для кисло-модифікованих зразків БТ різна і залежить від природи кислоти-модифікатора. Для БТ,

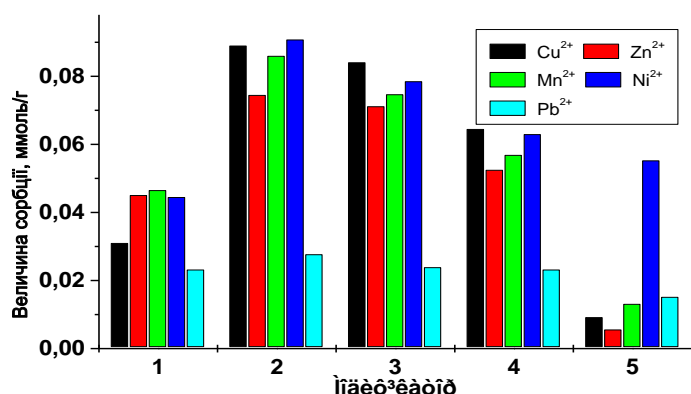


Рис. 8. Вплив природи модифікатора на граничну сорбцію йонів металів: 1 – природна форма БТ; 2–5 – БТ, модифіковані HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 відповідно

модифікованого HCl , величина сорбції зростає в ряду $\text{Pb}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$; для БТ, модифікованого H_2SO_4 , – в ряду $\text{Pb}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$; для БТ, модифікованого H_3PO_4 – в ряду $\text{Pb}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$; для БТ, модифікованого HNO_3 – в ряду $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$. Крім сорбції з модельних розчинів нами досліджено сорбцію вищезгаданих йонів з їх сумішей. Сорбція досліджуваних йонів із суміші дещо нижча, ніж з розчину індивідуального йона. На наш погляд, це пов'язано з

правилом витіснення Фрейндліха-Мазіуса.

У п'ятому розділі проведено дослідження каталітичної активності природного, термічно та хімічно модифікованого БТ у модельній реакції розкладу гідроген пероксиду та як інгібітора корозії сталі в сольовому середовищі. Використовували розчини систем $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (рН = 10) та $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ (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 йонів 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 упродовж 2520 год. Швидкість корозії визначали гравіметричним методом. Результати, які відображають вплив добавок термічно модифікованого БТ при 750 °С на швидкість корозії сталі у 5 % розчині NaCl , наведені в табл. 10.

Таблиця 10

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

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

Таблиця 11

Вплив концентрації БТ в суспензії на коефіцієнт інгібіторної ефективності

Час, год 2520	Гальмування корозії, %			
	Вміст базальтового туфу, г/дм ³			
	0,02	0,20	2,00	7,00
	6,7	45,5	33,3	14,3

Проведені експерименти й отримані результати показали, що швидкість корозії сталених 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 зменшує швидкість корозії з часом для всіх досліджуваних концентрацій. Найвищий ступінь гальмування корозії спостерігається у розчині, що містить 0,2 г/дм³ термічно модифікованого БТ.

У шостому розділі проведено оцінку можливості використання композиційних сорбентів на основі БТ у реальних процесах водоочистки. Сформульовано рекомендації та розроблено схеми очищення питної та стічних вод за допомогою композиційного сорбенту на основі БТ, які апробовано та впроваджено на комунальному підприємстві „Уманьводоканал” (Черкаська обл.)

