

Кобаса І. М., Цимбалюк В. В.

**ПРИРОДНИЙ МІНЕРАЛ БАЗАЛЬТОВИЙ ТУФ:
склад, властивості та використання**

**Чернівці – Умань
2015**

УДК 546:621.3.049.75
ББК 24.58:26.304.41
К-55

Ухвалено до друку вченою радою
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича
(протокол №11 від 30 листопада 2015 р.)

Рецензенти:

завідувач кафедри завідувач кафедри хімії, мікробіології та гігієни харчування
Харківського державного університету харчування і торгівлі, д.т.н., професор
Євлаш В.В.

завідувач кафедри медичної та фармацевтичної хімії Буковинського
державного медичного університету, д.х.н., професор
Братенко М.К.

К-55 Кобаса І. М. Природний мінерал базальтовий туф : склад,
властивості та використання : монографія / І. М. Кобаса,
В. В. Цимбалюк. – Чернівці : Чернівецький нац. ун-т, 2015. – 264 с.
ISBN 978-966-423-321-4

У монографії проаналізовано мінералогічний і хімічний склад базальтового туфу та розглянуті оптимальні способи його модифікування. Досліджено вплив температури модифікування на структуру, фазовий склад, пористість, величину питомої поверхні. Визначено можливість використання матеріалів на основі базальтового туфу в різних галузях народного господарства.

Видання буде корисним для хіміків, біохіміків, екологів, викладачів і студентів вищих навчальних закладів та фахівців у галузях хімії, екології та природоохоронній діяльності.

УДК 546:621.3.049.75
ББК 24.58:26.304.41

ISBN 978-966-423-321-4

© Чернівецький національний
університет, 2015
© Кобаса І.М., Цимбалюк В.В., 2015

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів

АВ	– активоване вугілля
БГ	– бентонітові глини
БТ	– базальтовий туф
д.ш.	– дуже широкий (спектр)
ЙВМ	– йони важких металів
КА	– каталітична активність
КЛ	– клиноптололіт
КТ	– клиноптилолітовий туф
М	– модерніт
макс.	– максимальне (значення)
МБ	– метиленовий блакитний
мін.	– мінімальне (значення)
НЧ	– нейтральний червоний
О	– опока
ОЄ	– обмінна ємність
ПАР	– поверхнево-активні речовини
ПБТ	– природний базальтовий туф
пл.	– плече (спектру)
ПМ	– перехідні метали
ПМС	– природні мінеральні сорбенти
с.	– сильний (спектр)
сер.	– середній (спектр)
сер. ш.	– середньої ширини (спектр)
середньостат. знач.	– середньостатистичне значення
сл.	– слабкий (спектр)
СОЄ	– сорбційна обмінна ємність
ТГ	– термограма
Ц	– цеоліт

ПЕРЕДМОВА

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.

Автори висловлюють щире подяку кандидату хімічних наук, доценту Волощукі Анатолію Григоровичу, оригінальні ідеї та теоретичні розробки якого дозволили зробити значний крок у дослідженні базальтових туфів.

РОЗДІЛ 1

ПРИРОДНІ МІНЕРАЛЬНІ СОРБЕНТИ У ВИРІШЕННІ ТЕХНОЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ

Серед сучасних природоохоронних заходів з попередження забруднення водних об'єктів, важлива роль належить сорбційним методам очищення природних і стічних вод за участю природних мінеральних сорбентів. Аналіз літератури [1–10] свідчить, що відомі природні сорбенти (монтморилоніти, діатоміти, опоки, палигорскіти) завдяки доступності, невисокій вартості та поліфункціональним сорбційним властивостям широко використовуються в технологіях водопідготовки та водоочищення.

Цеоліти [1; 2; 11–18] – матеріали, що володіють рядом унікальних властивостей (здатність до йонного обміну та висока обмінна ємність, наявність кристалічної структури з однорідними порами молекулярних розмірів, протонної і апротонної кислотності тощо) знаходять застосування як високоефективні адсорбенти в осушенні, для очищення різних газів, рідин тощо.

Базальтові туфи (БТ) – мінерали вулканогенного походження, за хімічним складом і структурно близькі до цеолітів. Однак, незважаючи на значні запаси базальтових туфів на території України, зараз вони залишаються маловивченим матеріалом і є відходами промислового видобутку базальтів [6; 19–22]. Висока хімічна й термічна стійкість, елементи цеолітної структури дають підстави розглядати БТ як перспективну мінеральну сировину, що знайде практичне застосування у розв'язанні низки екологічних, агрохімічних, медико-біологічних і технологічних проблем.

Необхідна умова ефективного практичного застосування природних сорбентів як фільтруючих матеріалів, йонообмінників і власне сорбентів – знання фізичної хімії їх поверхні, колоїдно-хімічних,

структурно-сорбційних та йонообмінних властивостей. Вивченню названих питань присвячена ця робота. Дослідження у цій галузі – теоретична основа раціонального підбору природних сорбентів для їх використання у процесах очистки води від дисперсних домішок, молекулярно та йонно-розчинених речовин.

1.1. Загальна характеристика природних мінеральних сорбентів

Туфи (італ. *tufi*, від лат. *tufus*) – це загальна група осадових гірських порід різного походження. Зокрема, до вулканічних туфів відносять щільні зцементовані породи, які утворилися з твердих продуктів вулканічних вивержень (попелу, піску, лапілей, вулканічних бомб, іноді з домішками уламків гірських порід невулканічного походження), згодом ущільнених і зцементованих. Виділяють базальтові, андезитові, ліпаритові та інші різновиди туфів [19]. Завдяки своїм унікальним властивостям туфи обумовили зацікавленість до їх застосування у різних сферах народного господарства.

Як ми уже зазначали, базальтові туфи (БТ), за своєю структурою та властивостями близькі до цеолітів. Тому, в межах цього розділу буде логічним розглянути класифікацію, хімічний склад і структуру природних мінеральних сорбентів (ПМС), особливу увагу акцентуючи на цеолітах.

1.1.1. Класифікація природних мінеральних сорбентів

За особливостями будови, хімічним складом і фізико-хімічними властивостями виділяють три групи природних мінеральних сорбентів: дисперсні кремнеземи, шаруваті та шарувато-стрічкові силікати, каркасні силікати (цеоліти). Крім того, в практиці водоочистки можуть бути використані гірські породи та мінерали, які не відносяться до жодної з вказаних груп сорбентів: перліти, азбести, боксити, магнезити, доломіти

тощо [1].

Дисперсні кремнезему мають осадочне походження. Вони на 60–95 % складаються з аморфного SiO_2 [1]. *Шаруваті та шарувато-стрічкові силікати* за особливостями пористої структури можна розділити на три типи [20; 23]: шаруваті силікати з коміркою, що розширюється (основні представники – монтморилоніт і вермикуліт), шаруваті силікати з жорсткою структурною коміркою (каолініт, гідрослюда, глауконіт, пірофіліт, тальк), шарувато-стрічкові силікати (палигорськіт, сепіоліт). У групі *каркасних силікатів*, характеризуючи їх на основі адсорбційних та йоннообмінних властивостей, необхідно перш за все виділити цеоліти й споріднені їм мінерали содаліт-скаполітканкринітової групи [2]. Природні цеоліти відомі давно [2], проте лише в кінці 60-х – на початку 70-х років ХХ ст. у різних країнах світу вони привернули увагу технологів завдяки своїм унікальним адсорбційним, йонообмінним, фільтрувальним, каталітичним властивостям, простоті видобування та дешевизні. Зараз відкрито більше сорока їх різновидів. На території України є великі промислові поклади клиноптилоліту (КЛ), модерніту, філіпситу та інших мінералів цеолітної структури [24].

За характером пористості всі адсорбенти окремі автори [25; 26] поділяють на чотири типи: непористі, однорідно-великопористі, однорідно-дрібнопористі та неоднорідно-пористі. Найповніше систематичне дослідження залежності характеру адсорбції від розмірів пор адсорбенту виконав М.М. Дубинін [27]. Згідно з проведеними дослідженнями, всі пори вуглецевих сорбентів можна розділити на три групи за величиною їх ефективного радіуса (ефективний радіус дорівнює подвійному відношенню площі нормального перерізу пори до її периметра). Макропори [25; 28] відповідно до цієї класифікації мають ефективний радіус, який перевищує 100 нм. Пори з ефективними радіусами від 100 до 15–16 нм є перехідними. Пори розміром менше 1,5 нм вважають мікропорами. Автори [28] відокремили з загальної

кількості пор радіусом менше 1,5–1,6 нм групу субмікропор радіусом 0,7 нм. У площині перерізу таких пор може розміститися не більше двох молекул (азоту або аргону). Пори радіусом менше 1,5 нм, але більше 0,5–0,7 нм назвали супермікропорами. Вони є перехідною ділянкою пористості, упродовж якої характерні ознаки мікропор поступово зникають, в той час проявляються властивості мезопор. Загальна питома поверхня макропор не перевищує $(2-4) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, питома поверхня перехідних пор з радіусом більше 1,5 нм не перевищує $400 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. На ділянці пор з радіусом понад 0,5 нм і менше 1,5–1,6 нм відбувається переважно адсорбція з парів та розчинів [28].

Окремою групою варто відмітити глинисті мінерали – змішанопористі утворення, які в своїй структурі містять мікро-, мезо- та макропори. За походженням і формою пор цих типів, співвідношенням їх об'ємів окремі представники глинистих мінералів суттєво відрізняються один від одного. Враховуючи ці відмінності та особливості будови первинних елементів структури, була запропонована класифікація глинистих мінералів за їх пористістю. Вона розглянута в монографіях [1; 29] і використовується при дослідженні та класифікації глинистих сорбентів.

1.1.2. Хімічний склад і структура природних мінеральних сорбентів

Пориста структура природних *дисперсних кремнеземів* (опок, трепелів, діатомітів) і синтетичного їх аналогу – силікагелю багато в чому подібні [1]. Згідно сучасних уявлень [30], каркас силікагелю побудований зі сферичних частинок (глобул) SiO_2 , подвійних ланцюгів Si_4O_{11} та окремих листів Si_2O_5 .

Пори у природних дисперсних кремнеземів (як і цеолітів) – це порожнини між різноупакованими глобулами. Розмір пор визначає величину питомої поверхні силікагелю, а об'єм і радіус їх залежать від щільності пакування глобул. Переважно в структурі опок об'єм макропор

радіусом менше 0,1 мкм складає до 50 % загального об'єму пористого проміжку [1]. Решта об'єму сорбційного проміжку опок і трепелів припадає на мезопористість, внесок в який вносять пори радіусом 3–7 та 15–65 нм.

Діатоміт складається зі закам'янілих залишків діатомових водоростей (діатомів). Пори пронизують панцири діатомів і бувають часто розділені перегородками або взагалі можуть бути заповнені більш дрібнопористою речовиною. Діатоміт характеризується великою кількістю великих мезопор $r = 0,03\text{--}0,09$ мкм і макропор $r = 0,1\text{--}0,16$ мкм. На їх частку припадає до 80–90 % пористого простору діатоміту ($V_E = 1\text{--}2,4$ см³/г). За об'ємом пористого проміжку, розміром пор і питомої поверхні до діатоміту близький спучений перліт, який одержують короткочасною (ударною) термообробкою вулканічного скла при 950–1150 °С [31; 32].

Згідно [33] характерною особливістю природних кремнеземів є: 1) високий вміст гідроксильних груп на поверхні мінералу; 2) наявність гідроксогруп, які адсорбують полярні молекули за рахунок утворення водневих зв'язків; 3) невелика кількість структурної води, яка знаходиться в об'ємі кремнеземів; 4) високий від'ємний заряд поверхні, що зумовлює здатність до йонного обміну. Зазначені особливості дають підстави розглядати цю групу мінералів як природні катіонообмінники.

Шаруваті силікати з коміркою, що розширюється, складаються з трьохшарових пакетів, у яких одна сітка Al-Fe-Mg-октаєдрів сполучається з двома сітками кремнійкисневих тетраєдрів. У літературі [1; 23; 34] такий тип структур називають структурою 2 : 1. Товщина трьохшарового пакету вермикуліту дорівнює 0,92 нм, монтморилоніту – 0,94 нм.

В основі структури *шарово-стрічкових силікатів* лежать подвоєні (палигорскіт) або потроєні (сепіоліт) кремнійкисневі ланцюги піроксенового типу. Два протилежно повернутих один до одного тетраєдри кремнійкисневих елементів сполучаються у стрічки йонами

Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} в октаедричній координації. Товщина стрічки ідентична товщині монтморилонітового пакета й має приблизний розмір 0,94 нм.

Шаруваті силікати з жорсткою структурною коміркою об'єднують представників силікатів типу 1 : 1 (каолініт) і 2 : 1 (гідрослюда, глауконіт, пірофіліт, тальк). Усі мінерали цієї групи характеризуються наявністю лише зовнішньої адсорбуючої поверхні, а їх пористість зумовлена зазорами між контактуючими частинками. Величина питомої поверхні шаруватих силікатів з жорсткою структурною коміркою визначається дисперсністю частинок, яка, в свою чергу, залежить від довершеності кристалічної структури [1].

Структурною особливістю глинистих мінералів є шари тетраедрів SiO_4 , AlO_4 або октаедрів AlO_6 [23]. Загальну формулу таких сполук можна подати у вигляді $M_{x/2}((AlO_2)_x(SiO_2)_y) \cdot nH_2O$.

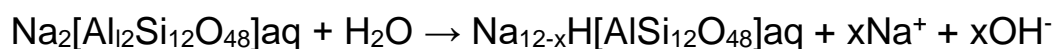
Усі глинисті мінерали мають пористу структуру, причому блоки, які відповідають приблизно складу $Si_8Al_4O_{24}^{4-}$, орієнтовані перпендикулярно кристалографічній вісі. Поверхні блоків обмежуються атомами кисню, які несуть некомпенсований негативний заряд. Електронейтральність сполуки в цілому забезпечує вхід у міжшаровий простір катіонів лужних і лужноземельних металів та протонів [35]. Частина цих катіонів здатна обмінюватись з катіонами оточуючого розчину. Сумарна йонообмінна ємність таких матеріалів становить від 0,01 до 1,5 мг-екв/г; причому для сполук, які за складом близькі до $H_4Si_8Al_4O_{24} \cdot nH_2O$, йонообмінна ємність за катіонами і аніонами приблизно однакова [35]. Характерною особливістю таких сорбентів є їх здатність до набухання у водних розчинах.

Специфічною рисою глинистих мінералів є те, що силіцій у тетраедричних позиціях може частково замішуватися катіонами алюмінію, а алюміній в свою чергу – іншими катіонами [34]. Здатність до такого заміщення дозволяє, шляхом хімічного модифікування, створювати на основі глинистих мінералів високоефективні селективні

сорбенти.

У *цеолітах* диференціація тетраедрів AlO_4 і SiO_4 за вершинами, ребрами або гранями призводить до утворення різних структур – волокнистих, шаруватих або з жорстким трьохмірним каркасом. Хімічні та йонообмінні властивості цеолітів з волокнистими й шаруватими структурами близькі до властивостей глинистих мінералів. Властивості цеолітів, які мають у структурі жорсткий каркас, суттєво відрізняються. Кристалічну ґратку останніх у першому наближенні можна розглядати як матрицю $(\text{SiO}_2)_n$, де частина йонів Si заміщена йонами Al. Надлишковий негативний заряд, який утворюється при цьому, компенсується за рахунок введення у ґратку катіонів з нижчим зарядом, або в результаті заміщення частини атомів кисню аніонами одноосновних кислот. Усі ці „дефектні” катіони та аніони, а також певна кількість молекул води локалізуються в середині каналів різного перерізу. Якщо розмір йонів менший за розміри каналів, то вони можуть переміщуватися по структурі та брати участь в йонному обміні. На відміну від глинистих мінералів, об’єм таких речовин майже не змінюється у ході обміну, їх йонообмінна ємність визначається хімічним складом цеоліту та може бути високою [11; 36].

Катіони лужних металів, що входять до складу цеолітів, можуть частково обмінюватися при контакті з водою:



У результаті такого обміну цеоліти у вихідній формі містять деяку кількість протонів. Для досягнення більш повного переводу у водневу форму цеоліти обробляють розчинами солей алюмінію при підвищених температурах.

Висока вибірковість природних цеолітів, зокрема КЛ, до катіонів великих розмірів визначила їх практичне застосування у якості селективних йонообмінників. При цьому, селективність обміну однозарядних катіонів на йон натрію зростає в ряду: $\text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{NH}_4^+ <$

$K^+ < Na^+ < Li^+$. Для двозарядних йонів селективність обміну підвищується в ряду: $Sr^{2+} < Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$. Збільшення температури (25–75 °C), майже не змінює порядок у рядах селективності [37].

Пориста структура природного та модифікованого КЛ розглянута у роботі [38]. Визначено розподіл пор за розмірами природного та модифікованого КЛ. За даними скануючої електронної мікроскопії у досліджуваних зразках присутні пори від 25–50 нм до 100 нм між частинками КЛ і пори між агрегатами розміром до 500 нм. З ІА та ВД парів азоту при 77 К з використанням моделі гофрованої пористої структури визначений розподіл пор за розмірами й визначені коефіцієнти звивистості пор для всіх зразків.

Природні цеоліти як мікропористі адсорбенти характеризуються високою вибірковістю до молекул невеликих розмірів. Завдяки системі каналів, що пронизують кристали цеолітів, вони володіють добре розвинутою внутрішньою поверхнею, яка є доступною для адсорбованих молекул. При цьому, активна частка зовнішньої поверхні цеоліту складає лише невелику частину загальної поверхні [38]

Актуальним є науковий інтерес до активованої дифузії різноманітних молекул в об'єм кристалу цеоліту. У залежності від розміру дифундуючої молекули і її величини по відношенню до діаметру пор цеоліту, змінюється енергія взаємодії між молекулами адсорбату та атомами цеоліту, що утворюють „вхідні вікна”. Якщо діаметр „вхідних вікон” значно менший розміру дифундуючої молекули – переважають сили відштовхування, тому для проходження молекули крізь „вікно” потрібна додаткова енергія активації [2; 12]. Через це специфічність та вибірковість цеолітів зумовлена тим, що вони адсорбують лише ті молекули, які за розмірами та конфігурацією відповідають параметрам „вікон” каркасу цеоліту.

