

УДК 541.183 + 628.54

© Волощук А.Г., Цимбалюк В.В.\*, Кобаса І.М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
\*Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини

## ВПЛИВ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ

*Досліджено вплив термічної та хімічної обробки на механічну міцність, питому поверхню та ступінь декатайонування гранул базальтового туфу. Показано, що комплексне модифікування поверхні базальтового туфу дозволяє отримати матеріал з прогнозованими фізико-хімічними властивостями.*

**Ключові слова:** базальтовий туф, сорбційні властивості, термічна обробка, хімічне модифікування.

Серед сучасних природоохоронних заходів із попередження забруднення водних об'єктів, важлива роль належить сорбційним методам очищення природних і стічних вод за участю природних мінеральних сорбентів. Такі відомі природні сорбенти, як цеоліти, монтморилонітові та палигорскітові глини, діатоміти й опоки, завдяки доступності, невисокій вартості та поліфункціональним сорбційним властивостям широко використовуються у технологіях водоочищення та водопідготовки.

Базальтові туфи – мінерали вулканогенного походження, за хімічним складом і структурно близькі до цеолітів. Висока хімічна й термічна стійкість, значні поклади у надрах України дають підстави розглядати базальтові туфи (БТ), як перспективну мінеральну сировину, що знайде практичне застосування під час розв'язання актуальних екологічних проблем водних об'єктів.

Необхідна умова ефективного застосування природних сорбентів як фільтруючих матеріалів, йонообмінників і власне сорбентів – знання хімії їх поверхні, колоїдно-хімічних, структурно-сорбційних та іонообмінних властивостей. Вивченню названих питань приділяється велика увага як у нашій країні, так і за рубежом. Досліди у цій галузі – теоретична основа раціонального підбору природних сорбентів для їх використання у процесах очистки води від дисперсних домішок, молекулярно та йонно-розчинених речовин.

### Експериментальна частина

Залежно від геологічних умов формування туфи різних родовищ мають відмінні фізико-хімічні властивості та мінералогічний склад. Так, туфи кар'єру Полиці, згідно з даними рентгеноструктурного й термічного аналізів, у середньому містять 65,0 % смектитів і 28,17 % анальциму [1].

До складу досліджуваних базальтових туфів (родовище "Полицьке П" Рівненська

область) входять, %: цеоліти (клиноптилоліт, морденіт) – 35–40, монтморилоніт – 30–40, польові шпати – 10–15, кремнезем – 5, гематит 3–5. Туфи цього родовища являють висококремністі мінерали ( $Si/Al = 5,2-5,3$ ) із підвищеним вмістом Феруму [2].

Узагальнення результатів хіміко-аналітичних досліджень показує, що, крім макрокомпонентів (Si, Al, Fe, Mg), базальтові туфи містять біогенні елементи (Na, Ca, K), а також у незначних кількостях мікроелементи (Zn, Co, Cu, Ti).

Аналіз розчинів кислот, які використовували для хімічного модифікування БТ проводили методами гравіметрії (визначення макрокомпонентів), полуменевої фотометрії (визначення біогенних елементів) й атомно-абсорбційної спектроскопії (визначення мікроелементів) [3–5].

Для дослідження фізико-механічних властивостей гранул БТ використовували відомі методи, описані у працях [6, 7]. Питому поверхню зразків БТ визначали методом теплової десорбції азоту [8].

Аналіз сучасних тенденцій у галузі створення ефективних сорбентів на основі природної мінеральної сировини шляхом модифікування поверхні показує, що засоби цілеспрямованого впливу на структуру й адсорбційні властивості мінералів – термічна й хімічна обробки [9, 10].

Проведені нами дослідження показали, що термічна обробка має суттєвий вплив на фізико-механічні властивості БТ, які відповідальні за його сорбційні властивості.

Як показують одержані дані (рис. 1, 2) питома поверхня та пористість гранул базальтового туфу ( $1,0 < d < 2,0$  мм) залежать від температури їх прожарювання. При цьому, обидві залежності мають аналогічний характер – досягають екстремальних значень для гранул, прожарених в інтервалі температур 200–400 °С. За вищих температур прожарювання

спостерігається стійка тенденція до зменшення питомої поверхні та пористості гранул.