ВИСНОВКИ

1. На підставі результатів хімічного, рентенофазового й атомно-адсорбційного аналізів встановлено, що базальтові туфи родовища „Полицьке-2” – це висококремниста (масове співвідношення $Si/Al = 4,7 \div 5,9$) цеолітизована порода з підвищеним вмістом Феруму ($68 \div 74$ г/кг), до складу якого входять біоелементи, Mg, Ca, K, Na та мікроелементи Ti, Mn, Zn, Cu. Методами ІЧ-спектроскопії виявлено існування на поверхні природного БТ позитивно ($\equiv Si^+$)s та негативно ($\equiv SiO^-$)s заряджених активних центрів, які надають йому поліфункціональних адсорбційних та каталітичних властивостей.
2. Установлено, 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.
3. 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: $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4 > HNO_3$. Показано, що кислотна активація сорбційних властивостей БТ пов'язана з перебігом на межі поділу адсорбент – адсорбат йонообмінних процесів за участю поверхневих йонів гідрогену: $nH^+(s) + Me^{n+}(v) = nH^+(v) + Me^{n+}(s)$.
4. Проведено порівняльний аналіз результатів дослідження впливу способів модифікування на адсорбційні властивості базальтового туфу. Встановлено, що адсорбційна здатність базальтового туфу по відношенню до йонних і молекулярних речовин залежить від способу модифікування та збільшується у ряду: хімічне модифікування > термічне модифікування > хіміко-термічне модифікування.
5. Вперше показано, що каталітична активність термічно модифікованих зразків базальтового туфу у модельній реакції розкладу гідроген пероксиду 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 гідроген пероксиду в 1,8–2,5 рази більша, ніж у кислому.
6. Установлено, що введення добавок базальтового туфу в 5 % розчин NaCl знижує швидкість корозії сталі. Найвищий ступінь інгібування процесу корозії упродовж 2520 год експлуатації ($\alpha = 45,5$ %) досягається у розчині, що містить $0,2$ г/дм³ термічно модифікованого базальтового туфу.
7. Проведена на базі комунального господарства „Уманьводоканал” апробація сорбційних властивостей базальтового туфу та композиційних матеріалів на його основі показала, що їх застосування дозволяє інтенсифікувати процеси очищення питної та стічних вод, суттєво знизити матеріальні й енергетичні витрати при відповідності фізико-хімічних показників вод нормам ДСТУ.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Цимбалюк В. В.** Вплив термічної обробки на сорбційні властивості базальтового туфу / В. В. Цимбалюк, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Украинский химический журнал. – 2009. – Т. 75, № 12. – С. 85–90.
2. Волощук А. Г. Вплив хіміко-термічного модифікування на фізико-хімічні властивості базальтового туфу / А. Г. Волощук, **В. В. Цимбалюк**, І. М. Кобаса // Науковий вісник Чернівецького університету. Серія : Хімія. – Чернівці : Рута, 2009. – Вип. 453. – С. 63–68.
3. **Tsymbalyuk V.** Sorption of Ammonium Cations and Heavy Metal Ions from the Natural Artesian Waters with the Basalt Tufa Samples / Valentyna Tsymbalyuk, Anatoliy Woloshuk, Igor Kobasa // Advanced Water Supply and Wastewater Treatment : A road to Safer Society and Environment / [Hlavinek, P.; Winkler, I.; Marsalek, J.; Mahrikova, I. (Eds.)]. – 2011. – P. 325–328.
4. **Цимбалюк В. В.** Сорбція йонів важких металів на кислотно-модифікованих зразках базальтового туфу / В. В. Цимбалюк, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Науковий вісник Чернівецького університету. Серія : Хімія. – Чернівці : Рута, 2011. – Вип. 555. – С. 84–88.
5. Дослідження впливу базальтового туфу на процес корозії сталі у водних сольових розчинах / Мікула Януш, І. М. Кобаса, А. Г. Волощук, **В. В. Цимбалюк** // Науковий вісник Чернівецького університету. Серія : Хімія. – Чернівці : Рута, 2011. – Вип. 581. – С. 109–113.