Енергетична нееквівалентність атомів Si та Al, а також нееквівалентність атомів кисню, що координуються ними, обумовлює

наявність у структурі цеолітів протонодонорних (бренстедовські кислотні центри) та електронно акцепторних центрів (льюїсовські кислотні центри) (рис. 1.1) [2; 13–15; 39–44].

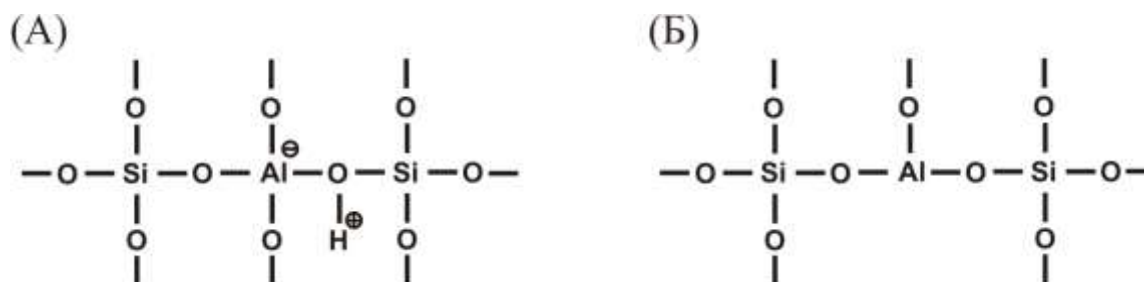
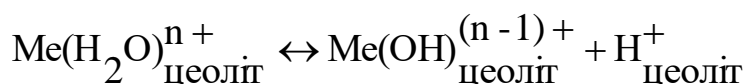


Рис. 1.1. Типи кислотних центрів цеолітів: А – кислотний центр Бренстеда (донор протона); Б – кислотний центр Льюїса (акцептор електронної пари)

Протонодонорні кислотні центри утворюються у результаті: а) заміщення обмінних катіонів протонами або декатіонуванні цеоліту при його кислотній активації (рис. 1.1 А); б) протолітичній дисоціації молекул води, координованих обмінними багатозарядними катіонами (рис. 1.2 В) [13–15; 39; 44].

Стан рівноваги протолітичної дисоціації гідратної оболонки обмінних катіонів (рис. 1.2 В) можна описати рівнянням:



Рівновага цього рівняння залежить від заряду катіона Me^{n+} і густини від'ємного заряду цеолітної решітки [13; 39].

Прожарювання цеолітів при температурах вище 500 °С викликає їх дегідроксилування. Це призводить до трансформації протоннодонорних кислотних центрів у льюїсовські кислотні центри та до утворення трикоординованого Al^{3+} (рис. 1.1 Б). Крім того, згідно з [13; 40; 44] причинами утворення кислотних центрів Льюїса є: часткове руйнування цеолітного каркасу при прожарюванні й формуванні оксидних кластерів у каналах цеоліту (рис. 1.2 Г) та утворення зв'язку між обмінними катіонами й тетраедрично координованими атомами алюмінію.

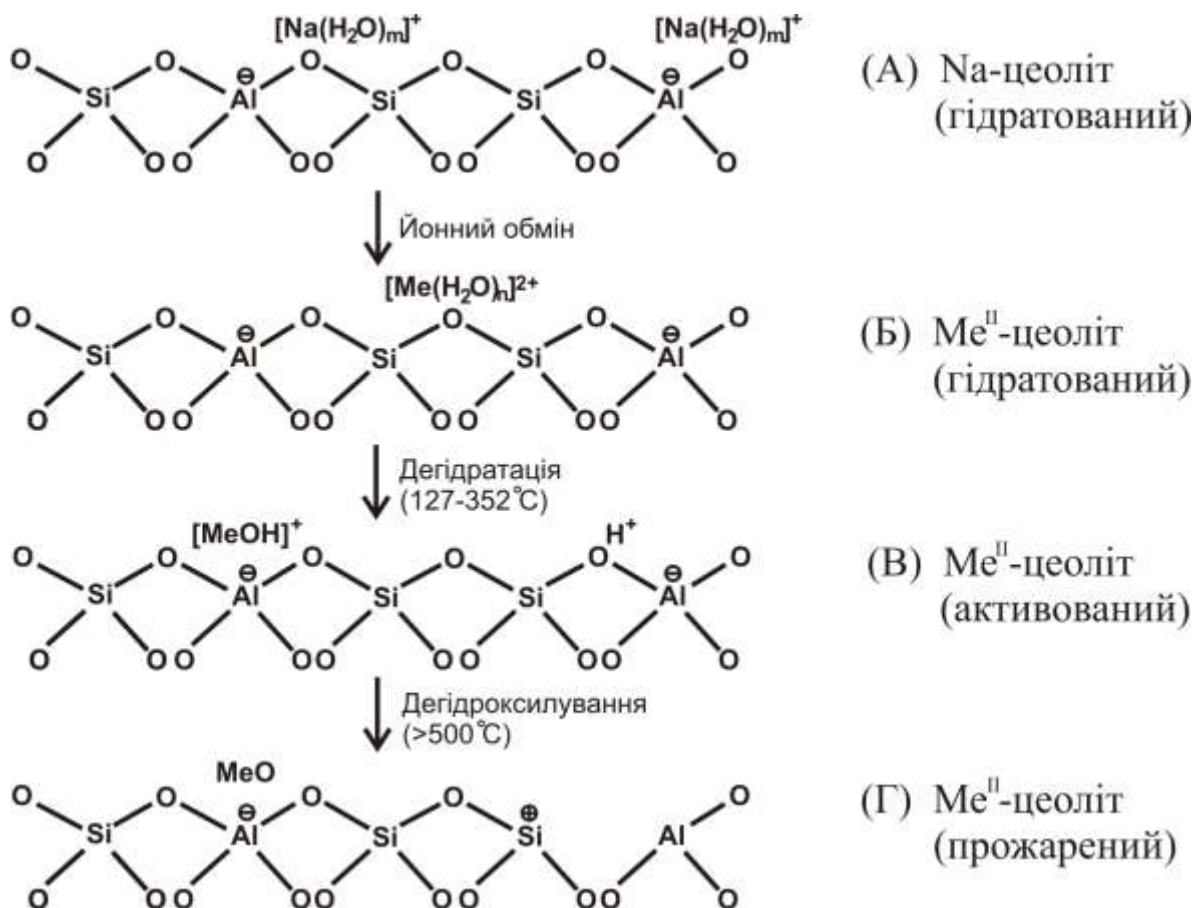


Рис. 1.2. Механізм утворення активних центрів цеолітів

1.1.3. Вплив модифікування на сорбційні властивості природних мінеральних сорбентів

Для збільшення ефективності використання та покращення сорбційних властивостей цеоліти піддають активуванню або модифікуванню [45; 46]. Під активуванням розуміють збільшення сорбційної активності сорбентів, а під модифікуванням – зміну властивостей при збереженні їх початкової структури [47]. Ці процеси проводять шляхом фізичної та хімічної обробки або їх поєднання.

Фізичні способи активування та модифікування полягають у термообробці сорбентів в умовах вакууму й температури (вакуум-сушарки), високого тиску і температури (гідротермальна обробка), а також дією на зразки ультразвукових коливань, радіації та струму високої частоти [12; 16; 48; 49].

Хімічні способи активування та модифікування полягають у дії

хімічних реагентів на зразки, в якості яких використовують: кислотну активацію мінеральними (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HNO_3) та органічними кислотами (CH_3COOH) [4; 16; 50; 51]; лужну активацію (NaOH , KOH), CaO тощо [17]; активацію легкорозчинними солями, при цьому проходить обмінна реакція між катіонами розчинної у воді солі та катіонами, які входять до складу поглинального комплексу мінерального сорбенту, в результаті чого утворюються монокатіонзаміщені форми сорбенту [12; 51]; активацію важкорозчинними солями, наприклад CaCO_3 [5]; активацію органічними речовинами типу силанів, амінів, амідів (одержання органофільних сорбентів) [5; 18]; активація водорозчинними полімерними речовинами [5; 18].

Аналіз літератури [5; 7; 16; 18; 21; 45; 50; 52–60] показує, що ефективним технологічним засобом впливу на фізико-хімічні властивості ПМС є їх обробка розчинами кислот. У процесі такої обробки суттєво змінюється хімічний склад і пористість мінеральних сорбентів. Так, у роботі [50] встановлено, що в результаті активації шаруватих силікатів нітратною кислотою при $98\text{ }^\circ\text{C}$ розчиняється значна кількість оксидів алюмінію, феруму, мангану, з яких формуються октаедричні структурні сітки цих мінералів. Швидкість розчинення оксидів зростає з підвищенням концентрації кислоти. Рентгеноструктурний аналіз природних і активованих зразків вказує на домінуюче руйнування Mg - і Fe -вмісних октаедрів під дією кислот. Згідно з [50] цей факт пояснюється тим, що зв'язки Mg-O та Fe-O менш стійкі, ніж зв'язки Al-O і відповідні оксиди при дії на мінерали кислот вимиваються у першу чергу.

Згідно з [53] найбільш стійким до дії кислоти є каолінит – його хімічний склад після активації змінюється порівняно мало. Активування вермикуліту [50] призводить до утворення майже чистого кремнезему. У Піжевському та Черкаському монтморилонітах вміст кремнезему після кислотного модифікування збільшується приблизно однаково – від 50–

54 % до 68–72 %.

Авторами [54] встановлено, що процес хімічної активації ПМС нітратною кислотою проходить у дві стадії. На початковій (швидкій) стадії, яка триває близько 2 год, практично завершується розчинення Fe_2O_3 , MgO та CaO . Зменшення вмісту SiO_2 і Al_2O_3 спостерігається упродовж 4–5 год кислотної активації. Вміст Na_2O і K_2O зменшується з відносно сталою швидкістю упродовж усього періоду активації. Тому під час перебігу першої стадії вимивається основна маса найбільш активних компонентів і збільшуються пори перехідної пористої структури; на другій стадії процес активації завершується при незначних змінах пористої структури сорбенту. Загальновідомо, що SiO_2 , який вивільняється у результаті кислотної модифікації глинистих мінералів, є аморфним. На думку авторів [55] ступінь руйнування кристалічної ґратки глинистих мінералів тим більший, чим більше активних центрів відновного характеру утворюється на поверхні сорбенту. Глинисті сорбенти є високоселективними по відношенню до катіонних барвників, катіонних і нейоногенних ПАР, деяких природних й синтетичних полімерів. Для надання глинистим мінералам здатності адсорбувати органічні аніони їх поверхню модифікують вуглецевими шарами або солями багатозарядних катіонів металів. У результаті такого модифікування поверхня глинистих мінералів набуває позитивного заряду, що суттєво підвищує їх адсорбційні властивості по відношенню до аніонних ПАР і барвників [29]. Характерною особливістю глинистих мінералів є те, що силіціум у тетраедричних позиціях може частково замішуватися катіонами алюмінію, а алюміній в свою чергу – іншими катіонами. Здатність до такого заміщення дозволяє, шляхом хімічного модифікування, створювати на основі глинистих мінералів високоефективні селективні сорбенти.

Дослідження [50] показали, що після обробки вермикуліту в розчинах HNO_3 зникають деякі дифракційні максимуми, а замість них на

дифрактограмах з'являється широка дифузна смуга з центром 3,94 Å, яка характерна для аморфного SiO₂. При кислотній обробці монтморилоніту спостерігається сильне зменшення інтенсивності відбивання лінії 15,3 Å, що свідчить про порушення періодичності в структурі мінералу. Ознакою утворення аморфного силікагелю є поява на дифрактограмі дифузного максимуму в області міжплощинних відстаней у 3–5 Å. Автори [53] на основі рентгеноструктурних досліджень приходять до висновку, що активований розчинами кислот монтморилоніт можна розглядати як суміш двох фаз – вихідного мінералу та SiO₂.

У праці [56] досліджували вплив кислотної активації HNO₃ на структурно-сорбційні характеристики глауконіту та гідрослюди. У результаті кислотної активації глауконіту й гідрослюди відбувається часткове руйнування глинистих мінералів з переходом йонів K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ та інших у розчин. Визначено збільшення питомої поверхні та сорбційного об'єму пор для активованих зразків.

Вилуговування багатого клиноптилолітового туфу (КТ) розчинами H₃PO₄ детально описані в роботі [61]. У якості вихідних зразків КТ використовували природні цеоліти вулканічного походження родовища Оахаса (Мексика). Встановлено, що при обробці КТ розчином H₃PO₄ (рН = 0, температура 70 °С, співвідношення Р/Т = 10, тривалість 24 год) ступінь вилуговування Алюмінію у розчині досягає 33,7 %, а при збільшенні рН до 6 зменшується до 0,4 %. Аналогічна поведінка відзначається і для інших компонентів КТ (Fe, Na, Ca, Mg). Вивчено адсорбцію парів води зразками природного клиноптилоліту (N-CLI) і морденіту (N-MOR) (Закарпатська обл., Україна), їх кислотномодифікованими формами H-CLI-6, H-MOR-6 [62].

Авторами [51] методом ІЧ-спектрометрії досліджено природний цеоліт, розміщений на території Грузії – сколецит і його модифіковані хлоридною кислотою та натрій хлоридом форми. На основі отриманих даних показано, що обробка сколециту 3 Н розчином HCl і NaCl

викликала зміни в структурі цеоліту. Виникли нові ідентичні структури, у випадку NaCl з'явилась структура аналогічна мезоліту, що пов'язано зі зміною взаємодії між катіонами й молекулами води і, як наслідок, симетрії цеолітного каркасу.

Ефективність кислотної активації природних дисперсних мінералів залежить від особливостей їх кристалічної будови. Мінерали з мінімальним числом точкових дефектів, які зумовлені ізоморфними заміщеннями в їх структурі (каоолініт), володіють високою стійкістю до дії кислот. У той же час вермикуліт й монтморилоніт, для яких характерний ізоморфізм в тетраедричних та октаедричних положеннях, зазнають сильної деструкції при їх обробці гарячими розчинами кислот. Імовірно, наявність дефектних октаедрів і тетраедрів полегшує впровадження протонів у структуру мінералу й, відповідно, активує розчинення оксидів Me_2O_3 . Тому, для створення сорбентів з розвинутою пористістю і високою питомою поверхнею доцільно вибирати мінерали, які володіють дефектною структурою.

У роботі [63] наведені результати фізико-хімічного дослідження модифікованого катіонами срібла КЛ Ай-дагського родовища (Азербайджан) і композиційного сорбенту, отриманого обробкою Ag-КЛ гексаціаноферратом (III) калію. Рентгенофазовим і диференційно-термічним методами аналізу встановлено, що утворений комплекс координується зі структурою цеоліту.

Фізико-хімічні властивості модифікованих природних сорбентів детально розглянуті в [64]. Зокрема, вивчено вплив термічної активації та хімічної модифікації природних сорбентів і їхні фізико-хімічні властивості. Методами ПМР та ЕПР визначено стан і кількість різних форм води в КЛ, сапоніті, глауконіті та доломіті. Досліджено хімічний склад, сорбційну ємність і активність модифікованих сорбентів до йонів важких металів.

Йонообмінну сорбцію Ніколу з водних розчинів у статичних умовах

на природних цеолітах Закарпаття – морденіті та КЛ, їх модифікованих формах, а також на деяких синтетичних цеолітах – NaM, NaX, NA розглянуті в [65]. Встановлено, що за ефективністю поглинання катіонів Ніколу з низько-концентрованих розчинів природні КЛ і морденіт близькі до синтетичних цеолітів X та A.

Авторами [66] досліджено вплив попередньої термічної обробки на сорбційну ємність природного цеоліту КЛ по відношенні до парів формальдегіду. Визначено оптимальний режим попередньої термообробки цеолітів з високим (95 %) вмістом породоутворюючого компонента КЛ. Встановлено селективність сорбції парів формальдегіду з суміші з парами води повітря.

Вплив температури на адсорбційні властивості КЛ і його катіонмодифікованих форм розглядали в роботі [67]. Досліджено адсорбційні властивості КЛ і його форм, модифікованих катіонами Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} при різних температурних режимах у системі вода–аміловий спирт. Показано, що збільшення температури адсорбційної колонки до $90\text{ }^\circ\text{C}$ сприяє підвищенню ефективності процесу адсорбції.

Термічна поведінка цеолітів туфу була досліджена авторами [68]. Прожарювання зразків гірської породи розміром 2 мкм, одержаних сухим пресуванням, здійснювали при $200\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ упродовж 30 хв. Виявлена відсутність структурних змін лише до $600\text{ }^\circ\text{C}$. Поява широких низькоінтенсивних піків у рентгенівському дифракційному спектрі імовірно вказує на перетворення кристалічної структури в аморфну. У процесі розмелення та пресування здійснюється руйнування кристалів. При температурі $1200\text{ }^\circ\text{C}$ відмічено зникнення кристалічної структури та поява сферичних пор. Вплив температури на хімічний склад незначний.

Термічну модифікацію БТ з метою покращення адсорбційних та каталітичних властивостей здійснювали [69–71].

Адсорбція йонів калію та інших катіонів першої й другої групи на

природному цеоліті – КЛ (Дзегві, Грузія) в статичних умовах розглянута в [72]. Встановлено, що йонообмінна властивість КЛ по відношенню йонів калію залежить від присутності інших катіонів у розчині.

Термодинамічні характеристики тиску пари бензолу, толуолу, чотирехлористого вуглецю на збагачених КЛ цеолітних туфах з родовищ Мексики та Угорщини у вихідній, декатіонованій і Рb-катіонообмінній формах розглянуті авторами [73]. Величини тиску пари зменшуються у ряду бензол > толуол > чотирехлористий вуглець для всіх зразків туфів. Ізостеричні теплоти тиску пари зменшуються при збільшенні заповнення поверхні для всіх зразків.