Екстремальний характер цих залежностей може бути пов'язаний з виділенням гігроскопічної та цеолітної води, яка, згідно з даними [11], якраз і відбувається у вказаному інтервалі температур.

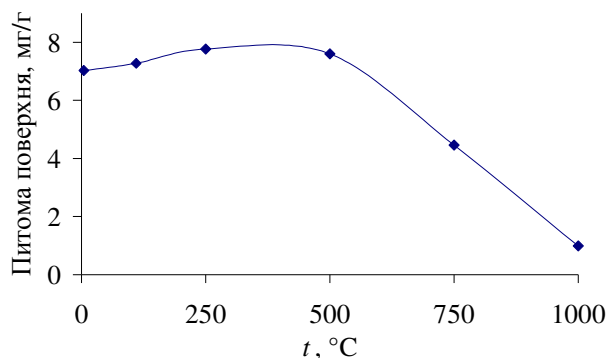


Рис. 1. Вплив температури прожарювання на величину питомої поверхні гранул базальтового туфу (час прожарювання 4 год)

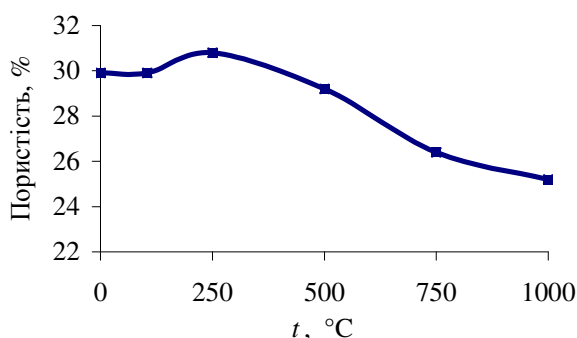


Рис. 2. Вплив температури прожарювання на пористість гранул базальтового туфу (час прожарювання 4 год)

Під час використання природних мінеральних сорбентів для очищення технологічних газів і промислових стічних вод у динамічному режимі важливий фактор, який

визначає їх експлуатаційні характеристики, – механічна міцність сорбентів [12].

Як видно із рис. 3, міцність гранул БТ, практично, лінійно зростає з підвищенням температури їх прожарювання. Рентгенофазовий аналіз [13] показав, що під час прожарювання базальтового туфу в інтервалі температур 105–1000 °C не спостерігається утворення нових фаз. Тому підвищення механічної міцності в результаті термічної обробки, імовірно, зумовлено структуризацією БТ унаслідок виділення конституційної води. Підтвердженням сказаному може бути той експериментально встановлений факт, що насипна вага, істинна й уявна густини гранул базальтового туфу мало змінюються в результаті термічної обробки, а міцність гранул на стирання підвищуються (табл. 1).

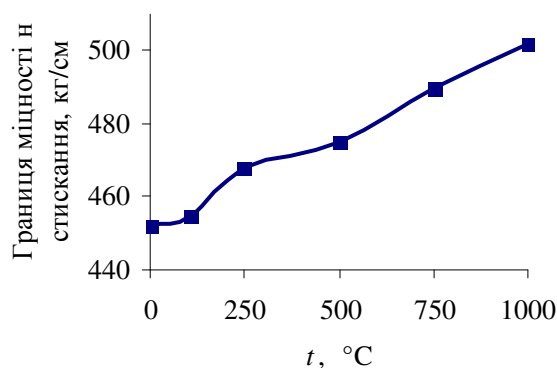


Рис. 3. Вплив температури прожарювання гранул базальтового туфу на межу міцності під час стискання (час прожарювання 4 год)

Отже, проведені експерименти засвідчили суттєвий вплив термічної обробки на фізико-хімічні характеристики базальтового туфу, які визначають його технологічну й експлуатаційну сорбційну активність.

Вплив термічної обробки на фізико-хімічні властивості гранул базальтового туфу

Таблиця 1

Температура прожарювання, °C	Насипна вага, г/см <sup>3</sup>	Питома густина, г/см <sup>3</sup>		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

Проведені нами дослідження [14] показали, що кислотна обробка базальтового туфу специфічна, її ефективність залежить від типу кислоти. У випадку хлоридної, нітратної та сульфатної кислот у процесі обробки відбувається вимивання оксидних фаз з поверхні БТ, унаслідок чого зростає дефектність поверхні. До аналогічного висновку приходять автори роботи [15]. Досліджуючи вплив кислотної обробки на хімічний склад й адсорбційні параметри бентоніту та каоліну, вони встановили, що з підвищенням концентрації сульфатної кислоти в розчині зростає питома поверхня досліджуваних сорбентів, а також поверхнева концентрація активних центрів. Під час обробки БТ у розчинах фосфатної, а також сульфатної кислот зміна адсорбційних властивостей досліджуваного мінералу може бути також зумовлена утворенням нових фаз (наприклад:  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  та  $\text{CaSO}_4$ ).