6. Influence of Thermal Treatment on the Physical, Mechanical and Sorption Characteristics of the Basalt Tufa / I. Kobasa, J. Mikula, A. Woloschuk, **W. Tsymbaliuk** // Czasopismo Techniczne z. 15. Mechanika z. 5-M. – Krakow : Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2011. – S. 3–9.
7. **Цимбалюк В. В.** Термічна модифікація природного базальтового туфу та перспективи його використання / В. В. Цимбалюк // Наукові записки екологічної лабораторії [УДПУ ім. П. Тичини] : [зб. наук. праць / наук. ред. Акімов І. А. та ін.]. – К. : Науковий світ, 2010. – Вип. 13. – С. 87–90.
8. **Цимбалюк В. В.** ІЧ-спектральний аналіз хімічно модифікованих зразків базальтового туфу / В. В. Цимбалюк // Наукові записки екологічної лабораторії [УДПУ ім. П. Тичини] : [зб. наук. праць / наук. ред. Акімов І. А. та ін.]. – К. : Науковий світ, 2011. – Вип. 14. – С. 91–95.
9. **Цимбалюк В. В.** Вплив термічної обробки на сорбційні властивості базальтового туфу / В. В. Цимбалюк, І. М. Кобаса // 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.
10. **Цимбалюк В. В.** Вплив термічної обробки базальтового туфу на його сорбційні властивості / В. В. Цимбалюк, К. О. Волощук, І. М. Кобаса // Хімія в структурі природничих наук : стан та перспективи розвитку : Всеукр. наук.-практ. конф., 23–24 квіт. 2009 р. : зб. тез і матеріалів. – Умань : СПД Жовтий, 2009. – С. 20–22.
11. **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. – К., 2009. – С. 103–104.
12. **Цимбалюк В. В.** Сорбція катіонів в гетерогенних системах «електроліт – базальтовий туф» / В. В. Цимбалюк, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Сучасні проблеми фізичної хімії : IV міжнар. конф., 31 серп. – 3 верес. 2009 р. : матеріали. – Донецьк : ДонНУ, 2009. – С. 204–205.
 13. **Tsymbalyuk V.** Sorption of ions of heavy metals in termomodified samples of basalt tuff / Valentyna Tsymablyuk, Anatoliy Woloshuk, Igor Kobasa // Chemistry and chemical technology : I International Conference of Young Scientists CCT-2010, November 25–27, 2010) : proceedings. – Lviv : Publishing House of Lviv Polytechnic, 2010. – P. 14–15.
 14. **Цимбалюк В. В.** Сорбція йонів Ni^{2+} та Pb^{2+} на хімічно модифікованих зразках базальтового туфу / В. В. Цимбалюк, І. М. Кобаса // Хімічні проблеми сьогодення : П'ята Всеукр. наук. конф. ст-в, асп-в, мол. уч-х з міжнар. участю, 14–17 берез. 2011 р. : зб. тез допов. – Донецьк : ДонНУ, 2011. – С. 202.
 15. **Цимбалюк В. В.** Особливості адсорбції йону Mn^{2+} на кислотно модифікованих зразках базальтового туфу / В. В. Цимбалюк // Природничі науки і освіта у вимірах ХХІ століття: регіон. наук.-практ. конф., 14–15 квіт. 2011 р. : матеріали. – Умань : Візаві, 2011. – С. 132–134.
 16. **Цимбалюк В. В.** Перспективи використання базальтового туфу в медицині / В. В. Цимбалюк // Kluczowe aspekty naukowej działalności – 2011 : VII międzynarod. nauk.-prakt. konf., 7–15 stycznia 2011 r. : materiały. – Przemysł : Nauka i studia, 2011. – Vol. 14. – S. 16–18.
 17. Дослідження процесу корозії сталі у водних сольових розчинах з добавками базальтового туфу / Мікула Януш, Ігор Кобаса, Анатолій Волощук, **Валентина Цимбалюк** // Львівські хімічні читання – 2011 : Тринадц. наук. конф., 28 трав. – 1 черв. 2011 р. : зб. наук. пр. – Львів : Вид. центр Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2011. – С. Ф53.
 18. **Цимбалюк В. В.** Каталітичні властивості базальтового туфу в реакції розкладу гідроген пероксиду / В. В. Цимбалюк, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Хімічні Каразінські читання : Третя Всеукр. наук. конф. ст-в та асп-в, 18–21 квіт. 2011 р. : тези допов. – Харків : СПДФО Бровін О. В., 2011. – С. 207–208.
 19. **Цимбалюк В. В.** Адсорбція йонів Cu^{2+} та Zn^{2+} на кислотно модифікованих зразках базальтового туфу / В. В. Цимбалюк, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Прикладная физико-неорганическая химия : I междунар. конф., 2–10 окт. 2011 р. : тезисы. – Севастополь, 2011. – С. 137.