Імобілізацію обсклоvanого КЛ здійснювали в [74] шляхом заскловування при спіканні зразків (750 °С, 2 год). Досліджували різні об'ємні співвідношення імітатора відпрацьованого КЛ (Cs-клино) та скла від 1 : 1 до 1 : 10 (37–88 мас. % відходу). Хімічна стійкість обсклоvanого продукту оцінювалася шляхом вилуговування в дейонізованій воді при 40 °С упродовж 7 діб. При введенні до 73 % відходу мікроструктура обсклоvanого продукту складалася з частинок КЛ та інших кристалічних фаз (волластоніту, цезій алюмосилікату й цезій хлориду), вплавлених у скломатрицю. Склломатриця також здійснює функцію захоплення рухомого радіонукліда Cs. Це забезпечує високу стійкість обсклоvanого продукту до вилуговування з нормалізованою швидкістю вилуговування $Cs < 6,35 \cdot 10^6$ г/см² за добу. При збільшенні вмісту відходу (> 80 % Cs-клино) скломатриця недостатньо повно капсулює частки КЛ, що знижує стійкість до вилуговування (нормалізована швидкість вилуговування $Cs > 9,06 \cdot 10^4$ г/см² за добу).

Авторами [75] розглянуто йонообмінну здатність природного КЛ по відношенню до катіонів цезію. Проаналізовано характер впливу попередньої термообробки КЛ і концентрацій Cs⁺- вмісних водних розчинів на йонообмінні властивості КЛ. Наведено ізотерми адсорбції Cs⁺ на КЛ зразках попередньо термічно оброблених при температурі

350 °С та 550 °С. Показано, що сорбція катіонів Cs⁺ на КЛ (350 °С) поступається сорбції на КЛ (550 °С). Низьку йонообмінну здатність КЛ – 350 °С у порівнянні з КЛ – 550 °С можна пояснити присутністю залишкової води: молекули останньої в структурі цеоліту звужують „вхідні вікна” та канали, а в окремих випадках повністю блокують шляхи міграції катіонів цезію великих розмірів ($r = 0,181$ нм). З метою виключення геометричних обмежень, викликаних молекулами залишкової води, КЛ попередньо нагрівали при температурі 550 °С упродовж 30 год. Залишкова вода в цеолітах не перевищувала 3 % від початкової. Зроблено висновок, що з підвищенням концентрації розчину різко збільшується величина сорбції. Особливо різке збільшення спостерігається в інтервалі концентрацій 0,08–0,10 моль/дм³.

На підставі аналізу адсорбційних властивостей природного закарпатського КЛ стосовно Eu(III) у динамічних умовах [76] встановлено, що максимальна адсорбційна ємність мінералу дорівнює 7,5 мг/г. Найкращим десорбентом є 7,0 М розчин HNO₃, який забезпечує 95 % вилучення Eu(III). Оптимальними умовами адсорбції є $t = 350$ °С; швидкість пропускання розчину Eu(III) з концентрацією 1,0 мкг/мл через адсорбент – 3 мл/хв; діаметр зерен цеоліту 0,200–0,315 мм; рН 9,0.

У роботі [50] об’ємним методом досліджена адсорбція кисню та аргону на Ag-морденіті, який отриманий з природного морденіта Ширака. Показано, що кисень значно краще адсорбується, ніж аргон. Оцінено розміри пор Ag-морденіта, які виявилися меншими, ніж кінетичний діаметр аргону, та більшими, ніж кінетичний діаметр кисню, чим й пояснюється більша величина адсорбції кисню в порівнянні з аргоном.

У праці [57] досліджено динаміку сорбції сульфур диоксиду при низьких температурах базальтовим туфом при концентрації SO₂ у повітрі 100 мг/м³, вплив хімічного модифікування туфу та вмісту в ньому води на час його захисної дії. Сорбційні властивості базальтового туфу проаналізовані в роботах Т.Л. Ракитської [21; 22; 77], Т.А. Кіосе [22; 60;

77], В.Я. Волкової [77]. Цікаві дослідження проведені А.Г. Волощуком [6; 77–90], яким було досліджено структуру природного базальтового туфу та його термічно й хімічно модифікованих зразків; каталітичні властивості БТ; адсорбційні властивості природного та модифікованого БТ, оптимально підібрано модифікатори для покращення його адсорбційних властивостей.

1.1.4. Фізико-хімічні аспекти адсорбційних процесів за участю природних мінеральних сорбентів

Функціонування адсорбційних апаратів, у яких стоки перемішуються з адсорбентом, як і робота адсорбційних колон, де потік рідини проходить через шар зерен адсорбенту, визначається, в основному, закономірністю протікання процесу з часом в окремій гранулі адсорбенту, тобто кінетикою адсорбції [91]. Дослідження кінетики адсорбції розпочинається передусім з визначення найбільш повільної (лімітуючої) стадії масопереносу при заданих умовах процесу [92].

Процес адсорбції [93], згідно з сучасними уявленнями, незалежно від умов проходження і стану адсорбтиву (газ, пара, рідина) включає три основні стадії: зовнішня дифузія – дифузія молекул сорбованої речовини з потоку до зовнішньої поверхні зерен сорбенту; внутрішня дифузія – дифузія молекул сорбованої речовини всередину зерен; власне акт утримання молекул адсорбату в полі адсорбційних сил.

Варто зазначити, що більшість авторів [94–99] відмінною особливістю йонного обміну на природних цеолітах вважають двостадійність кінетики, існування якої неодноразово доведена експериментально: перша кінетична стадія пов'язана з дифузією йонів у макропори цеоліту; друга – з внутрішньокристалічною дифузією.

Класична модель [92] припускає, що адсорбент пронизаний системою макро- і мікропор, причому макропори оточені великою кількістю мікропор. Вважають, що мікропори заповнюються досить

швидко, оскільки швидкість адсорбції завжди визначається швидкістю транспорту газу (рідини) через макропори.

Згідно з моделлю біпористого адсорбенту [92] вся сукупність пор в адсорбентах поділяється на макро-, мезо- (перехідні) та мікропори, два перших різновиди іноді об'єднують поняттям „транспортні пори”. Причиною такого поділу є істотна різниця характеристик адсорбційних і капілярних явищ у вказаних різновидах пор. Розподіл концентрацій речовини, яка адсорбується при заповненні гранули біпористого адсорбенту, залежить від співвідношення між дифузійним опором мікро- та макропор. У випадку проходження речовини крізь транспортні пори адсорбенту до адсорбуючих мікропористих утворень, процес здійснюється швидко, і кінетика адсорбції лімітується внутрішньою дифузією в мікропорах. При цьому заповнення відбувається рівномірно по всій гранулі. У другому межовому випадку – навпаки, внутрішньо-дифузійний опір мікропор незначний порівняно з опором транспортної пористої системи й кінетика адсорбції лімітується дифузією в макропорах. Отже, у гранулі повинно спостерігатись переміщення зони адсорбційного збурення з чітко вираженою межею [92]. У проміжному випадку – опір мікропор і макропор переноси співрозмірні, що призводить до рівномірно сильного розмивання адсорбційного збурення в біпористій гранулі. Варто зазначити, що опір масопереносу в мікро- та макропорах залежить від конкретної системи, а також від умов проведення дослідів.

Зовнішньо-дифузійна кінетика адсорбції. Перенесення речовини [100] з потоку до поверхні зерна адсорбенту відбувається за допомогою молекулярного та конвективного обміну. У цьому явищі гідродинаміка течії та масопередача взаємно впливають одна на одну. Внаслідок гальмування течії навколо твердого тіла утворюється область істотного впливу в'язкості. Зовнішньо-дифузійна кінетика адсорбції описується рівнянням:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta \left[C - C_p(a) \right], \quad (1.1)$$

де: β – коефіцієнт зовнішнього масообміну;

$C_p(a)$ – концентрація речовини в адсорбційній фазі.

Головними ознаками, які характерні для зовнішньо дифузійного процесу є: швидкість адсорбції залежить від гідродинамічних умов процесу; дифузійний опір не залежить від часу; якщо процес переривається і після деякої перерви знову продовжується в тих самих умовах, то його кінетика буде характеризуватись тими ж параметрами, що й до перерви, тобто для процесу відсутня „пам'ять”; коефіцієнт зовнішнього масообміну практично не залежить від початкової концентрації в потоці рідини [101].

Кінетика адсорбції з урахуванням зовнішньої та внутрішньої дифузії. Однією з основних характеристик при оцінці кінетичних властивостей різних адсорбентів є перехід від зовнішньо-дифузійного до внутрішньо-дифузійного масообміну в залежності від гідродинамічних умов [28; 100; 101]. Встановлення цієї залежності дозволяє оцінити можливість інтенсифікації процесу за рахунок збільшення ступеня турбулізації потоку. Для розв'язання такого завдання необхідна методика визначення коефіцієнта зовнішнього масообміну та розмежування лімітуючих стадій.

Внутрішньо-дифузійна кінетика адсорбції. Під час дослідження внутрішньо-дифузійної кінетики адсорбції використовують моделі залежно від характеристики пористої структури адсорбенту: модель ізотропного зерна і модель адсорбенту з бідисперсною пористою структурою [92].

Перенесення адсорбату послідовно відбувається у рідкій та в адсорбційній фазах всередині зерна [28; 101]. При цьому кількісна картина процесу при нестационарних умовах переносу однозначно визначається рівнянням нестационарної дифузії та рівнянням ізотерми

адсорбції. Отже, завдання, що розглядаються, відповідають двом основних рівнянням, котрі встановлюють зв'язок між змінами концентрації у часі й просторі, в рідкій та адсорбційній фазах. Для того, щоб знайти поле концентрацій всередині зерна, необхідно знайти розподіл концентрацій в початковий момент часу, геометричну форму зерна та закон взаємодії між навколишнім середовищем і поверхнею зерна [92].

Особливості кінетики сорбційних процесів були розглянуті в [92; 101] і пояснені на основі загальної теорії масообміну. При цьому припускають, що швидкість адсорбції та десорбції розчиненої речовини визначається швидкістю дифузії. За Г.А. Аксельрудом сорбція може відбуватись як у зовнішньодифузійній, так і у внутрішньодифузійній областях, однак зі збагаченням адсорбату речовиною може відбуватись перехід зовнішньодифузійної кінетики у внутрішньо дифузійну, хоча гідродинамічний режим залишається без змін. На початку адсорбції швидкість є постійною в окремому проміжку часу.

Важливе значення має дослідження залежності величини адсорбції від часу:

$$\frac{C_a}{C_\infty} = f(t), \quad (1.2)$$

у зв'язку з тим, що саме ця величина вказує, в якій мірі використана сорбційна ємність адсорбенту на конкретний момент часу.

У працях [102; 103] досліджено рівновагу та кінетику сорбції йонів самарію (III) з розчинів його сульфатів і нітратів природними кліноптилолітовмісними морденітовмісними туфами. Встановлено, що з розведених розчинів самарій (III) адсорбується кількісно. Зі збільшенням концентрації розчину спостерігається падіння сорбційної здатності туфу до йонів самарію (III). Кінетика сорбції йонів самарію (III) природним туфом контролюється змішанодифузійним механізмом сорбції.

Порівняльні дослідження кінетики сорбції йонів амонію на цеоліті проведено в [104]. При цьому були використані природні цеоліти з NH_4^+ біоплівкою та без них. Для передбачення константи швидкості сорбції, рівноважної поглинаючої здатності та початковій швидкості, застосована модель для періодичного процесу, заснована на механізмі псевдодругого порядку. Виявлено підвищення йонного обміну між NH_4^+ і катіонами зі зменшенням розміру частинок. Вплив біоплівки виявляється лише в цеолітах з великими частинками (зниження йонообмінної ємності на 22 %).

Йонообмінні властивості цеолітів і кінетичні особливості йонного обміну природних цеолітів Закарпаття в порівнянні з синтетичним цеолітом NaX на прикладі сорбції йонів Mg^{2+} розглянуті авторами [105]. Найбільшою абсолютною сорбційною здатністю володіє синтетичний цеоліт NaX, що погоджується з особливостями його пористої структури. Цей цеоліт має значні розміри пор до 0,74 нм (КЛ – 0,40×0,55 нм; 0,44×0,72 нм; 0,44×0,42 нм; морденіт – 0,66×0,71 нм, 0,37×0,48 нм) і більші величини обмінної ємності (NaX – 3,7; КЛ – 1,66; мордерніт – 2,35 ммоль-екв/г). У кожному випадку модифікація природних цеолітів (отримання натрієвих і калієвих форм) призводить до підвищення їх сорбційних можливостей. Стан рівноваги найшвидше встановлюється у випадку синтетичних цеолітів. Природні цеоліти мають незначні величини сорбції, лише їх модифіковані натрієві форми проявляють більшу селективність до йонів магнію. Отже, модифікація природних цеолітів натрій хлоридом дає змогу суттєво підвищити їх йонообмінні властивості стосовно йонів Mg^{2+} та зумовлює безпосереднє практичне значення.

Аналіз даних [106; 107] з дослідження рівноваги і кінетики сорбції йонів неодима природним КТ показує, що сорбент має здатність адсорбувати йони неодима з водних розчинів. В області низьких концентрацій (<0,0025 моль/л) йони неодима адсорбуються кількісно

незалежно від розмірів зерен сорбенту та співвідношення $T : P$. Зі збільшенням концентрації розчину спостерігається зміна селективності клинотилітовмісного туфу до йонів неодиму та зниження його сорбційних властивостей. Швидкість сорбції залежить від розмірів зерен туфу та концентрації розчинів. Практично ідентичні результати отримано стосовно морденітовмісного туфу. Ізотерми сорбції неодима (III) морденітовмісним туфом характеризуються наявністю максимуму, що пов'язано зі складним характером взаємодії.

1.2. Природні мінеральні сорбенти в технологіях водопідготовки та водоочищення

Упродовж останніх десятиріч актуальною стала проблема техногенного забруднення поверхневих вод сполуками важких металів, які належать до групи найбільш небезпечних забруднюючих речовин. Посилення антропогенного навантаження на водні об'єкти потребує нових технологій та ефективних матеріалів для очищення стічних і природних вод [108]. Стан питної води в Україні – катастрофічний [109; 110]. Українськими вченими розроблено унікальні технології отримання питної води навіть з практично стічних вод, котрі, на жаль, не знайшли практичного застосування через брак коштів, бюрократію тощо [108].

Сучасні тенденції вдосконалення систем і споруд водоочищення [111] обмежуються адаптацією класичних схем обробки води. Ускладнення технології фізико-хімічної обробки води за рахунок збільшення доз реагентів, які використовуються, застосування окислювачів і методів сорбційного очищення не завжди призводять до очікуваного ефекту. Використання підвищених доз реагентів збільшує кількість осадів, підвищує солевміст очищеної води, створюючи при цьому проблему вторинного вилучення цих солей. Багато домішок не вилучаються з води механічним шляхом, не нейтралізуються при

біологічному очищенні, не видаляються такими традиційними методами водоочищення, як відстоювання, коагуляція та флотація. Це зумовлює введення в комплексну технологічну схему водопідготовки та водоочищення стадії сорбційного доочищення [112]. Як правило, ця стадія є завершальним етапом у технологічному процесі очищення води.

Сорбційний метод дозволяє видаляти забруднення води надзвичайно широкої природи практично до будь-якої залишкової концентрації незалежно від їх хімічної стійкості. При цьому відсутні вторинні забруднення. Тому, перспективною є тенденція розвитку фільтрувально-сорбційних пристроїв, призначених для локального доочищення питної води. Завдяки фундаментальним дослідженням Ю.І. Тарасевича та Ф.Д. Овчаренка В.В. Гончарука [1; 8; 108; 110; 112] в хімію та технологію очищення води була залучена низка мінералів, серед яких домінують природні алюмосилікати.

Високі адсорбційні, йонообмінні, фільтраційні властивості, дешевизна й широке розповсюдження природних дисперсних мінералів роблять перспективним їх застосування для захисту навколишнього середовища, очищення та розділення газів і рідин [12]. Технологічна цінність природних сорбентів стимулює подальші дослідження їх будови, фізико-хімічних властивостей, розробку методів хімічного й термічного модифікування. Визначено характеристики молекулярно-динамічного стану води в розчинах після вилучення поверхнево-активних речовин в результаті адсорбційного очищення, проведеної в різних умовах [112].

Природні цеоліти є перспективними селективними йонообмінниками в зв'язку з їх високою вибірковістю та достатньою сорбційною ємністю, що дозволяє використовувати їх у процесах очистки стічних і природних вод [1; 11; 113].

Перші детальні дослідження сорбційних властивостей клиноптилоліту Сокирницького родовища (Закарпатська обл.) були виконані в роботах [8; 114]. Результатом стала розроблена методика

хімічної активації природного клиноптилоліту розчинами HCl і визначена йонообмінна ємність сорбентів по відношенню до йонів лужних металів та йону NH_4^+ . Модифіковані сорбенти були застосовані для очищення стічних вод тваринницького комплексу від амонійного азоту. Проведені випробовування показали, що модифікований клиноптилоліт знижує концентрацію йонів NH_4^+ у стічних водах комплексу до 10 мг/л при початковій їх концентрації 450 мг/л. На основі одержаних результатів запропонована технологічна схема очищення стічних вод тваринницьких комплексів від йонів амонію та калію. Дослідження проведені в роботі [16] показали, що цеоліти Сокирницького родовища видаляють з води також йони важких металів. За величиною сорбції зазначені йони можна розмістити в ряд: $\text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Величина сорбції суттєво зростає після хімічного модифікування цеолітів у розчинах кислот. Так, послідовна обробка цеолітів 20 % розчином сульфатної кислоти та одномолярним розчином KCl підвищує сорбційну ємність йонів Cu^{2+} до 48 мг/г.

Сорбційне очищення промислових висококонцентрованих вод природними цеолітами від йона амонію пропонують автори [9]. Природний цеоліт володіє високими селективними та сорбційними властивостями по відношенню до йонів NH_4^+ . Досліджено вплив концентрації йонів амонію в стічних водах, рН, швидкість фільтрування та час регенерації у статичних і динамічних умовах на ступінь очищення стічних вод. Адсорбційна рівновага досягається упродовж 6 год. При початковій концентрації від 100 до 300 мг/л адсорбційна здатність зростає в інтервалі рН від 7 до 10, тобто для очищення від йонів амонію необхідне лужне середовище. Для регенерації сорбенту використовували хлоридну кислоту. При адсорбції в колонці рекомендована швидкість фільтрування 0,4 м/год.