В роботі [16] показано, що після обробки вермикуліту в розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  зникають деякі дифракційні максимуми, а замість них на дифрактограмах з'являється широка дифузійна смуга з центром  $3,94 \text{ \AA}$ , яка характерна для аморфного  $\text{SiO}_2$ . Під час кислотної обробки монтморилоніту спостерігається сильне зменшення інтенсивності відбивання  $15 \text{ \AA}$ , що свідчить про порушення періодичності у структурі мінералу. Автори [17] на основі рентгеноструктурних досліджень зробили висновок, що активований розчинами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  монтморилоніт можна розглядати як суміш двох фаз – вихідного мінералу та  $\text{SiO}_2$ .

Аналіз дифрактограм зразків БТ, які піддавалися кислотному модифікуванню показують, що природа кислоти впливає на якісні та кількісні характеристики дифрактограм. Так, серед піків, які в результаті кислотної обробки змінюють свою інтенсивність, можна виділити декілька груп (табл. 2).

У першу групу входять дифракційні максимуми, інтенсивність яких незалежно від природи кислоти, зростає. До них належать максимуми, кути відбивання яких охоплюють смугу від  $17^\circ 00'$  до  $27^\circ 32'$ . Характерна особливість максимумів цієї групи – те, що обробка БТ у  $\text{H}_2\text{SO}_4$  призводить до більш суттєвого зростання інтенсивності, ніж обробка в  $\text{HCl}$ . Наприклад, при куті відбивання  $17^\circ 00'$  інтенсивність дифракційного максимуму зростає в 1,27 рази, у випадку обробки БТ сульфатною кислотою, а обробка в  $\text{HCl}$  підвищує інтенсивність лише в 1,02 рази.

Таблиця 2

Вплив кислотних обробок базальтового туфу на інтенсивність дифракційних максимумів

Кут	Інтенсивність, %		
	Необроблений зразок ( $105^\circ\text{C}$ )	Обробка в $\text{H}_2\text{SO}_4$	Обробка в $\text{HCl}$
$17^\circ 00'$	19,0	24,2	20,5
$23^\circ 27'$	34,7	37,8	35,4
$26^\circ 40'$	100,0	100,0	100,0
$27^\circ 32'$	52,6	58,0	56,4
$30^\circ 40'$	20,8	20,2	20,0
$33^\circ 00'$	38,1	37,4	38,5
$35^\circ 32'$	38,1	34,8	35,9
$49^\circ 27'$	18,5	19,2	17,9
$50^\circ 54'$	14,4	13,6	15,4
$54^\circ 00'$	20,2	20,2	21,0
$64^\circ 00'$	17,3	16,6	18,5
$90^\circ 54'$	6,9	5,0	6,1

Другу групу складають дифракційні максимуми інтенсивності яких зменшується в результаті кислотної обробки. Це максимуми при кутах відбивання  $35^\circ 32'$  та  $90^\circ 54'$ . Як і у попередньому випадку, обробка в розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  призводить до більш помітних змін, ніж обробка в  $\text{HCl}$ . Для кута відбивання  $90^\circ 54'$  сульфатна обробка зменшує інтенсивність піка в 1,38 рази, а хлоридна – в 1,13 рази.

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  $64^\circ 00'$ . Особливість максимумів цієї групи – те, що обробка БТ у  $\text{H}_2\text{SO}_4$  викликає зменшення їх інтенсивності, а обробка в  $\text{HCl}$  навпаки – збільшення. Виняток складає дифракційний максимум за  $\Theta = 49^\circ 27'$ , де спостерігається протилежна залежність (табл. 2).

Отже, аналіз одержаних результатів дозволяє зробити певні висновки щодо впливу кислотного модифікування на фазовий склад базальтового туфу.

1. Обробка БТ у розчинах  $\text{HCl}$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 базальтового туфу.