Особистий внесок здобувача в опублікованих у співавторстві роботах.

У роботах [4; 13–15; 19] вивчення закономірностей адсорбції йонів важких металів, підготовка зразків та обробка результатів; у роботах [5; 6; 17] підготовка й довготривалі випробування композицій; у роботах [1–4; 11–12] обробка результатів експерименту, узагальнення літературних даних, написання статей і тез; у роботах [9–10; 16] приготування зразків, узагальнення літературних та експериментальних даних.

АНОТАЦІЯ

Цимбалюк В. В. Адсорбційні та каталітичні властивості матеріалів на основі базальтового туфу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, 2011.

У дисертації досліджено мінералогічний та хімічний склад базальтового туфу „Полицьке-2”, розглянуті оптимальні способи модифікування БТ. Досліджено вплив температури модифікування на структуру, фазовий склад, пористість, величину питомої поверхні. Оптимальною температурою модифікування є 250–400 °С. Виявлено, що в ролі поверхневих активних центрів виступають В ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) та L ($\equiv\text{Si}\dots\text{O}(\text{H}^+)\text{H}^-$) центри.

Визначено, що оптимальними хімічними модифікаторами є 3 Н 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 гідроген пероксиду 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 (1440 год, 1800 год і 2160 год) залежно від його вмісту.

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

АННОТАЦИЯ

Цимбалюк В. В. Адсорбционные и каталитические свойства материалов на основе базальтового туфа. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, Черновцы, 2011.

В диссертации исследованы минералогический и химический состав базальтового туфа „Полицьке-2”, рассмотрены оптимальные способы модифицирования БТ, подобрано модификаторы. Исследовано влияние температуры модифицирования на структуру, фазовый состав, пористость, величину удельной поверхности, коэффициент потери массы. Выведено, что оптимальной температурой модифицирования является 250–400 °С, при повышении температуры (до 1000 °С) происходит спекание поверхности минерала. Установлено, что в роли поверхностных активных центров выступают центры Бернстеда ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) и центры Льюиса ($\equiv\text{Si}\dots\text{O}(\text{H}^+)\text{H}^-$). Это обстоятельство позволяет рассматривать базальтовый туф как полифункциональный сорбент. Особенности адсорбции красителей на термически модифицированных образцах БТ подтверждают доминирующее влияние термической обработки на величину адсорбции. Максимальная степень сорбции

наблюдается для образцов БТ при 250 °С. Выявленные особенности влияния рН на адсорбцию красителей позволяют высказать предположение о том, что в результате прокаливания образцов изменяется не только их удельная поверхность, но и природа адсорбционных центров.

Установлено, что лучшими химическими модификаторами являются 3 Н растворы неорганических кислот: HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl при соотношении твердая фаза – раствор 1 : 1,5. Кислотная обработка БТ является специфической, ее эффективность зависит от типа кислоты. В случае соляной и серной кислот 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. По эффективности модифицирования неорганические кислоты можно расположить в ряд: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$. Величина сорбции исследуемых ионов для кислотно модифицированных образцов БТ различна и зависит от природы кислоты. Степень и величина сорбции ионов тяжелых металлов из смеси меньше, чем из раствора индивидуального иона. Базальтовый туф (естественная и химически модифицированная формы) по сорбционной активности в отношении ионов Zn^{2+} и Co^{2+} практически не уступают известным сорбентам, а в отдельных случаях превосходит их.