Видалення з стічних вод амонійного азоту з використанням природного цеоліту розглянуто в [115]. Авторами проведено

дослідження, пов'язані з можливістю видалення амонійного азоту з високим вмістом у дренажних стічних водах. Проаналізована можливість його сорбційного видалення з використанням у якості дешевого сорбенту природного КЛ. Вміст NH_4^+ змінювався від 11,12 до 115,2 мг/л, режим контактний, час адсорбційної рівноваги 2,5 год, при цьому максимальна сорбційна ємність щодо йонів NH_4^+ становила вище 1,74 мг/к КЛ. Установлено, що сорбційна ємність КЛ збільшувалася зі зменшенням розміру його частинок.

Мінеральний склад, властивості і текстуру цеоліту та метакаоліну було вивчено польськими вченими. Після модифікування даних мінералів шляхом термічних та хімічної обробки збільшувалася пористість та змінювалася текстура природних сорбентів, що дозволяє використати їх для сорбції аміаку з природних водоем [36].

Для очищення стічних вод від барвників автори [4] рекомендують використовувати глинисті матеріали: бентоніти та палигорскіти Дамуківського родовища (Черкаська обл.). Зазначені мінерали характеризуються шаровою та шаровострічковою структурою, що й зумовлює їх високу адсорбційну ємність до органічних молекул великих розмірів. Цеолітовий мінерал глауконіт [116], можна розглядати як ефективний сорбент для видалення з води фтору, нафти та нафтопродуктів. Значні поклади цього мінералу зосереджені на території Хмельницькій області (Адамівське родовище), що значно розширює сировинну базу природних мінеральних сорбентів.

Адсорбцію Pb(II) і Cr(III) з водних розчинів автори [117] проводили на глині. Експерименти здійснювали в статичних умовах при різних дозах адсорбенту, рН розчину, часу струшування й температурі. Для опису природи адсорбції використана модель Дубініна-Радущкевича. Результати експериментів показали, що кельтська глина може бути ефективно використана при адсорбції Pb^{2+} і Cr^{3+} з водного розчину.

Питанню знефторювання питної води з використанням природних

мінеральних сорбентів присвячена робота [118]. Використовуючи модифікований сполуками алюмінію Закарпатський клиноптилоліт, автори виявили, що ефективність очищення води залежить від природи модифікатора та його концентрації на поверхні сорбента. Вищий ступінь знефторювання артезіанської води спостерігається для зразків модифікованих гідрооксисульфатом і гідрооксихлоридом алюмінію та дорівнював 68,2 % й 65,5 % відповідно.

Дисперсні матеріали характеризуються значно вищою адсорбційною ефективністю, ніж гранульовані [25]. Володіючи високою питомою поверхнею, дисперсні сорбенти в кілька разів скорочують процес очищення при значно меншій витраті сорбенту на одиницю об'єму очищуваної води. Проте практичне застосування таких сорбентів гальмується технічними проблемами, які виникають при відділенні сорбенту від очищеної води. Для розділення системи „дисперсний сорбент–вода” автори [10] застосували метод електролітичної мікрофлотації. У якості сорбенту використано тонкодисперсний (<1мкм) КЛ Сокирницького родовища (Закарпатська обл.). Проведені дослідження показали, що застосування дисперсного КЛ у поєднанні з мікрофлотацією забезпечує ефективне видалення з води йонів Cu^{2+} на 97 % і Ni^{2+} на 83 % при їх початковій концентрації 40 мг/дм³. При цьому час сорбційної обробки води скорочується до 30 с. Адсорбційні властивості Закарпатського морденіт-клиноптилолітового туфу (родовище Липча) по відношенню до вилучення HCl з полікомпонентних газових сумішей напівпровідникового виробництва досліджували в роботі [119]. Результати засвідчують, що природний туф в H-формі характеризується стабільною ємністю (2,5–3,0 ммоль HCl/г), невисокою температурою регенерації (150–170 °С) та за своїми технологічними показниками не поступається промисловим адсорбентам на основі синтетичного морденіту марки AM. Автори [119] роблять висновок про доцільність застосування хімічно-модифікованого Закарпатського туфу

для адсорбційного очищення газопарових сумішей від хлороводню.

Володіючи необхідною механічною міцністю, високою пористістю і специфічністю до молекулярно- та йонно- розчинених у воді речовин, КЛ знайшов широке застосування як фільтрувальний матеріал на заміну кварцового піску в технології підготовки питної води [120]. Здатність КЛ вибірково сорбувати низькомолекулярні фракції з розчинів флотореагентів, використовують для підвищення ефективності зворотного водопостачання на флотофабриках [121].

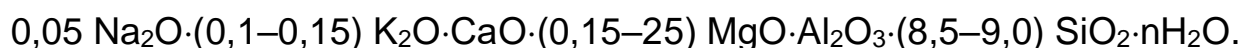
Важливою перевагою природних цеолітів у порівнянні з синтетичними, є зниження температури регенерації з 350 °С до 200–220 °С. Після 40–50 циклів (адсорбція води з природного газу та регенерація) адсорбційна активність КЛ зменшувалася лише на 15–20 % і в подальшому змінювалася несуттєво. Отже, КЛ фільтр для осушування газів можна стабільно використовувати упродовж 2–3 років без заміни.

Дослідження фізико-хімічних і технологічних властивостей цеолітів Сибіру та Якутії, здійснені науковцями [122], дозволили рекомендувати мінерали цих родовищ у якості зернистих фільтруючих матеріалів. Встановлено, що базовою мінералоутворюючою породою цеолітів є висококремнистий клиноптололіт, у якому вміст основних макрокомпонентів SiO_2 та Al_2O_3 дорівнює 69–71 % і 12–13 % відповідно. За показниками хімічної стійкості в розчинах кислот цеоліт Пегаського родовища не поступається, а цеоліт Хунгурського – перевищує кислотостійкість цеоліту Сокирницького родовища. Вища міжзерниста пористість цеолітів у порівнянні з кварцовим піском дозволяє значно підвищити питоме навантаження на фільтри. Враховуючи результати досліджень, цеоліти Пегаського та Хунгурського родовищ були випробувані в якості фільтрів на Дніпровській водогінній станції м. Києва. При цьому ефективність знебарвлення води на цеолітових фільтрах становила 85 %, тоді як на фільтрах з кварцового піску не перевищувала 48 %. Застосування цеолітових фільтрів дозволяє підвищити швидкість

фільтрування з 6–7 до 8–10 м/год, а також на 20–70 % знизити гідравлічні витрати.

У праці [123] сорбент клиноптололітовий цеоліт Холінського родовища (Бурятія, Російська Федерація) розглядається з позиції використання в якості фільтрувально-сорбційного матеріалу на станціях водопідготовки підземних вод. Основний акцент зроблено на дослідженні фізико-механічних і хімічних властивостей цеоліту. Одержані результати засвідчили, що цеоліт характеризується більш високими технологічними показниками, ніж попередній фільтруючий матеріал. Крім цього, цеоліт є хімічно стійким матеріалом у кислих, нейтральних і лужних середовищах й володіє високою сорбційною активністю. За результатами досліджень, в селищі Шапки (Ленінградська обл., Російська Федерація) у 2005 р. була запущена установка потужністю 100 м³/добу для очищення артезіанської води від йонів заліза та барію на цеолітовому сорбційному фільтрі.

Г.Н. Альтшулер і Г.Ю. Шкуренко [124; 125] досліджували закономірності катіонного обміну на природному цеолітизованому туфі, який містить 80 % гейландиту та до 15 % кварцу. Хімічний склад цього туфу може бути представлений формулою:



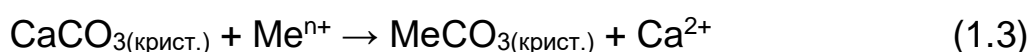
Дослідження селективності катіонного обміну проводили у динамічному та статичному режимах. Одержані результати засвідчили високу йонообмінну активність гейландиту до однозарядних і двозарядних катіонів. При цьому селективність катіонного обміну гейландиту зростає в ряду: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Pb}^{2+} < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$.

Згідно з [126], цеоліти Шивиртуйського родовища (Читинська обл., Російська Федерація) виявляють високу сорбційну ємність щодо йонів стронцію та цезію. Величина сорбції залежить від дисперсності цеоліту та часу контактування сорбента з розчином. Встановлено, що при дисперсності цеоліту 0,1 мм сорбційна рівновага в системі досягається за 15 хв. За цей час з розчину вилучається 99,8 % цезію. При збільшенні

тривалості експерименту від 15 хв до 6 год ступінь сорбції йонів стронцію підвищується від 70 % до 94 %. Ємність цеоліту при цьому зростає від 3,0 до 4,0 мг/г. Збільшення крупності фракції цеоліту до 5 мм суттєво знижує величину сорбції йонів стронцію та цезію.

Порівняння сорбційної здатності річних природних хімічно та механічно активованих алюмосилікатів по відношенню до ^{90}Sr проведено в [127]. Показано, що хімічна та механічна обробка деяких алюмосилікатів значно підвищує їх сорбційні характеристики й вони можуть бути використані для дезактивації великих об'ємів поверхневих і стічних радіоактивно забруднених вод до рівня ДК_Б.

Питанню розширення асортименту природних мінералів, які можна було б використовувати в якості сорбентів, розглянуті в роботі [128]. Об'єктом дослідження був карбонатновмісний трепел, масова частка CaCO_3 в якому дорівнювала 35–43 %. Методом атомно-адсорбційної спектроскопії досліджено закономірності сорбції йонів Pb(II) , Cu(II) , Zn(II) та Cr(III) у залежності від їх початкової концентрації в розчині та рН середовища. Встановлено, що сорбційна ємність карбонатного трепелу дорівнює 5,5–9,0 мг-екв/г, залежить від природи йонів і зменшується в ряду $\text{Cr(III)} > \text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)}$. Максимальна сорбція йонів Cu(II) спостерігається при рН (7–10), Cr(III) – (3–5), Zn(II) – (8,5–9,5). Рентгенофазовий аналіз показав, що для двохзарядних катіонів сорбція відбувається згідно з механізмом йонного обміну:



Оскільки реакції гетерогенного йонного обміну проходять з високою швидкістю, то сорбційна рівновага в системах „трепел–розчин– $\text{Me}^{\text{n}+}$ ” встановлюється упродовж 20–60 хв. На основі одержаних результатів, автори [128] пропонують використовувати в якості сорбенту карбонатновмісний мінерал, який містить не більше 40 мас. % CaCO_3 і 10–15 мас. % глинистої породи.

Методом рідкофазного модифікування діатомітів кремній-

органічними рідинами були отримані ефективні носії для хроматографії. Застосування кремнійорганічних рідин для модифікування дисперсних мінералів характеризується простотою, економічністю та ефективністю. Вказані моменти стали вагомою основою для розробки технології одержання гідрофобного спученого перліту шляхом його рідкофазного модифікування кремнійорганічними рідинами типу ГДЖ-11 або ГКЖ-94. Такий матеріал характеризується підвищеною нафтоємністю та знайшов широке застосування в якості адсорбенту для видалення з поверхні води нафтових забруднень [129–131].

Органо-мінеральний сорбент ЦЕОПАГ, що є цеолітовмісним мінералом, хімічно модифікованим водорозчинним поліаміном – полігексаметиленгуанідином сумісно з епіхлоргідрином був отриманий в [132]. Він характеризується здатністю видаляти з водних розчинів катіони та аніони, а також завдяки гідрофобізації поверхні мінералу органічним полімером органічні молекули й нафтопродукти. Крім того, ЦЕОПАГ знезаражує воду, яка знаходиться з ним у контакті.

При адсорбційно-каталітичному очищенні ароматичних речовин, ненасичені сполуки полімеризуються та поліконденсуються на кислотних центрах поверхні адсорбенту. Отже, ефективний адсорбент повинен володіти великою кількістю активних центрів, розвиненою поверхнею та наявністю пор радіусом не менше 2–3 нм, у які впроваджуються хемосорбовані продукти каталітичного перетворення ненасичених вуглеводнів і кокс. У якості такого адсорбенту була запропонована суміш монтморилоніту та палигорскіту Черкаського родовища, які характеризуються високою дисперсністю і підвищеною кількістю кислотних центрів [45].

Порівняння структурно-сорбційних характеристик сапоніту з монтморилонітами свідчить про те, що сапоніт має менш розвинену внутрішню поверхню, що пов'язано з особливостями кристалохімічної будови цього мінералу та присутністю анальциму, кількість якого зі

збільшенням глибин залягання сапоніту зростає [133]. Авторами одержано також ізотерми адсорбції водяних парів і гексану на зразках сапоніту різної глибини залягання Хмельницького родовища. Питома поверхня для сапонітів цього родовища зі збільшенням глибин залягання зменшується. Розрахунок розподілу пор за розмірами також показує, що зі збільшенням глибин залягання сапоніту відбувається зсув характерного максимуму розміру пор (2–3 нм) в область менших значень.

У праці [134] досліджено адсорбцію та каталітичні перетворення фенолів у водних середовищах в присутності монтморилоніту. Показано, що поряд з наявністю необоротної адсорбції як вихідних фенолів, так і продуктів їх окиснення адсорбція проміжних продуктів окиснення підсилює каталітичні ефекти, пов'язані з наявністю у природній воді йонів металів перемінної валентності в результаті їх активації на поверхні монтморилоніту. Об'єднання цих процесів збільшує ступінь окиснення фенолів у гетерогенних системах відносно гомогенних.

У дослідженні [135] проаналізовано вплив на сорбцію Co(II) монтморилонітом комплексоутворювачів: динатрієвих солей етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) та нітрилдотриоцтової кислоти (НТА), фульвокислот (ФК). За величиною впливу останніх на процес сорбції Co(II) монтморилонітом їх можна розмістити в ряд: $\text{ЕДТА} > \text{НТА} > \text{ФК}$.

У роботі [136] показано, що природній сокирницький КЛ – це йонообмінник кальцієвої форми. Проведені експерименти підтвердили можливість використання цього сорбенту для очищення води (особливо питної). Оскільки сорбція катіонів Me^{2+} на клиноптилоліті є йонообмінною, то після очищення у воді підвищується вміст йонів Ca^{2+} . У тих випадках, коли підвищений вміст йонів Ca^{2+} небажаний (вода для парогенераторів, виготовлення шипучих напоїв, пива), застосовують хімічно модифіковані форми мінералу.

На можливість застосування природного цеоліту при очищенні

„сірих” стічних вод вказують автори [137], оскільки цеоліт є дешевим сорбентом-іонообмінником. Можлива його модифікація та регенерація. Проведені дослідження доводять ефективність використання цеоліту при очищенні стічних вод ванн і пралень.

Автори [138] дослідили можливість використання ракушняка для комбінованого очищення сірчаноокислих промислових стоків. Проведені експерименти показали, що практично, повна нейтралізація кислих стоків відбувається при введенні дисперсного ракушняка у кількості 170–190 г/моль H_2SO_4 (рН очищеної води 7,0–7,4). Паралельно з нейтралізацією відбувається також адсорбційне очищення стоків від йонів Fe^{3+} і Cr^{3+} , концентрація йонів знижується до рівня (0–0,6) мг/л для Cr^{3+} і менше 3,0 мг/л – для Fe^{3+} , що дозволяє скидати очищені стоки в каналізацію.

Ефективність використання природних сорбентів Східного Казахстану в очищенні води від йонів важких металів (Cu^{2+}) розглянуті в роботі [139]. Встановлено, що йони Купруму взаємодіють з бентонітами згідно з механізмом йонного обміну, тобто їх вилучення з бентонітів можливе. Ступінь вилучення збільшується залежно від маси бентоніту. Значну роль у зв'язування йонів Купруму відіграють колоїдні частинки бентоніту.

Авторами [140] розглянутий метод сорбційного видалення з стічних вод йонів Купруму з використанням каолініту. Дослідження проводили в контактному режимі, при вивченні процесів сорбції використовували атомно-абсорбційну спектрометрію та інші методи при варіації різних параметрів. Встановлено, що адсорбція міді збільшилася з збільшенням рН і температури, визначені константи швидкості процесів, повідомляється, що метод рекомендований до промислового застосування, як дешевий та ефективний.

Дослідження [141] показали, що мелений брус (мінерал класу гідроксидів $\text{Mg}(\text{OH})_2$) є ефективним реагентом при видаленні з води йонів

важких металів, у тому числі Купруму, Цинку, Феруму. Були досліджені хімічні та фізичні властивості двох фракцій меленого бруситу „Аквадаг” (фракції 45 і 300 мкм).

З використанням атомно-абсорбційного та рентгенофлуоресцентного аналізу досліджені [142] адсорбційні властивості сокирницького КЛ щодо сумішей Pb(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Fe(III) і Cu(II) на рівні 1–10 ГДК для стічних вод по кожному йону в статичному режимі та процеси десорбції цих сумішей з поверхні КЛ розчинами з pH = 4,5–5,1, що містять аніони CO₃²⁻, SO₄²⁻ та NO₃⁻. Отримані дані свідчать про те, що сокирницький КЛ можна рекомендувати для доочищення промислових стічних вод, які подають на біологічне очищення після обробки фізичними та хімічними методами, з подальшим застосуванням як компоненту твердого покриття доріг або в технічному будівництві.

Сорбційна здатність природних і термічно модифікованих кальцій-магній мінералів карбонатних й силікатних порід по відношенню до йонів Fe²⁺, Mn²⁺ досліджена у роботі [143]. Проведені експерименти показали, що ці мінерали є перспективною сировиною для промислового одержання мінеральних сорбентів. Термічна обробка мінералів при температурах 500–800 °С в атмосфері повітря виявляє специфічний вплив на їх сорбційні властивості. Для карбонатних порід (доломіт, мармур) термообробка підвищує їх сорбційну ємність до йонів Fe²⁺ і Mn²⁺, у випадку силікатних порід (діопсид, волостиніт, термоліт, кварц) така обробка викликає зниження сорбційної ємності. Різний вплив термічного модифікування на сорбційні властивості мінералів автори [143] пояснюють тим, що карбонатні породи при нагріванні розкладаються з утворенням нових фаз, у результаті чого зростає їх питома поверхня. Так, для доломіту природна форма мінералу характеризується питомою поверхнею 0,17 м²/г, а зразки термічно модифіковані при 800 °С мають питому поверхню 7,5 м²/г. Тому оптимальним варіантом очищення

підземних вод від йонів Fe^{2+} і Mn^{2+} з використанням досліджуваних мінералів є варіант створення „киплячого шару” сорбента.