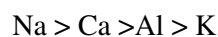
2. Наявність дифракційних максимумів, які симбатно змінюють свою інтенсивність під час обробки в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та в HCl вказує на те, що характер хімічних процесів, які викликають ці зміни не залежить від природи кислоти. Такими процесами, на нашу думку, можуть бути процеси розчинення окремих фаз БТ у кислотах із переходом продуктів розчинення в об'єм маточного розчину.

Зроблені висновки узгоджуються з результатами хімічного декатіонування БТ хлоридною кислотою (табл. 3).

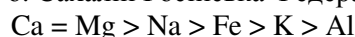
Наведені в табл. 3 результати були отримані на основі хімічного аналізу фільтратів і промивних вод, які утворюються після кислотного модифікування базальтового туфу. Ступінь декатіонування обчислювали за формулою:  $V = (1 - C_p/C_0)100 \%$ , де:  $C_p$  – концентрація металу в розчині;  $C_0$  – концентрація металу у твердій фазі базальтового туфу.

Аналіз отриманих даних показує, що за рівних умов експерименту, підвищення концентрації хлоридної кислоти активує процес хімічного декатіонування туфу. Аналогічні результати були отримані рядом авторів, які досліджували процеси кислотної обробки природних мінеральних сорбентів. Узагальнення результатів робіт [18–20] дозволяє подати ряди кислотного декатіонування (обробка HCl) деяких природних мінеральних сорбентів:

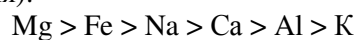
- клиноптилоліт (родовище „Крайнікське”, Закарпатська область):



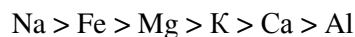
- цеолітизований туф (родовище „Лютог”, о. Сахалін Російська Федерація):



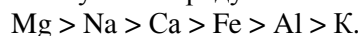
- клиноптилоліт (родовище „Бадхиз”, Туркменія):



- (родовище „Липча”, Закарпатська обл.):



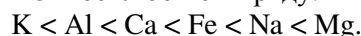
Для досліджуваного базальтового туфу ступінь декатіонування у розчинах хлоридної кислоти зменшується в ряду:



Отриманий нами ряд, практично, збігається з рядами кислотного декатіонування клиноптилолітів Закарпаття та Туркменії, не зважаючи на те, що хімічний склад базальтового туфу та клиноптилолітів дещо відмінний.

На рис. 4–6 подані результати, які відображають вплив температури попереднього прожарювання гранул базальтового туфу на ступінь вимивання Алюмінію, Феруму, Кальцію, Магнію, Натрію та Калію концентрованою хлоридною кислотою.

Як впливає з одержаних даних (рис. 4–6), температура попереднього прожарювання по-різному впливає на ступінь вимивання основних компонентів базальтового туфу, однак, для всіх визначуваних компонентів спостерігається однакова тенденція – для зразків туфу прожарених за температур вище 400 °С, ступінь декатіонування зменшується. Найбільшою мірою вона характерна для Магнію та складає 48%. Отже, вплив температури попереднього прожарювання на ступінь декатіонування базальтового туфу розчинами HCl посилюється в ряду:



Таблиця 3

Вплив концентрацій хлоридної кислоти на ступінь декатіонування базальтового туфу (співвідношення „туф:розчин кислоти” = 1:1,25; t = 95–98 °С; час – 3 год)

C <sub>HCl</sub> моль/дм <sup>3</sup>	Ступінь декатіонування, %					
	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K
0,5	16,3	17,0	23,2	48,5	60,5	5,5
1,0	25,0	23,5	38,0	62,6	73,3	7,5
2,0	33,7	30,2	46,2	78,5	75,2	15,0
4,0	42,0	40,0	56,7	85,4	75,6	19,2
6,0	48,3	47,5	60,0	90,0	77,5	22,0
8,0	49,0	56,2	61,3	96,2	78,0	24,2
10,0	51,3	57,0	62,5	98,5	78,4	25,0