Результаты химико-термической модификации не совпадают с химической. Хлоридная и фосфатная кислоты в сочетании с термообработкой активируют адсорбционную способность БТ, а обработка в растворе H_2SO_4 в сочетании с термической модификацией, наоборот, приводит к уменьшению сорбции исследуемых ионов. Десорбция ионов металлов горячей водой на 79,1–88,3 % указывает на физический характер сорбции.

Каталитическую активность природного, термически и химически модифицированного БТ исследовали в модельной реакции разложения гидроген пероксида. Каталитическая активность термически модифицированных образцов БТ в 1,6–3 раза превышает активность естественной формы базальтового туфа и возрастает в ряду: естественная форма < 250 °С < 400 °С < 1000 °С. В щелочной среде для системы $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ каталитическая активность химически модифицированных образцов базальтового туфа в 1,2–4,5 раза превышает активность естественной формы БТ. В кислой среде для системы $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ каталитическая активность химически модифицированных образцов БТ в 1,2–2 раза превышает активность естественной формы. В щелочной среде катализ проходит в 1,8–2,5 раза лучше, чем в кислой.

Установлено, что базальтовый туф можно использовать как ингибитор коррозии металлов. Исследования показали, что в 5 % растворе NaCl с добавкой БТ коррозия медленно уменьшается во времени (1440 ч, 1800 ч и 2160 ч) в зависимости от его содержания. Превосходная степень торможения коррозии на протяжении 2520 часов эксплуатации ($\alpha = 45,5\%$) достигается в растворе, содержащем 0,2 г термически модифицированного базальтового туфа.

Апробация композиционного сорбента на основе базальтового туфа проведена на базе коммунального хозяйства „Уманьводоканал” (Черкасская область). Использование этого сорбента позволяет интенсифицировать процессы очистки

питьевой и сточных вод, существенно снизить материальные и энергетические затраты при стабильных физико-химических показателях.

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

ANNOTATION

Tsybalyuk V. V. Adsorption and catalytic properties of materials based on basalt tuff. – Manuscript.

The dissertation on receiving the scientific degree of candidate of chemical sciences on speciality 02.00.04 – physical chemistry. – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University named after, Chernivtsy, 2011.

The thesis investigated the mineralogical and chemical composition of basaltic tuff „Polytske-2”, considered the best ways to modify BT. The influence of temperature modification in the structure, phase composition, porosity, specific surface area value. The optimal temperature modification is 250–400 °C. Found that the role of surface active centers are the B ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) and L ($\equiv\text{Si}\dots\text{O}(\text{H}^+)\text{H}^-$) centers.

Determined that the best chemical modifiers are 3 N 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 of oxide phases are washed from the surface of BT, thus increasing defectiveness surface $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and total content of acid centers.

Catalytic activity of samples thermally modified BT model in hydrogen peroxide decomposition reaction in the 1,6–3 times, and chemically modified samples in 1,2–4,5 times the activity of the natural form of BT.

Established that basaltic tuff can be used as corrosion inhibitor of metals. In 5 % NaCl solution with the addition of BT corrosion slowly decreases in time (1440 h, 1800 h and 2160 h) depending on its content.

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

Підписано до друку 15.12.2011 р.
Формат 60x90/16.
Папір офсетний.
Ум. друк. арк. 0,9
Тираж 100 прим.
Замовлення №297

Видавничо-поліграфічний центр “Візаві”
(Видавець і виготівник “Сочінський”)
20300, м. Умань, вул. Тищика, 18/19
Свідоцтво: серія ДК № 2521 від 08.06.2006 р.
тел. (04744) 4-64-88, 4-67-77
e-mail: vizavi08@mail.ru