Особливості хімічного модифікування природних мінералів поліфосфатом натрію та створення на їх основі сорбентів для очищення води від йонів важких металів розглянуті в роботі [5]. Використовуючи відомі (клинтололіт) і маловідомі (алуніт, силікат кальцію, гідрокальцит) мінерали, автори розробили ефективну методику створення на їх основі механічно-стійких високоактивних сорбентів. Застосування розроблених сорбентів в умовах очищення промислових стічних вод гальванічного виробництва виявило високу сорбційну ємність (2,5–3,4 мг-екв./г) та вибірковість по відношенню до йонів Ni^{2+} . У процесі модифікування поліфосфат-аніони міцно хемосорбуються на поверхні, створюючи активні йонообмінні центри комплексоутворюючого характеру, що й зумовлює високу адсорбційну здатність модифікованих мінералів.

Проведений авторами [144] аналіз природних і штучних сорбційних матеріалів, що використовуються у процесі очищення стічних вод, забруднених йонами важких металів, дозволяє зробити висновок про те, що зараз існує широкий ряд сорбентів, призначених для знешкодження високотоксичних стоків. Проте технологічні аспекти оптимального застосування сорбентів залишаються маловивченими.

У роботі [145] досліджено видалення йонів важких металів з водних розчинів при різних експериментальних умовах. Ефективність видалення важких металів Cd^{2+} , Cu^{2+} і Ni^{2+} з водних розчинів визначали при різних початкових концентраціях, швидкості перемішування та рН. За селективністю сорбції метали розташовуються у такому порядку $\text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Дані адсорбції відповідали моделі Ленгмюра та Фрейндліха.

У праці [146] розглянута сорбція йонів Co^{2+} мексиканськими туфами, що збагачені цеолітами (КЛ) і каолінітом. Цікавим є той факт, що експеримент здійснювали при кімнатній температурі та рН середовища 1–7. Процес сорбції в перші 5 год проходить швидко, потім

уповільнюється і впродовж 24 год настає рівновага.

Сорбційні властивості та застосування глин для видалення йонів важких металів з стічних вод досліджували в [147]. Польські бейделітові та смектитові глини використовували для адсорбції йонів Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} і Cd^{2+} з водних розчинів, що містять один або два види йонів. Визначено коефіцієнти розподілу для кожної глини. Здатність до адсорбції йонів глинами розташовувалася у порядку в ряду: $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Присутність другого виду йонів у розчині знижувало адсорбцію. Бейделітові глини виявилися ефективнішими, ніж смектитові.

Оригінальні результати одержані авторами [148], які досліджували сорбційні властивості напівсинтетичних мікропористих матеріалів. Запропоновані в роботі сорбенти на основі монтморилоніту та сульфату алюмінію володіють високою активністю щодо сорбційного вилучення з води органічних барвників з різною молекулярною масою. При цьому, для низькомолекулярних барвників (індигокармін) визначальним чинником є їх адсорбція на поверхні монтморилоніту, а для високомолекулярних (прямий блакитний) – коагулююча здатність алюмінію сульфату. Комбінована дія розроблених сорбентів дозволяє прогнозувати їх ефективне використання для очищення природних вод від фульво- та гумінових кислот.

Авторами [149] досліджено адсорбцію метиленового блакитного (МБ) з модельних стічних вод у динамічних умовах на термообробленому Fe(III) бентоніті, проаналізовані кінетичні закономірності процесу сорбції МБ. На основі експериментальних даних проведено математичне моделювання процесу і встановлено, що зі зміною концентрації МБ у розчині кінетичний та дифузійний коефіцієнти змінюються.

Для очищення стічних вод від барвника ремазол жовтий використовували [150] два сорбенти: модифікований КЛ і карбонізований матеріал від піролізу осаду промислових стічних вод. Перший сорбент

для покращення властивостей обробляли в розчині NaCl, промивали водою та висушували; другий – промивали 1% розчином HCl. Результати дослідження показали, що на поверхні обох сорбентів відбувається процес хемосорбції. Другий є більш ефективним сорбентом для вилучення барвника, ніж модифікований КЛ. Для регенерації першого використовували хімічну та теплову обробку, для регенерації другого – теплову обробку або реагент Фентона.

Оптимально підібраний модифікатор здатний перевести абсолютно інертний мінерал у ефективний сорбент. Підтвердженням цьому є результати роботи [151], в якій досліджувалась можливість застосування ракушняка, обробленого сульфатом алюмінію, для знефторення води. Проведені авторами модельні експерименти з сорбції фторид-йонів у статичних і динамічних режимах показали, що модифікований ракушняк за 5–15 хв знижує концентрацію фторид-йонів до рівня ГДК. Початкове значення рН води при цьому зростає від 4,3 до 7,2. Зроблено висновок про доцільність застосування модифікованого ракушняка в технології підготовки підземних вод як альтернативного сорбента активованому вугіллю та алюміній оксиду.

Автори [152] досліджували адсорбцію органічних барвників на каолініті. Модифікування поверхні каолініту поліоксикатіонами алюмінію змінює знак електрокінетичного потенціалу каолініту з від'ємного на додатній, що суттєво підвищує спорідненість поверхні мінералу до органічних аніонів. На модифікованому каолініті розглянуто закономірності сорбції аніонних (прямий червоний) та катіонних (кристалічний фіолетовий) барвників, а також йонних і нейоногенних поверхнево активних речовин. Було встановлено, що модифікований каолініт є універсальним сорбентом, якому притаманна висока сорбційна ємність ($2-19 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г) відносно всіх досліджуваних типів органічних сполук.

У роботі [153] описані алюмосилікатні глини – каолініт і

монтморилоніт, що використовуються для знебарвлення природних вод. Для підвищення знебарвлюючої активності природні алюмосилікати модифікували сполуками магнію (оксид, гідроксид і основний карбонат). Заміщення йонів Al^{3+} у структурі мінералів на йони Mg^{2+} призводило до формування на їх поверхні від'ємно заряджених центрів, що активувало адсорбційні процеси знебарвлення води.

Активований катіонами кальцію та магнію природний алюмосилікат каолініт характеризується високою сорбційною ємністю до йонів хрому та інших важких металів [154]. При модифікуванні каолініту також відбувається часткове заміщення структурних йонів алюмінію катіонами кальцію та магнію, що призводить до підвищення дефектності кристалічної структури алюмосилікатів і, відповідно, до активації його сорбційних властивостей. Практичне застосування активованого каолініту на ОАО „Измеритель” (м. Смоленськ, Російська Федерація) для доочищення стічних вод гальванічного виробництва засвідчило його високу сорбційну ефективність. Так, ступінь вилучення йонів хрому дорівнює 99 %, нікелю – 98 %, цинку – 95 %.

Технологічні аспекти хімічного модифікування природних алюмосилікатів монтморілонітових глин досліджували в роботі [155]. Розроблені авторами методики дозволили створити ефективні сорбенти на основі Fe-, Al- та Fe/Al-модифікованого монтморилоніту та випробувати їх у процесах очищення води від органічних барвників. Модифіковані монтморилонітові глини володіють високою спорідненістю до аніонних барвників, при цьому максимальна адсорбційна ємність характерна для Fe/Al-модифікованих сорбентів. Термообробка (400–500 °C) як модифікованих, так і немодифікованих зразків викликає зниження їх адсорбційної здатності, що може бути пов'язане з зменшенням питомої поверхні.

У праці [156] розроблені технології виготовлення високоефективних цеолітних адсорбентів зі структурою цеоліту типу А в різних

катионообмінних формах з природного алюмосилікату зі структурою каоліну.

С.А. Євтюхов та В.Г. Березюк [157] провели порівняльне дослідження сорбційних властивостей основних мінералогічних компонентів ґрунту та цеоліту. На думку авторів, закономірності сорбції йонів важких металів на мінералах ґрунту та цеоліті дозволяють прогнозувати процеси техногенного забруднення підземних вод внаслідок поверхневого забруднення ґрунтів, а також визначити можливості застосування цеолітів для очищення ґрунтів і підземних вод. З підвищенням рН сорбція йонів важких металів активніше відбувається на цеоліті й дорівнює 98–99 %, тоді як на компонентах ґрунту не перевищує 85 %.

Природні мінеральні сорбенти активно використовують у технологіях дезактивації промислових стоків і очищення стічних й природних вод від радіонуклідів [158; 159]. У роботі [160] проведене порівняльне дослідження сорбційної здатності вуглецевих і мінеральних матеріалів, а також композиційних сорбентів на їх основі по відношенню суміші радіонуклідів катіонного та аніонного характеру. Показано, що максимальною сорбційною здатністю володіють композиційні матеріали, наприклад, торф+силікагель; активоване вугілля+цеоліт; буре вугілля+вапняк+цеоліт, які знижують початкову радіоактивність води на 88–98 % у статичному режимі і на 95–99 % в динамічному. Автори прогнозують, що розроблені композиційні сорбенти зможуть знайти застосування для великомасштабної дезактивації природних і стічних вод, для очищення технічних вод обмежених об'ємів, а також для групового та індивідуального концентрування радіонуклідів.

Як відомо, гумінові кислоти є одними з основних домішок, які присутні в питній воді [161; 162]. Цікаві результати отримані у роботі [163] стосовно механізму взаємодії цих кислот з шаруватими силікатами. У природних водах гумінові кислоти знаходяться у вигляді солей,

комплексних сполук з йонами Алюмінію, Феруму, Мангану, асоціатів з частинками глинистих мінералів і гідроксидами Феруму та Алюмінію. Взаємодія гумінових кислот з дисперсними частинками шаруватих силікатів і продуктами гідролізу коагулянтів одночасно протікає за кількома механізмами. Фракціонування гумінових кислот, зміна рН середовища, введення в обмінний комплекс мінеральних йонообмінників йонів-комплексоутворювачів є неодмінною умовою виявлення ролі кожного з механізмів у визначенні сорбційної ємності по відношенню до гумінових кислот різноманітних представників шаруватих силікатів, що широко використовуються у якості реагентів при підготовці технічної та очистці природної води від органічних домішок.

У технологіях водопідготовки та водоочищення використовують опал-кристобалітова порода – опоку. Зокрема, на основі опоки отриманий сорбент для сорбції катіонів важких металів з водного середовища [7]. Збільшення сорбційної активності опоки досягалося шляхом термічного та хімічного модифікування, а також іммобілізацією γ -амінопропілтриєктоксиланом.

У роботі визначені оптимальні умови підвищення сорбційної активності опоки – температура прожарювання зразків до 200 °С, кислотна обробка сумішшю розчинів нітратної та хлоридної кислот з концентраціями 6 моль/л, іммобілізація 5 % водним розчином γ -амінопропілтриєктоксилану. Максимальна сорбція катіонів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} досягається при рН 5,5–6,5, динамічна рівновага настає упродовж 7 год.

Адсорбція важких металів з стічних вод процесу гальванопокриттів можлива тирсою [164]. Тирсу тополі використовували для видалення йонів Cu^{2+} , Zn^{2+} і Cd^{2+} зі стічних вод. Форма ізотерм вказувала на багат шарову адсорбцію.

Як альтернативу ПМС цеолітам можна вважати сорбенти на основі залізомарганцевих конкрецій [165]. Для кращого очищення від катіонів важких металів використовують сорбцію та йонний обмін, що дозволяє

видалити кольорові метали зі стічних вод різного сольового складу до ГДК, допустимої для рибогосподарських водойм $0,1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Розвиток науково-технічного прогресу, введення у дію нових підприємств, розбудова населених пунктів загострює проблеми очищення побутових і промислових стоків від забруднювачів різної природи. Одним з шляхів розв'язання цієї проблеми є використання для очищення стічних вод природних дисперсних сорбентів, запаси яких у великій кількості знаходяться в надрах України [166]. Перевагами такої стратегії є відносно невисока собівартість природних дисперсних сорбентів, значні поклади родовищ відповідних мінералів: Сокирницьке родовище цеолітів, Ільницьке та Горбське родовища бентонітів на Закарпатті, Дашуківське родовище бентонітів і палигорскітів на Черкащині, Адамівське родовище глауконітів на Хмельниччині тощо.

1.3. Природні мінерали цеолітної структури в каталітичних процесах

Починаючи з другої половини ХХ ст., коли вперше були виявлені каталітичні властивості цеолітів [39; 167], основну увагу в сфері фізичної хімії привертає дослідження їх кислотних і каталітичних властивостей у різних типах реакцій. На основі цеолітів, що містять метали VIII групи, розроблені ефективні біфункціональні каталізатори, зокрема, цеоліти з катіонами перехідних металів (ПМ) – Cu, Fe, Cr, Co, Mn, Mo, Ni та інші, які є активними каталізаторами численних реакцій повного та часткового окиснення вуглеводнів. Це природно, оскільки як оксиди, так і солі перехідних металів застосовують у якості каталізаторів реакцій окисно-відновного типу. Незважаючи на те, що можливість використання цеолітів у якості каталізаторів в окисних реакціях вперше була встановлена ще в другій половині ХХ ст. [39; 167; 168], істотні дослідження в цьому напрямку почалися пізніше [169; 170]. У 1969–1970 рр. був розроблений та впроваджений у виробництво

цеолітовмісний каталізатор типу X „Цеокар-1” [167].

Цікавим є той факт, що лужні, лужно-земельні та водневі форми цеолітів також виявляють активність у різних реакціях окиснення і окисного дегідрування, що має наукове та практичне значення.

Вивчення каталітично активних центрів у цеолітах є предметом величезної кількості дослідницьких робіт, але природа цих центрів відрізняється в реакціях різних типів і не для всіх процесів остаточно з'ясована. Активними центрами можуть бути: бренстедовські кислотні центри (В-центри), льюїсовські кислотні центри (L-центри) [171–174] і електростатичне поле обмінних катіонів [174; 175], причому у всіх випадках варто враховувати вплив кристалічного поля цеолітної решітки. При обговоренні різних гіпотез про механізм дії цеолітних каталізаторів було висловлено думку [176–179], що активними в реакціях окиснювально-відновного типу є каталізатори, що містять катіони ПМ, причому каталітична активність визначається електронною структурою окремих катіонів ПМ на поверхні каталізатора. Каталітичні властивості цеолітів у реакціях окиснення молекулярним киснем зв'язуються в основному з каталітичною дією катіонів ПМ, фіксованих ізольовано в певних кристалографічних ділянках цеолітного каркасу, або утворені при їх введенні в цеолітні ґратки кислотними центрами [180–183].

Згідно з [184] введення в цеоліти йонообмінних катіонів ПМ призводить до специфічної взаємодії молекул реагуючих речовин з цими катіонами, які за рахунок своїх d-електронів можуть утворювати координаційні зв'язки з адсорбуючими молекулами й так активізувати їх.

Дійсно, в роботах [180, 185–197] було показано, що цеоліти з ПМ проводять реакції окиснення оксиду вуглецю, оксидів азоту, водню, амоніаку, олефінів, спиртів, циклопарафінів, вуглеводнів, тощо. Окиснення органічних сполук проходить в основному в бік утворення продуктів глибокого окиснення – вуглекислого газу та води. Але в певних умовах вдавалося отримати й продукти м'якого окиснення, що може бути

обумовлено кислотними центрами CuNaY .

Каталітична активність цеолітів в окиснювально-відновних реакціях істотно залежить від наявності активного кисню. Поява та властивості такого кисню визначаються природою й кількістю заміщуваних катіонів ПМ, умовами йонного обміну та попередньої термообробки цеоліту, тобто залежать від того чи перебувають ПМ у вигляді ізольованих йонів або утворюють асоціати, які містять позакаркасний кисень. У тих випадках, коли ПМ знаходяться у вигляді ізольованих йонів, цеоліти виявляють низьку каталітичну активність в окисних реакціях. У тих же випадках, коли всередині цеолітної решітки утворюються асоціати катіонів ПМ, що містять позакаркасний кисень, прослідковується збільшення каталітичної активності цеолітів в процесах окиснення.

Авторами [198] досліджено вплив умов (температура, концентрація кислоти, тривалість) кислотного модифікування природного клиноптилоліту на активність композиції $\text{CuCl}_2/\text{КЛ}$ в реакції низькотемпературного розкладу озону, стаціонарний режим якого досягається у разі використання кислотно-модифікованого клиноптилоліту.

Порівняльні властивості цеолітних кислотних каталізаторів здійснено [199]. Показано, що на додаток до вищої термовологостабільності каталізаторів, одержаних *in situ*, у порівнянні зі зразками змішування, перші характеризуються істотно вищою селективністю у реакції алкілування ізобутану бутенами. Модифікування сполуками цирконію синтезованого *in situ* каталізатора крекінгу теж сприяє зростанню його стабільності та селективності.

Як інгібітори корозії сталі природні мінеральні сорбенти, й базальтові туфи в тому числі, розглядаються у [69–71; 86; 87]. Засоби захисту від корозії металевих повернонь проаналізовані в роботі [200].

Наведені роботи в основному стосуються дослідження активності цеолітів в окисно-відновних реакціях і практично відсутні дані про

каталітичні властивості базальтового туфу, не зважаючи на його цеолітну структуру. За минулі роки з'явилась низка публікацій, в яких показана перспективність застосування БТ у якості носія металокомплексних каталізаторів [21; 22; 58; 201; 202].

Зокрема авторами [202] були обґрунтовані способи одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем. На підставі отриманих результатів оптимізовані умови попереднього кислотного модифікування БТ, що використовували для нанесення ацидокомплексів Cu(II), Pd(II) та інших компонентів, які формують каталізатор окиснення CO. Такими умовами є однократне або багатократне кип'ятіння БТ у 3 М розчині HNO₃ упродовж 3 год з наступним відмиванням до постійного значення рН ≈ 5.