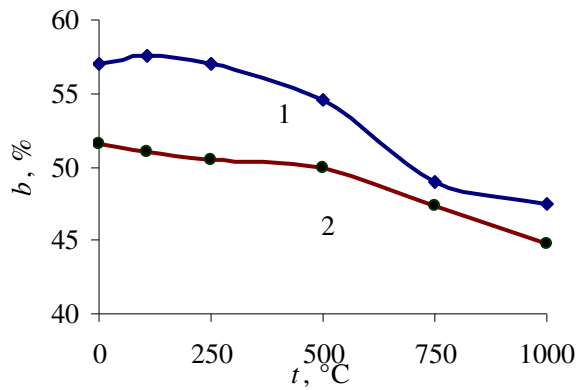


Рис. 4. Вплив температури попереднього прожарювання гранул базальтового туфу на ступінь вимивання Феруму (1) та Алюмінію (2)

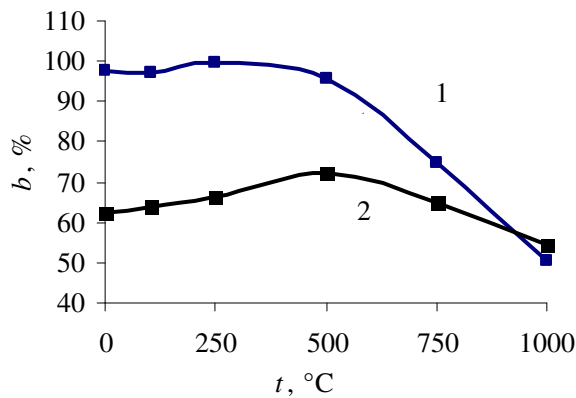


Рис. 5. Вплив температури попереднього прожарювання гранул базальтового туфу на ступінь вимивання Магнію (1) та Кальцію (2)

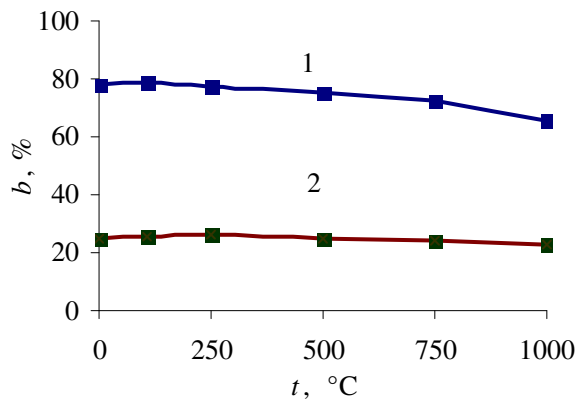


Рис. 6. Вплив температури попереднього прожарювання гранул базальтового туфу на ступінь вимивання Натрію (1) та Калію (2)

Відомо [21], що у процесі термічної обробки відбувається ступінчасте видалення води із природних мінералів. При цьому, за температури 105 °С виділяється гігроскопічна вода, за 180 °С – кристалізаційна, а за температур вище 350 °С – цеолітна вода. Крім

цього, термічна обробка призводить до зміни структурних параметрів цеолітів. Так, прожарювання цеоліту Холінського родовища за температури 800 °С викликає зменшення параметра елементарної комірки з 158,52 нм до 157,83 нм, яке супроводжується зниженням вмісту кристалічної фази з 85 % до 46 % [22]. Як наслідок таких структурних змін, адсорбційна активність цеолітів може зростати або зменшуватися. Автори [23] досліджуючи вплив термічної обробки на адсорбційні властивості морденту, встановили, що з підвищенням температури попереднього прожарювання адсорбційна ємність морденту до парів води та бензолу зменшується. На основі рН-метричних і спектральних досліджень зроблено висновок, що зменшення адсорбційної ємності морденіту зумовлене процесами гідролізу поверхневих активних центрів, які зазнали структурних змін у результаті попередньої термічної обробки адсорбента.

Отже, аналіз отриманих результатів та їх зіставлення з літературними даними показує, що в особливостях впливу хіміко-термічного модифікування на властивості цеолітних мінералів і базальтового туфу є багато спільного, що дозволяє розглядати останній як перспективний адсорбційний матеріал.

### Висновки

1. Термічна обробка гранул базальтового туфу в інтервалі температур 100–500 °С призводить до зростання її питомої поверхні та пористості. Подальше підвищення температури обробки викликає зниження значень цих параметрів.
2. Прожарювання гранул базальтового туфу в інтервалі температур 100–1000 °С супроводжується підвищенням їх механічної міцності на стискання та стирання.
3. Ступінь декатіонування базальтового туфу зростає з підвищенням концентрації хлоридної кислоти й посилюється в ряду  $K < Al < Fe < Ca < Na < Mg$ .
4. Попередня термічна обробка базальтового туфу в інтервалі температур 100–500 °С активує процеси кислотного декатіонування.