Уперше [22] методом термопрограмованої десорбції амоніаку визначено загальний вміст кислотних центрів (бренстедівські – В, льюїсівські – L) слабкої ($T_{\max} \approx 300$ °С) і середньої ($T_{\max} \approx 400$ – 450 °С) сили в зразках природного та хімічно-модифікованого базальтового туфу. Вивчено вплив вмісту кислотних центрів на активність складної системи Pd(II)–Cu(II)–БТ у реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем.

Методом порошкової рентгенографії вивчений [58] фазовий склад PdCl₂–CuCl₂-каталізатора, закріпленого на природному та кислотно модифікованому БТ. Показано, що закріплення компонентів каталізатора, а також кислотна обробка БТ викликають зниження кристалічності зразків у порівнянні з природною формою БТ і появою нових дуже слабких ліній, викликаних катіонообмінними реакціями при отриманні каталізатора.

Сорбційні властивості базальтового туфу та каталітична активність закріплених на ньому ацидокомплексів Pd(II) і Cu(II) у реакціях окиснення монооксиду вуглецю детально розглядаються в [21]. Показано, що

кислотномодифікований базальтовий туф (Н-БТ6) вибірково адсорбує Cu(II) з розчинів, що містять K_2PdCl_4 і CuX_2 ($X = Cl^-, NO_3^-$). Встановлено взаємозв'язок між адсорбційною здатністю CuX_2 і активністю каталізатора Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ6 у реакції низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю.

1.4. Використання базальтових туфів у різних галузях народного господарства

Застосування базальтового туфу, цеолітів та цеолітовмісних препаратів надзвичайно різноманітне. Вони з успіхом використовуються у фармакології, рослинництві, для меліорації ґрунтів, у тваринництві та інших галузях [203]

Зокрема, застосування цеолітовмісного препарату телятам, хворим на гіпотиреоз, стабілізує вміст клітин крові, підвищує синтез гемоглобіну і не впливає на показники імунітету [204].

Згодовування борошна цеолітовмісних базальтових туфів – комплексу природних мікро- та макроелементів з активною субстанцією калію йодиду позитивно впливає на функціональну активність гіпофізарно-тиреоїдної системи телят і супроводжується усуненням основних клінічних симптомів гіпомікроелементозів. Використання препарату може бути одним із засобів покращення біологічної повноцінності продукції тваринництва, що матиме позитивний вплив на здоров'я людини [205].

Аналогічні результати отримані [206–208]. Цеолітовий туф покращує проміжний обмін речовин в організмах телят і бичків та підвищує їх продуктивність. Встановлено [209], що згодовування вулканічних туфів як мінеральної підгодівлі дійним коровам та дорослим свиням на відгодівлі підвищує продуктивність тварин на 11 – 16 % і знижує собівартість виробництва продукції на 8 – 14 %. Використання

цеолітовмісного туфу Сизранського родовища в якості мінеральних добавок до раціону молодняку свиней сприяє підвищенню еритроцитів в крові, сприяє кращому травленню, кращому нарощуванню маси [210]. Найбільш перспективною домішкою до раціонів свиней для зниження токсичності важких металів є природні цеоліти і мінеральний адсорбент – опока [211].

В праці [212] наведено матеріали щодо властивостей природних цеолітів Сибіру шляхом сорбції ними тіосульфату натрію, гумітону і денуклеотизованих дріжджів. На дослідах показана ефективність сконструйованих кормових добавок цеотону, цеогуміту і БСКД на тлі субклінічного мікотоксикозів курчат і поросят. Встановлено [213], що оптимальною дозою цеоліту Куликовського родовища (Росія) для курчат є 5% до сухої маси корму. Ця доза сприяє підвищенню неспецифічної резистентності організму, збільшує продуктивність і якість продукції.

Використовуються цеоліти і в бройлерному птахівництві. За даними [214] в раціон курчат-бройлерів необхідно включати цеоліти в кількості до 8 % (за масою), що дозволяє покращити продуктивність птиці, а також підвищити економічні показники вирощування.

Проаналізовано [215] процес ідентифікації біотехнології вермікультування шляхом оптимізації мінерального складу живильного середовища для гібридів червоних каліфорнійських черв'яків за допомогою природних цеолітів вітчизняних родовищ. Досліджено проблему використання черв'ячної біомаси, вирощеної у різних за мінеральним складом живильних середовищах, і самих цеолітів у раціонах перепелів. Вивчено вміст рухомих і малорухомих форм металів у цеоліті Сокирницького родовища Закарпатської області та цеолітовмісному базальтовому туфі родовища „Полицьке-II” Рівненської області. Установлено, що оптимальною концентрацією цеоліту Сокирницького родовища у складі живильного середовища для гібрида червоних каліфорнійських черв'яків є 3 %, а цеолітовмісного

базальтового туфу родовища „Полицьке II” – 4,5 %. Визначено оптимальну концентрацію – 1,5 % обох мінералів у складі раціону для перепелів та вивчено біохімічні показники в організмі птиці. Виявлено, що включення 2 % черв'ячної біомаси, вирощеної на живильному середовищі з вмістом 4,5 % цеолітовмісного базальтового туфу, впливає на біохімічні показники, сприяє підвищенню м'ясної та яєчної продуктивності птиці та не є перешкодою для одержання якісної продукції.

Обмін речовин та продуктивність корів при годуванні комбікормами з добавками цеолітового туфу значно збільшується. Це пов'язано з активізацією ферментативних і біосинтетичних процесів [216]. Результати науково-господарського та балансового дослідів в південній та центральній агрокліматичних зонах Амурської області (Росія) свідчать про позитивний вплив збагачення раціонів корів цеолітами на обмінні процеси, молочну продуктивність і якість молока у корів [217].

Згодовування коровам цеоліту в поєднанні з гуматом, а також перліто-гумінової мінеральної суміші у вигляді домішок до раціону позитивно впливають на їх вітамінний статус, детоксикаційну функцію та молочну продуктивність [218; 219]. М. О. Ільніцькою [220; 221] отримано результати дослідів з вивчення зоотехнічної та радіологічної ефективності згодовування дійним коровам кормових домішок-сорбентів – цеоліту модифікованого та палигорскіту. Встановлено їх позитивний вплив на молочну продуктивність піддослідних тварин. Згодовування сорбентів у досліджуваних дозах мало радіологічний ефект, рівноцінний заміні радіаційно „брудних” на „чисті” корми.

Автором [222] одержано нові дані про вплив згодовування гумату натрію та цеолітів коровам у період глибокої тільності на фізіологічний стан, природну резистентність, перебіг родів і відновлення репродуктивної функції. Вперше вивчено біологічні якості молозива під дією препаратів, стан життєздатності новонародженого приплоду.

Аналогічні результати отримав Р. Є. Малимін [223], зокрема, він дослідив вплив домішок, внесених до раціону корів, – біокремнійорганічних пористих адсорбентів, вітчизняного цеоліту й угорського – хумоліту на мінеральний і білковий обмін, перебіг процесу отелення та періоду після нього. Згодовування коровам у зимовий та літньо-пасовищний періоди протягом 60 днів до отелення і 45 днів після отелення цеоліту та хумоліту в дозі 0,5 л на 1 кг маси тіла не впливає негативно на показники фізіологічного статусу корів. На основі ентеросгелю виготовлено ентеросгель-пасту, введення якої в порожнину матки корів, у поєднанні з ін'єкцією вітаміну Е, профілактує гострий післяродовий ендометрит. Згодовування цеоліту та хумоліту сприяє збільшенню питомої маси сирої кістки, підвищенню вмісту кальцію на 5 – 40 % і фосфору на 2–11 % в кістковій тканині та зростанню кальцієво-фосфорного співвідношення в зимовий період з 1,14:1 у контролі до 1,36:1 у разі використання цеоліту та 1,40:1 – хумоліту, а також зростанню вмісту в крові загального білка на 5–13 %.

В НДІ біотехнології та екології у тваринництві Білоцерківського національного аграрного університету було сконструйовано стабілізовані ферментні препарати із фітазною активністю шляхом іммобілізації на мінеральних носіях – сапоніті та цеолітовмісному базальтовому туфі. Тобто отримано максимально активні кормові добавки до раціонів с/г тварин та птиці із фітазною активністю та мінімальними витратами біокаталізатора [224].

Авторами [225] обґрунтована методика та норми застосування цеолітів для нормалізації секреторно-моторної діяльності шлунка лоша.

Базальтові туфи та цеоліти використовуються для транспортування личинок коропа. Використання цих речовин в якості адсобента позитивно впливає на видалення з води нітратів та нітритів, що сприяє підвищенню життєздатності личинок коропа [226]. Використання цеолітового туфу в якості добавки в раціон коропа дає позитивні результати по виживанню,

темпові росту та зниженню кормових затрат на приріст риби [227].

З використанням комплексного селен-цеолітового мінерального добрива отримана яра пшениця з високим вмістом селену. Використання цього добрива збільшує засвоюваність селену пшеницею з ґрунту, а також збільшує масу зерна на 2 – 11% [228].

Згідно [229] цеоліти Тузбекського родовища можуть використовуватися в якості ефективних меліорантів, що сприяють значному зростанню врожайності ярої пшениці в степових умовах. Застосування глауконітів, цеолітів в поєднанні з дефекатами сприяє підвищенню родючості ґрунтів, оптимізує живлення рослин [230].

У роботі [231] наведені результати агрохімічної оцінки модифікованого лантаном природного цеоліту. Виявлено вплив цеоліту на підвищення біологічної активності каштанового ґрунту, врожайність і якість овочевих культур. При внесенні цеоліту Хотинецького родовища у дозі 8-16 т/га в світло-сірі лісові ґрунти з вмістом свинцю, нікелю та міді в 2 рази більше фонових концентрацій вміст рухомих форм цих елементів достовірно зменшувався [232].

Застосування сапонітів, цеолітів та глини разом з фосфорними та калійними добривами зменшують накопичення радіоцезію в зеленій масі кукурудзи в 2-5 разів і позитивно впливають на урожайність на торфово-болотних ґрунтах Полісся України [233].

Наведено дані [234] про використання цеоліту-клиноптилоліту при вирощуванні картоплі в короткоротаційній сівоzmіні. Встановлено позитивний ефект цеоліту в дозі 2,5 і 5 т/га локально, або 10 т/га при суцільному внесенні під першу культуру (картопля). Застосування цеоліту дозволяє знижувати основну дозу мінерального добрива на 25%, а на 2-й і 3-й рік після його внесення вирощувати однорічні трави без добрив.

Гордєєвою Л.М. було розроблено нетрадиційні методи захисту винограду від хвороб та шкідників з допомогою різних форм кремнію,

включаючи цеолітові туфи та цеоліт [235].

Ефективними є нові енергоощадні технології заготівлі вологого зерна кукурудзи з використанням нових високоефективних консервантів „Туфогель-1” та „Берегель” на основі туфів та цеоліту. Туфи при цьому переводяться в гелеподібний стан. Під час контакту зерна з консервантом на його поверхні утворюється плівка з кислотою реакцією, яка частково блокує розвиток бактерій і плісняви [236]. Новий консервант мінерального походження на основі вулканічних туфів, маляси та насіння гірчиці білої для заготівлі силосу і сінажу забезпечує одержання високобілкового корму високої якості та продуктивної дії для згодовування молочному стаду [237].

Авторами [238] досліджена можливість неперервної очистки конвертованого газу від CO_2 , Cl_2 , NO_2 із застосуванням клиноптилолітвмісних порід Айдагського родовища.

Природний мінерал клиноптилоліт має гарну іонообмінну і адсорбційну здатність і може бути використаний для видалення іонів металів з осадів стічних вод при їх компостуванні. Компостування осаду здійснювали в біореактори при вмісті клиноптилоліту 20%. Отриманий компост не був токсичний для рослин [239].

Цеоліт-сметитові туфи Волино-Поділля завдяки своїм унікальним ізоляційним і сорбційним властивостям, сприятливим інженерно-геологічним умовам та придатністю для комплексного господарського використання можуть розглядатись як потенційний об'єкт для підземного захоронення РАВ. У зв'язку з накопиченням значних об'ємів РАВ на Рівненській і Хмельницькій АЕС, актуальним є їхнє захоронення поблизу атомних електростанцій, що зніме додаткові загрози при транспортуванні радіоактивних відходів. Проект підземного захоронення РАВ в цеоліт-сметитових туфах Волино-Поділля може стати вагомою альтернативою намаганням ізолювати дані РАВ від екосистеми на Чорнобильській АЕС, чи в скельних ґрунтах Коростенського плутону [240].

Цікавими є дослідження [241], де з експериментальної точки зору розглядається питання застосування сирійського природного цеолітового туфу для акумулювання теплової енергії. Для дослідження було взято кілька зразків цеолітового туфу з різних висот пробуреної свердловини. Отримані результати дозволяють зробити висновок про можливість використання природних цеолітів для запасання теплової енергії. Основними факторами, що впливають на здатність цеолітів запасати енергію, є їх склад і розміри зерен.

Застосування базальтового туфу в якості барвника в глазурі для стіновий плитки розглядається в роботі [242]. Автори досліджували можливість використання базальтового туфу з регіону Osmaniye (Південна Туреччина) у прозорих і непрозорих глазурях. Глазурі обпалювали при 1000 і 1150°C і вивчали вплив температури на їх фарбування. Проведені дослідження методом скануючої електронної мікроскопії, визначені зміни кольору, водопоглинання і термостійкість глазурі. Встановлено, що базальтовий туф може бути використаний для фарбування глазурі і дає забарвлення від блідо-жовтого до темно-коричневого в залежності від температури випалу.

У роботі [243] наведено результати дослідження в області синтезу керамічних матеріалів будівельного призначення з використанням в якості компонента сировинних композицій базальтів і туфів. Встановлено, що введення базальту в керамічні маси плиток для внутрішнього облицювання стін сприяє підвищенню механічної міцності на згині на 20–25 %. Використання базальту в масах для отримання керамограніту в кількості 7,5 % сприяє підвищенню механічної міцності на згині до 60 МПа, а сапонітсовмісного туфу в кількості 10 % – до 45 МПа. Структура керамічних зразків з використанням базальтової породи відрізняється більш вираженою кристалічністю, рівномірним розподілом складових елементів порівняно зі структурою матеріалів базового складу, що забезпечує поліпшення їх фізико-хімічних властивостей.

Польські дослідники [244] встановили, що у базальтових туфів є хороші ізолюючі властивості, котрі можуть бути використані при створенні будівельних матеріалів нового покоління. Поєднавши в певних пропорціях туф і рідке скло, можна отримати облицювальні плити для фасадів. Отриманий матеріал можна віднести до геополімерів. На думку Я. Мікули: „Їх міцність збільшується прямо пропорційно температурі навколишнього середовища, і, теоретично, вони можуть витримати і кілька сотень градусів за шкалою Цельсія. Традиційні будівельні матеріали в подібних умовах тріскаються і руйнуються. Геополімери – це монолітний будівельний матеріал, утворений в даному випадку в результаті взаємодії в лужному середовищі компонентів геологічного походження, з тими, що містять алюмінати і силікати” [244]. Геополімери і їх виробництво – напрямок створення ресурсо- та енергозберігаючих технологій будівельних матеріалів, що активно розвивається в останні роки. Їх виробництво дозволяє скоротити витрати енергії. Ще менш енерговитратними, на думку вчених з Кракова, є технології створення геополімерних матеріалів на основі вулканічного туфу.

Польськими вченими [245] було проведено дослідження спікання і властивості композитів на основі міді, що містять туф. Результати цих досліджень показують, що вулканічний туф може бути цікавим матеріалом, що використовується в якості арматури в металевих матричних композиційних матеріалах.

Природні цеоліти використовуються також як модифікатори гіпсу [246]. Сухі штукатурні суміші на основі гіпсу з додаванням цеолітового туфу набувають міцності, водостійкості [246; 247] Гіпсо-цеолітові композиції мають менше усадочних деформацій [247].

Добавки пористих компонентів, зокрема вулканічного туфу, у склад дрібнозернистих бетонних сумішей істотно впливають на їх структуроутворення, створюючи умови для істотного зростання міцності і стійкості до впливу атмосферних факторів [248].

Вивчено [249, 250] можливість використання в якості наповнювача та модифікатора природного цеоліту тонкодисперсної фракції 0 – 0,14 мм у рецептурах гум. Показано, що цеоліт можна використовувати для заміни мінеральних наповнювачів різної активності за однакового дозування для поліпшення фізико-механічних показників гум або збереження їх на рівні серійних.

Введення оптимальної кількості фурфуролу та цеоліту допомагає одержувати епоксидні полімерні розчини з високими показниками міцності та довговічності [238].

Синтез пігменту на основі сульфоселеніду циркону-кадмію золь-гель способом пропонують автори [251]. При отриманні пігменту золь-гель способом спочатку змішували Se, розчинений у розчині сульфіді натрію, з розчином сульфату кадмію-ацетату цирконію. Гель отримували шляхом додавання розведеного розчину силікату натрію в промитий і висушений осад. Як мінералізатор використовували LiF, який додавали до промитого та висушеного гелю. Випалювання продукту проводили при 950°C. Відносне співвідношення обсягів циркону і сульфоселеніду кадмію грає важливу роль в повному інкапсулюванні барвника, що визначає якість пігменту. Оптимальне співвідношення барвник/ циркон 40/60.

Відомо про застосування цеолітів та базальтових туфів у медицині, висвітлено фармакологічні аспекти їх використання [252; 253]. Зокрема, у 43 пацієнтів із середньотяжкими формами гепатиту А досліджені [254] деякі показники функції печінки і процесів пероксидації після застосування в лікуванні біологічно активної добавки (БАД) „Біцеол”, що вироблена на основі цеолітів Шивиртуйського родовища. У групі дітей, що отримали біцеол, відзначено більш швидке зниження рівня білірубину, продуктів перекисного окислення ліпідів (ПОЛ), активності аланінамінотрансферази (АлАТ) в сироватці крові, скорочення тривалості періодів інтоксикації та жовтяниці.

Вивчено [255; 256] основні властивості природного цеоліту, які

дозволяють зробити висновок про його відповідність сорбентам медичного призначення. Встановлено константи та час осадження часток порошку залежно від їх вихідного розміру. Визначено седиментаційний склад цеоліту природного в порівнянні з синтетичними цеолітами та встановлено, що превалює фракція з розміром часток понад 40 мкм, масова частка якої становить близько 68 %.

Здійснено [257] теоретичне й експериментальне обґрунтування, розроблено склад і технологію твердої лікарської форми – гранул цеоліту з плантаглюцидом, призначених для лікування виразкової хвороби шлунка з нормальною та зниженою кислотністю, а також гіпоацидних гастритів. Уперше поєднано у лікарській формі гранул біологічно активну субстанцію рослинного походження – планглюцид і природний мінерал – цеоліт. Доведено, що збереження мікробіологічної чистоти плантаглюциду у створеному лікарському засобі здійснюється завдяки природному цеоліту. Проведено біологічні дослідження, виявлено противиразкову активність і нешкідливість створених гранул. Розроблено аналітично-нормативну документацію та технологічний промисловий регламент для препарату „Планталіт”.

Проведено [258] фармакологічне вивчення нового природного ентеросорбенту гранул цеоліту, одержаних з природного мінералу – цеоліту. Установлено, що гранули цеоліту у дозі 500 мг/кг мають широкий спектр фармакологічної активності, а саме: сорбційну, протизапальну, антиоксидантну, за якими вони перевищують препарат „Ентеросгель”. Гранули рекомендовано для застосування як нового ентеросорбенту природного походження для патогенетичного лікування різних патологій шлунково-кишкового тракту.

Створена [259] багаторівнева ефективна технологія застосування природних і модифікованих цеолітів у виробництві напоїв. Результати досліджень та практичного використання показали, що досліджувані матеріали відповідають вимогам до фільтруючих матеріалів по

механічній міцності, хімічної стійкості, а по технологічних характеристиках перевершують за цим якостями інші традиційні матеріали.

У харчовій промисловості для доочищення рослинних олій у якості адсорбенту рекомендовано [260] застосування синтетичних цеолітів. Запропонований спосіб доочищення рафінованої бавовняної олії може бути використаний як при рафінації, так і в процесі гідрогенізації рослинних олій.

Аналітичний огляд з досліджуваної проблематики дає можливість зазначити, що в науковій літературі є величезна кількість напрацювань, котрі стосуються класифікації, фізичних, хімічних властивостей, способів модифікування і активування ПМС та їх використання. Незважаючи на значні запаси сировини та перспективність використання, базальтові туфи залишаються маловивченим матеріалом. Хімічний склад і структура БТ проаналізовані лише в загальних рисах. У наукових публікаціях не знайшли належного відображення особливості модифікування й активування базальтового туфу, вивчення його адсорбційних і каталітичних властивостей.

Необхідною умовою ефективного застосування базальтового туфу як каталізатора, фільтруючого матеріалу, йонообмінника і власне сорбента є знання хімії поверхні мінералу, колоїдно-хімічних, структурно-сорбційних та йонообмінних властивостей. Ця сукупність, на наш погляд, є хорошою основою для вибору напряму дослідження. Виходячи з цього, останній може бути сформульований так: дослідження хімічного складу та структури базальтового туфу, аналіз впливу способів модифікування на адсорбційні властивості БТ і матеріалів на його основі, вивчення впливу хімічного складу та способів обробки на каталітичні властивості базальтового туфу й матеріалів на його основі, здійснення апробації композиційних сорбентів на основі БТ у технології очищення реальних питних і стічних вод.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У відповідності із завданнями, поставленими для досягнення мети, в роботі проводилось різнобічне дослідження матеріалів і процесів із застосуванням широкого набору фізичних і фізико-хімічних методів та методик, як відомих, так і розроблених спеціально. На нашу думку, їх належить розділити на дві групи.

Одна з них – в основному, інструментальні методи дослідження, з допомогою яких можна одержати числові значення величин, що характеризують ту чи іншу властивість або процес, тобто одержати константи чи параметри. Використання цих методів стандартизовано і не залежить від того, по відношенню до яких об'єктів вони застосовуються. Саме такою особливістю характеризуються фізичні методи атомно-абсорбційної спектроскопії, рентгенівського фазового аналізу, одержання спектрально-оптичних та деяких інших характеристик, а також фізико-хімічні методи визначення питомої поверхні синтезованих матеріалів, їх каталітичної активності тощо. Враховуючи викладене вище, а також те, що згадані методи використовувались у різних частинах дослідження і, отже, мають загальне значення, їх доцільно розглянути в цьому окремому розділі.

Друга група методів дослідження характеризується відсутністю можливості стандартизованого застосування; в одних випадках воно може бути плідним, а в інших виявиться зовсім неприйнятним. Такими є методи термічного, хімічного та хіміко-термічного модифікування і деякі інші методи. Індивідуалізований характер і звужена сфера застосування методів цієї групи дають підставу думати, що їх сутність необхідно викласти не в окремому розділі, а при описі кожного конкретного випадку дослідження.

2.1. Методика хімічного аналізу базальтового туфу та матеріалів на його основі

Аналітичну наважку базальтового туфу масою 1,0000 г ретельно розтирали в агатовій ступці та кількісно переносили в платинову чашку. Туф розчиняли при нагріванні в мінімальній кількості суміші HF і HNO₃ [5], взятих у співвідношенні 2 : 1. Розчин випаровували майже досуха, додавали 1–2 мл концентрованої HNO₃ і знову випаровували. Цю операцію повторювали кілька разів (2–4) до повного розчинення туфу. При цьому останню обробку проводили сумішшю HNO₃ і H₂O₂, взятих у співвідношенні 1 : 1. Одержаний розчин кількісно переносили в мірну колбу на 50 мл, ретельно вимивали вміст платинової чашки 1 н розчином HNO₃. Промивні води зливали в ту ж мірну колбу, об'єм розчину доводили 1 н HNO₃ до позначки.

У приготованих розчинах методом атомно-абсорбційної спектроскопії визначали вміст елементів: K, Mg, Ca, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, Cr (табл. 2.1). Визначення проводили на спектрофотометрі КАС-120М1 в полум'ї суміші ацетилен – повітря, при таких довжинах хвиль [5]:

Таблиця 2.1

Основні параметри атомно-абсорбційного аналізу металів з полум'яним атомізатором

Елемент	K	Na	Ca	Zn	Ni	Cu	Co	Pb	Cr
Довжина хвиль, нм	766,5	589,0	422,7	213,9	232,0	324,8	240,7	283,3	357,9
Характеристична концентрація, мг/дм ³	0,0008	0,0007	0,006	0,008	0,06	0,05	0,07	0,2	0,04

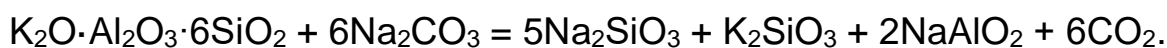
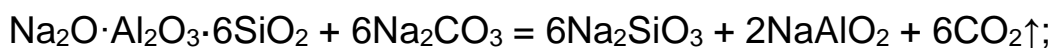
Вміст елементів визначали методом стандартних добавок. Для дослідження хімічного складу БТ також використовували електронний мікроскоп ZEISS EVO 50 XVP.

Визначення кремнезему (SiO₂). Ваговий метод [261]. У

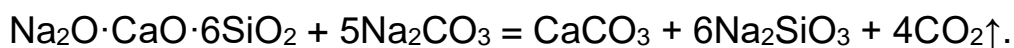
прожарений і зважений платиновий тигель поміщали від 0,5 до 1 г точно зваженого на аналітичних терезах тонко розтертого матеріалу й додавали 4–6 г суміші безводної соди з поташем (з розрахунку 1 частина соди на 1,4 частини поташу) та невеликою кількістю KNO_3 (на кінчику ножа). Вміст тигля перемішували платиновою дротиною або скляною паличкою з оплавленим кінцем. Частинки, що прилипли до дротини або палички, переносили в тигель так: двома пальцями брали суміш соди з поташем і проводили сумішшю зверху вниз, струшуючи суміш у тигель. Перемішану пробу засипали зверху 1–2 г суміші соди з поташем. Тигель з наважкою закривали кришкою, поміщали в розігріту до 300–400 °С муфельну піч і нагрівали впродовж 40–60 хв, рівномірно піднімаючи температуру в печі до 800–1000 °С. Якщо виділення CO_2 проходило бурхливо, то температуру печі знижували. Процес сплавляння вважався завершеним через 10–15 хв після закінчення виділення диоксиду вуглецю та утворення однорідного розплаву. Тигель з розплавом виймали щипцями з печі, круговим рухом нахилили його (для рівномірного розподілу розплаву по стінках) і швидко опускали в холодну воду, так щоб остання не потрапила в розплав. При цьому тигель швидко охолоджувався, розплавлена маса розтріскувалася і відставала від стінок. При сплавлянні відбувалося розкладання силікатів з утворенням розчинних у кислоті силікатів і алюмінатів. Сплавляння каолініту з содою проходило згідно з реакцією:



Польові шпати (альбіт і ортоклаз) розкладалися відповідно за реакцією:



Скло розкладалося згідно з рівнянням:



Платиновий тигель встановлювали в порцелянову чашку, а сплав

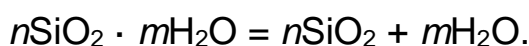
вилужнювали гарячою водою, яку приливали в тигель окремими порціями й розмішували по поверхні сплаву скляною паличкою до повного розчинення. Розчин з платиного тигля переносили в порцелянову чашку. Тигель і кришку всередині та зовні ополіскували в чашку розчином хлоридної кислоти (1 : 1), туди ж ополіскували чашку, в якій знаходився платиновий тигель. До вмісту чашки додавали близько 30–40 мл 15 % HCl і закривали годинниковим склом. Кислоту додавали до тих пір, поки не припинялося виділення CO₂. Кислотність середовища визначали індикаторним папірцем, який опускали в розчин і фільтрували разом з осадом SiO₂. Годинникове скло споліскували дистильованою водою з промивалки в порцелянову чашку. Потім додавали 3–4 мл концентрованої HCl, розбавляли дистильованою водою до об'єму 150 мл і випарювали на водяній бані досуха та до повного видалення запаху HCl.

Сухий залишок у порцеляновій чашці продовжували нагрівати на водяній бані ще упродовж 2 год. Для перетворення колоїдно-розчинної кремнієвої кислоти в нерозчинний стан, залишок у чашці багаторазово обробляли хлоридною кислотою. Потім сухий залишок змочували 5 мл концентрованої HCl. Через 20 хв додавали 75 мл дистильованої води, а розчин декантували через нещільний беззольний фільтр. Осад промивали декантацією 4–6 разів, кожного разу додаючи невелику кількість (10–15 мл) гарячої води; (промивну воду підкиснювали 10 краплями нітратної кислоти), після чого осад переносили на фільтр. Частинки кремнієвої кислоти, що пристали до стінок чашки, знімали невеликими шматочками фільтра, які приєднували до основного осаду кремнекислоти. Осад кремнекислоти на фільтрі промивали ще раз невеликою кількістю гарячої дистильованої води до негативної реакції на йони хлору (проби з розчином AgNO₃ в 1 % розчині HNO₃) [261; 262].

Фільтрат і промивні води кількісно переносили в порцелянову чашку, випарювали й висушували до видалення запаху HCl, після чого

витримували на водяній бані ще упродовж 1 год. Висушений залишок змочували 2–3 мл концентрованої HCl. Через 10 хв додавали 30 мл гарячої дистильованої води та відфільтровували осад кремнекислоти, що випав через інший беззольний фільтр. Частинки кремнекислоти, що прилипли до стінок чашки, знімали шматочком зволоженого фільтру, який поміщали в фільтр з осадом. Осад на фільтрі також промивали гарячою дистильованою водою до повного видалення йонів хлору.

Два фільтри з промитими осадами кремнієвої кислоти підсушували, не виймаючи з воронки, поміщали в зважений платиновий тигель і обережно озоляли спочатку на малому полум'ї газового пальника (щоб уникнути займання фільтра), а потім прожарювали в нагрітій до 1000–1200 °С муфельній печі. Прожарювання в муфелі проводили впродовж 1 год, після чого тигель з SiO₂ охолоджували та зважували. Тигель удруге прожарювали в муфельній печі впродовж 15–20 хв й знову зважували, і так до досягнення постійної маси. При прожарюванні кремнієва кислота переходила в безводний кремнезем:



Вміст SiO₂ у %, обчислювали за формулою:

$$\text{SiO}_2 = \frac{a \cdot 100}{g_0}, \quad (2.1)$$

де: a – маса прожареного осаду SiO₂, г;

g_0 – абсолютно суха наважка матеріалу, г.

Перерахунок повітряно-сухої наважки на абсолютно суху перераховували за формулою:

$$g_0 = g \frac{100 - w}{100}, \quad (2.2)$$

де: g_0 – абсолютно суха наважка, г;

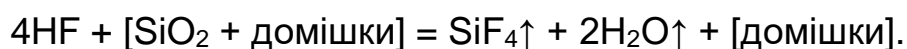
g – повітряно-суха наважка, г;

w – вміст гігроскопічної вологи, %.

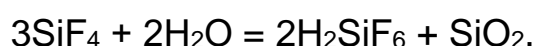
Фільтрат і промивні води використовували для визначення решти

макрокомпонентів. Прожарений залишок SiO_2 зазвичай забруднений невеликою кількістю адсорбованих оксидів алюмінію, титану, феруму тощо. Для точного визначення вмісту кремнезему залишок SiO_2 , який був отриманий після прожарювання, обробляли в платиновому тиглі сумішшю сульфатної та плавикової або нітратної й плавикової кислот. Залишок SiO_2 в платиновому тиглі змочували трьома краплями дистильованої води й додавали 0,5 мл концентрованої H_2SO_4 . Тигель при цьому розігрівався. До охолодженого тигля додавали 7–8 мл 40 % плавикової кислоти, нагрівали на водяній бані у витяжній шафі [261].

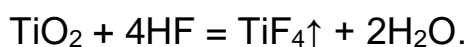
Кремнезем, взаємодіючи з плавиковою кислотою, утворював газоподібний фторид кремнію та воду [261]:



Тигель після нагрівання на бані прожарювали спочатку на невеликому полум'ї газового пальника, а потім у муфельній печі до повного видалення SO_3 . При прожарюванні обробленого HF залишку видалявся TiF_4 , H_2O і надлишок сульфатної та плавикової кислот, у тиглі залишалися лише домішки. Сульфатна кислота прискорювала реакцію утворення SiF_4 , поглинала воду, що виділялася, яка під час реакції з SiF_4 утворювала кремнефтористоводневу кислоту:



і перешкоджала утворенню леткого фториду титану:



Після прожарювання тигель охолоджували та зважували на аналітичних терезах. Прожарювання проводили до постійної маси. Вміст чистого SiO_2 у %, знаходили за формулою:

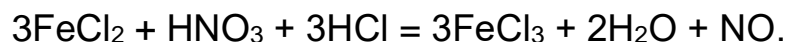
$$\text{SiO}_2 = \frac{a - b}{g_0} 100\%, \quad (2.3)$$

де: a – маса тигля з прожареним SiO_2 , г;

b – маса тигля після обробки HF і прожарювання, г;

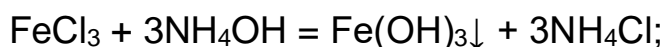
g_0 – наважка абсолютно сухого матеріалу, г [261].

Визначення полоторних оксидів. Фільтрат і промивні води, що залишилися після фільтрування осаду SiO_2 , випарювали до 200–250 мл, додавали 2–3 краплі нітратної кислоти та 1 г NH_4Cl . Нітратна кислота окиснювала сполуки двовалентного Феруму в сполуки трьохвалентного. Сполуки двовалентного Феруму, на відміну від трьохвалентного, кількісно не осаджувалися амоніаком, що в подальшому заважало повному осадженню відповідних оксидів:



NH_4Cl перешкоджала осадженню оксидів кальцію і магнію.

Розчин нагрівали до кипіння й додавали до нього по краплинах 25 % розчин амоніаку до помутніння розчину, після чого додавали ще 2–3 мл 25 % амоніаку (якщо оксиди кальцію та магнію визначали не трилонометричним методом, то реакцію середовища можна дізнатися, використовуючи в якості індикатора метилоранж). Ферум, Алюміній і Титан випадали в осад у вигляді гідроксидів [261]:



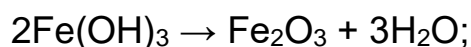
При малому вмісті оксидів алюмінію, феруму та діоксиду титану осад випадав не відразу. У цьому випадку розчин випарювали до об'єму 100 мл, додавали кілька крапель 25 % NH_4OH і на тривалий час залишали. Після цього розчин з осадом нагрівали до кипіння (для розкладання частково утвореного алюмінату амонію $(\text{NH}_4)_3\text{AlO}_3$) і фільтрували через беззольний фільтр. Далі осад промивали гарячим 2 % розчином NH_4NO_3 з додаванням кількох крапель 25 % NH_4OH до повного видалення йонів хлору (проба з розчином AgNO_3 в 1 % розчині HNO_3).

Розчин NH_4NO_3 внаслідок гідролізу мав слабокислу реакцію та при промиванні міг частково розчинити осад. NH_4OH нейтралізував гідролітичну кислотність. NH_4NO_3 , частково адсорбований осадом, при

прожарюванні повністю видалявся у вигляді N_2O і H_2O .

Осад разом з фільтром переносили в склянку та розчиняли 20–25 мл HCl (1 : 3), розтирали вміст фільтра склянкою паличкою до кашоподібного стану, додавали 100 мл дистильованої води й вдруге осаджували амоніаком, як зазначено вище. Осад фільтрували та промивали 2 % розчином NH_4NO_3 . Обидва фільтрати з промивних водами з'єднували разом і зберігали для подальших визначень.