### Список літератури

1. Природные сорбенты СССР / У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова и др. – М.: Недра, 1990. – 208.
2. Цимбал Ю.С., Квасниця В.М., Цимбал С.М., Тараско І.В. Незвичайні хромшпінеліди із туфів волинської серії нижнього венду північної частини Волино-Подільської плити // Мінералогічний журн.

- 2003. – Т.25, №5/6. – С. 130–137.
3. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского – Л.: Госхимиздат, 1959. – 505 с.
  4. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Т., Масачутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Химия, 1973. – 192 с.
  5. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционная спектроскопия. – Л.: Химия, 1983. – 220 с.
  6. Щукин Е.Д., Бессонов А.И., Паранский С.А. Механические испытания катализаторов и сорбентов. – М.: Наука, 1971. – 55 с.
  7. Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.М. Добкина, В.М. Дерюжкина, В.В. Сороко – Л.: Химия, 1989. – 279 с.
  8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 407 с.
  9. Онищенко А.Д., Турунина Н.В., Ильин В.Г. Влияние кислотной обработки на физико-химические свойства морденитовых пород Закарпатья // Укр. хім. журн. – 1988. – Т.54, №4. – С. 361–364.
  10. Арипов Е.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. – Ташкент: Фан, 1970. – 254 с.
  11. Мальований М.С., Одноріг З.С., Гузькова І.О. Модифікація природних цеолітів та перспективи їх використання // Хім. пром. України. – 1999. – №5. – С. 10–12.
  12. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наук. думка, 1981. – 302 с.
  13. Миркин Л.И., Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
  14. Швець О.М., Волощук А.Г. Сорбційні властивості термо- і хімічно модифікованих зразків базальтового туфу // Тези доповідей міжнародної конференції студентів та аспірантів, присвячена 75-річчю з дня народження академіка О.В. Богатського “Сучасні напрямки розвитку хімії”. – Одеса, 2004. – С.131.
  15. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. Получение модифицированных сорбентов и их применение для очистки воды от тяжелых металлов // Хим. и технол. воды. – 2006. – Т.28, №2. – С. 107–116.
  16. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е. Физико-химические свойства природного морденита и возможности его применения в процессах очистки воды // Хим. и технол. воды. – 2003. – Т. 25, №2. – С. 481–490.
  17. Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., Рязанцев А.А. Адсорбция анионных красителей на монтмориллоните модифицированном полигидрокомплексами алюминия и железа // Химия в интересах устойчивого развития – 2006. – Т. 14, №3. – С.311–318.
  18. Ким А.М., Колодкин И.В., Шаравин Ч.О. Исследование физико-химических и технологических свойств фильтровально-сорбционного материала – цеолита Холинского месторождения Бурятии // Вода и экология. – 2006. – №1. – С.9–15.
  19. Бобонич Ф.М. Регулирование адсорбционных свойств природного морденита методом рекатионирования // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36. – №2. – С. 126–131.
  20. Овчаренко Ф.Д., Щербатюк Н.Є. Тарасевич Ю.И, Супричов В.А. Сорбційні властивості Закарпатського клиноптилоліту // Доп. АН УРСР. – 1974. Серія Б. – №11. – С. 1026–1029.
  21. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Т., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Наука, 1987. – 176 с.
  22. Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Кардашева М.В. и др. Исследование физико-химических свойств цеолитов новых месторождений Сибири и Якутии и возможности их применения для очистки воды // Хим. и технол. воды. – 1992. Т. 14, №11. – С.832–838.
  23. Баран Б.А., Беленька И.М., Дубинин М.М. Образование и свойства водородной формы морденита // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1973. – №8. – С. 1702–1706.

### Summary

Voloschuk A.G, Tsimbalyuk V.V., Kobasa I.M.

### AN INFLUENCE OF THERMAL AND CHEMICAL MODIFICATION ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE BASALT TUFA

An influence of thermal and chemical processing on mechanic durability, specific surface area and decathionizing degree of the basalt tufa grains has been investigated. It has been shown that a complex modification of the tufa surface ensures obtaining a material with pre-planned physico-chemical properties.