Промитий осад з фільтром поміщали в заздалегідь прожарений та зважений платиновий тигель, висушували та прожарювали в муфельній печі при температурі 1000–1100 °С і достатньому доступі повітря упродовж 1 год. Потім знижували температуру печі до 800–900 °С і прожарювали ще 30 хв, щоб частково утворений при температурі 1100 °С Fe_3O_4 перейшов повністю в Fe_2O_3 . Прожарювання проводили до постійної маси. При прожарюванні гідроксиди втрачали воду, переходячи в оксиди:



Вміст суми оксидів алюмінію, феруму та діоксиду титану у відсотках знаходили за формулою:

$$(R_2O_3 + TiO_2) = \frac{a \cdot 100}{g_0}, \quad (2.4)$$

де: a – маса прокаленого осаду, г;

g_0 – наважка абсолютно сухого матеріалу, г [261].

2.2. Методика вимірювання питомої поверхні базальтового туфу та матеріалів на його основі

Питому поверхню вимірювали за допомогою приладу ГХ-1 (рис. 2.1). Принцип роботи приладу заснований на використанні методу теплової десорбції азоту [261; 262] з поверхні твердих тіл. У цьому методі газову суміш азоту з гелієм у постійному співвідношенні пропускали через адсорбент при температурі рідкого азоту до встановлення адсорбційного рівноваги. Потім, підвищуючи температуру, десорбували поглинутий адсорбат (азот) у потік газової суміші. Зміну концентрації суміші при адсорбції та десорбції реєстрували детектором теплопровідності й фіксували приладом ТЗ та інтегратором (рис. 2.1). Величина вихідного сигналу детектора пропорційна кількості адсорбованого та десорбованого азоту поверхнею твердого тіла.

Питому поверхню адсорбенту $S_{\text{пит.}}$ розраховували за формулою [262]:

$$S_{\text{пит.}} = \frac{S_o V_m}{g}, \quad (2.5)$$

де: V_m – об'єм газу, що покриває поверхню граму адсорбенту щільним моношаром, см^3 ;

g – наважка адсорбенту, г;

S_o – поверхня, покрита 1 мл адсорбату в мономолекулярному шарі, $\text{м}^2/\text{мл}$;

$S_{\text{пит.}}$ – $\text{м}^2/\text{г}$.

$$S_o = \frac{N G}{v}, \quad (2.6)$$

де: N – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$);

v – об'єм моля адсорбованого газу (22,4 л);

G – площа молекули адсорбованого азоту в щільному шарі ($16,2 \text{ \AA}^2$).

Відповідно, $S_0 = 4,35 \text{ м}^2/\text{мл}$.

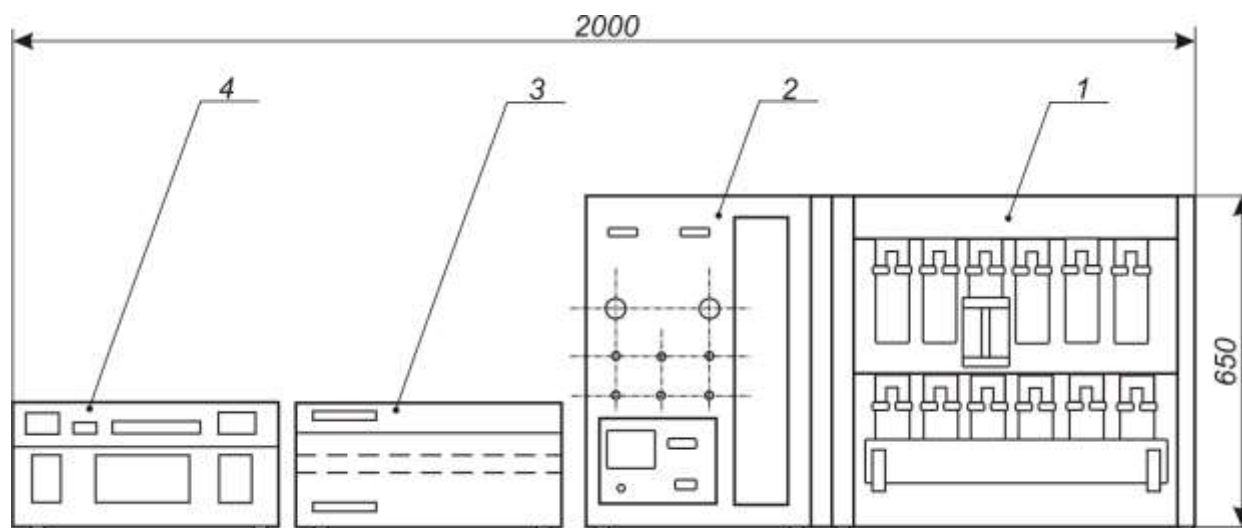


Рис. 2.1. Схема газометра ГХ-1

1 – аналізатор, 2 – блок керування, 3 – пристрій ТЗ 4620, 4 – інтегратор

Значення V_m визначали за рівнянням ізотерми полімолекулярної адсорбції. Зараз найбільш коректним рівнянням такої ізотерми є:

$$\frac{P/P_S}{V(1 - P/P_S)^{1/2}} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P}{V_m P_S}, \quad (2.7)$$

де: V – об'єм азоту, сорбованих наважкою зразка, см^3 ;

P – парціальний тиск азоту в геліазотній суміші кПа ;

P_S – тиск насиченої пари рідкого азоту, кПа ;

C – константа, що залежить від чистого теплоти адсорбції і температури.

Для визначення величин V_m і C використовували газові суміші з різною концентрацією.

Вимірювали адсорбцію V і будували графік, на осі ординат якого

відкладали значення $\frac{P/P_S}{V(1 - P/P_S)^{1/2}}$, а на осі абсцис – P/P_S . Відрізок, який

відсікався на осі ординат, дорівнював $1/V_m C$, а тангенс кута нахилу прямої – $1/V_m$. За значеннями тангенсу знаходили V_m .

За умови $CP / P_s \gg 1$ можна було користуватися спрощеною формулою:

$$V_m = \sqrt{1 - P / P_s}. \quad (2.8)$$

Звідси випливала можливість розрахунку V_m за однією точкою. Наприклад, $V_m \approx 0,7 V_{0,5}$, де $V_{0,5}$ – адсорбція при $P / P_s = 0,5$.

Об'єм азоту, сорбованих наважкою зразка V (см³), визначали після калібрування детектора за формулою:

$$V = V_g \frac{F_v}{F_o}, \quad (2.9)$$

де: V_g – об'єм азоту, що вводиться, см³;

F_v – площа піку сорбованого азоту;

F_o – площа піку азоту, що вводиться.

Під час роботи з гелієаргоновими сумішами поверхня, вкрита 1 мл адсорбату в мономолекулярному шарі S_o , приймалася рівною 4,73 м²/мл [261].

Робота приладу складалася з таких стадій: активації зразка сорбенту; адсорбції азоту поверхнею сорбенту при температурі рідкого азоту; десорбції азоту з поверхні зразка при нагріванні до температури навколишнього середовища; калібрування приладу.

Послідовність операцій під час роботи з приладом така: адсорбери, заповнені певною кількістю сорбенту, занурювали в термостат, де відбувалася активація зразка в потоці азоту при певній температурі в залежності від природи сорбенту. Після закінчення активацій і після охолодження адсорберів до температури навколишнього середовища, в останні подавалася газова суміш. У цей час самописець приладу записував нульову лінію, оскільки у вимірювальну і порівняльну камери детектора надходила суміш одного складу. Потім проводився процес адсорбції. Для цього адсорбер зі зразком занурювали в термос з рідким азотом. При температурі рідкого азоту (азот із суміші з гелієм)

адсорбувався зразком сорбенту, при цьому концентрація його в суміші, що проходила вимірювальну комірку детектора, змінювалася. Зміна складу газової суміші реєстрував детектор і фіксував прилад ТЗ та інтегратор.

Зміщення нульової лінії відбувалося до тих пір, поки сорбент не насичувався азотом певної концентрації газової суміші. Рівновага вважалася встановленою, коли самописець приладу ТЗ повертався у початкове положення.

Після видалення термосу з рідким азотом відбувалася практично повна десорбція азоту за температури навколишнього середовища. Прилад ТЗ при цьому випишував пік десорбції. Площа десорбційного піку була пропорційна кількості адсорбованого азоту. Калібрування детектора проводили шляхом введення певного об'єму азоту перед десорбцією азоту [261; 263; 264].

По відношенню площ десорбованого піку до каліброваного визначався об'єм азоту, сорбований зразком сипкого інгредієнту.

Повна поверхня зразка (S_n) визначалася за формулою:

$$S_n = S_o \cdot V \cdot \sqrt{1 - P/P_s}, \quad (M^2), \quad (2.10)$$

де: S_o – поверхня, покрита 1 см³ азоту і мономолекулярному шарі, рівна 4,35 м²/см³;

V – об'єм адсорбованого азоту, виміряний приладом „Газометр ГХ-1”, см³;

P – парціальний тиск азоту в азотногелієвій суміші:

$$P = \alpha \cdot P_b, \quad (2.11)$$

де: α – об'ємна частка азоту в азотногелієвій суміші;

P_b – атмосферний тиск, мм. рт. ст.;

P_s – тиск насичених парів азоту в робочій зоні адсорбера, рівний 835 мм. рт. ст.;

P/P_s – відносний тиск азоту в діапазоні від (5–30) % до (40–80) %.

Формула 2.10 може бути перетворена в формулу, зручну для обробки інтегратором „Інтерхром-1”:

$$S_n = K_H \cdot \frac{F_V}{F_o}, \quad (2.12)$$

де: K_H – нормований коефіцієнт;

F_V – площа піку десорбованого азоту, одиниці відліку;

F_o – площа піку азоту, що вводиться (стандарт-сигнал), одиниці відліку.

Нормований коефіцієнт визначався за формулою:

$$K_H = S_o \cdot V_g \cdot \sqrt{1 - P/P_S} \cdot \frac{P_b}{P_{ct}} \cdot \frac{T_b}{T_{ct}}, \quad (2.13)$$

де: V_g – об’єм дози азоту, що вводиться (стандарт-сигнал), см³;

T_b – температура навколишнього повітря, К;

P_{ct} та T_{ct} – постійні значення тиску і температури, прийняті за нормальні умови, 760 мм.рт.ст. і 293 К, відповідно.

Після визначення величини нормованого коефіцієнта та проведення технологічного аналізу величини вводили в пам’ять інтегратора градувальної таблиці. При цьому на друкуючому пристрої інтегратора реєструвалася повна поверхня досліджуваного зразка (м²).

Питома поверхня досліджуваного зразка ($S_{пит.}$) визначалася за формулою:

$$S_{num.} = \frac{S_n}{m} = K_o \cdot \frac{F_V}{F_o}, \quad (m^2 / g), \quad (2.14)$$

$$K_o = \frac{K_H}{m}, \quad (2.15)$$

де: m – маса засипаного в адсорбер зразка, (до дегазації), г;

K_o – загальний коефіцієнт.

2.3. Методика рентгеноструктурного аналізу базальтового туфу та матеріалів на його основі

Рентгеноструктурний аналіз зразків БТ проводили на установці УРС-70 (випромінювання CuK_α). Досліджувані зразки БТ розтирали в агатовій ступці та просівали через сито 250 отв./мм². Зразок готували у вигляді тоненького циліндричного стовпчика діаметром 0,3–0,5 мм. Такий зразок одержували, набиваючи порошок БТ у капіляр з целулоїду. Приготований зразок вносили в рентгенівську камеру та закріплювали на столику. Розшифровку рентгенограм проводили згідно рекомендацій за даними [265].

2.4. Методика адсорбційних досліджень базальтового туфу та матеріалів на його основі

Повітряно-сухий або модифікований зразок БТ масою 0,2 г вносили в адсорбційні колби. У кожну колбу заливали по 20 мл барвника, заданої концентрації. Зміну оптичної густини розчину барвника, зумовлену його адсорбцією на поверхні туфу, фіксували через 30 хв. За різницею значень оптичної густини обчислювали величину адсорбції у відсотках за формулою [261; 262]:

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\%, \quad (2.16)$$

де: A_0 , A – оптична густина барвника до та після адсорбції.

Крім цього величину адсорбції (Γ) в моль·г⁻¹·мл⁻¹ обчислювали за формулою:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_k}{mV}, \quad (2.17)$$

де: C_0 , C_k – концентрації барвника до та після адсорбції (моль/л);

m – маса наважки туфу (г);

V – об'єм розчину барвника (мл).

Адсорбцію йонів досліджували в статистичних умовах з водних розчинів. Концентрацію йонів у розчинах до і після адсорбції визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

Величину ступеня адсорбції йонів на зразках БТ обчислювали за формулою:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_R}{C_0} \cdot 100 \% . \quad (2.18)$$

Величину адсорбції обчислювали за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_R) \cdot V \cdot M(Me)}{m}, \text{ мг/г}, \quad (2.19)$$

де: C_0 – концентрація йонів до адсорбції;

C_R – рівноважна концентрація йонів в системі адсорбент-адсорбат;

V – об'єм розчину (л);

$M(Me)$ – молекулярна маса металу (г/моль);

m – маса БТ (г) [261; 262].

2.5. Методика ІЧ-спектроскопії базальтового туфу та матеріалів на його основі

ІЧ-спектроскопію широко використовують для ідентифікації, встановлення будови та кількісного визначення речовин, оскільки ІЧ-спектри мають багато смуг поглинання, які характеризують кожен тип зв'язку або функціональну групу. Метод ґрунтується на вивченні коливальних та поглинальних спектрів поглинання в ІЧ-ділянці спектра [266].

Якісний аналіз [266] за інфрачервоними спектрами проводився у дві стадії: ідентифікація характеристичних смуг поглинання і встановлення структури молекули порівнянням одержаного спектра з характеристичними спектрами (смугами поглинання).

Характеристичними смугами поглинання (або характеристичними частотами) називають інтенсивні смуги поглинання, які виникають в області, характерній для цієї групи та придатні для ідентифікації цієї групи. Це давало можливість визначити клас сполуки, функціональні групи, а також встановити тип замісників, наявність подвійних і водневих зв'язків. Отримана таким чином інформація достатня для вибору одного або кількох варіантів структури. Для остаточного встановлення структури порівнювали спектр зразка зі спектрами відомих речовин цього типу, які наведені в спеціальних довідниках [266].

Поглинання ІЧ-випромінювання пов'язане зі збільшенням коливальної та обертальної енергій ковалентного зв'язку, якщо воно призводить до зміни дипольного моменту молекули. В ІЧ-спектрі частота і коефіцієнт поглинання, які відповідають окремому зв'язку, як правило мало змінювалися зі зміною оточення (у тому числі зі зміною інших часток молекули). По осі абсцис відкладали довжину хвилі λ (нм), або хвильове число ν (см^{-1}), а по осі ординат – пропускання T (%).

Для досліджень зразків БТ зважували на аналітичних терезах 0,2000 г броміду калію (попереднього просушеного в сушильній шафі при $t = 100\text{--}102$ °С упродовж 2 год) та 0,0020 г туфу, які пізніше змішувались разом в агатовій ступці, та розтирались до однорідності. Одержану масу рівномірним шаром наносили в ємність для пресу та пресували у „таблетку”, подібну до скляної пластинки, котру пізніше поміщали в спеціальну кювету та проводили реєстрацію ІЧ-спектрів на приладі Avatar 320 FT-1R. Вимірювання проводили в діапазоні $400\text{--}4000$ см^{-1} . Одержані результати представлені у вигляді рисунків в розділі 3.

2.6. Методика визначення ОЄ та потенціометричне титрування суспензій базальтового туфу та матеріалів на його основі

Наважку БТ масою 1 г переносили в колбу на 100 мл і заливали 0,1 н розчином NaOH. Після встановлення сорбційної рівноваги (24 год) відбирали аліквотний об'єм розчину (20 мл) і титрували стандартним розчином. Статичну обмінну ємність визначали за формулою [267]:

$$COE = \frac{(V_0 - V_c) \cdot N_T}{m} \cdot \frac{V_p}{V_a}, \quad (2.20)$$

де V_0 – об'єм титранта, який пішов на титрування 10 мл розчину до адсорбції;

V_c – об'єм титранта, витрачений на титрування досліджуваного розчину;

N_T – нормальність титранта;

V_p – об'єм досліджуваного розчину (100 мл);

V_a – аліквотний об'єм (20 мл);

m – наважка сорбенту.

Потенціометричне титрування суспензій базальтового туфу (співвідношення туф – розчин 1 : 100) стандартними розчинами HCl або NaOH проводили на рН-метрі „рН-150”, використовуючи скляний та хлор-срібний електроди. Одержані результати обробляли згідно рекомендацій [268].

2.7. Методики визначення фізико-механічних властивостей базальтового туфу та матеріалів на його основі

До основних параметрів пористої структури сорбентів відносяться: загальний об'єм пор та об'єми їх окремих різновидів; характеристичні розміри пор і розподіл їх за розмірами; внутрішня поверхня пористої системи. Залежно від того, яка величина приймається за об'єм твердого

тіла та вимірюється, стосовно пористих матеріалів розрізняють насипну, уявну та істинну густину [269; 270].

Насипна щільність ρ_n одночасно є характеристикою компактності пакування зерен шару пористого тіла (далі сорбента), пористості частинок і щільності власне твердого тіла (непористого скелета, матриці). Для сорбентів, які мають однаковий хімічний, фазовий склад пористість, ρ_n характеризує стан шару, тобто густина упаковки частинок сорбента:

$$\rho_n = \frac{m}{V_{\text{к}}^{\text{ш}}} \quad (2.21)$$

де m – маса частинок у шарі сорбента, г;

$V_{\text{а}}^{\text{ш}}$ – об'єм шару, см³.

Об'єм шару сорбента складався з об'єму сорбента $V_{\text{а}}$ та вільного об'єму між частинками у шарі $V_{\text{в.об.}}^{\text{ш}}$, тобто

$$V_{\text{а}}^{\text{ш}} = V_{\text{а}} + V_{\text{в.об.}}^{\text{ш}} \quad (2.22)$$

У свою чергу, об'єм пористого тіла (частинки) складався з об'єму твердого тіла $V_{\text{т}}$ (матриці, скелета) та об'єму пор $V_{\text{п}}$, тобто:

$$V_{\text{а}} = V_{\text{т}} + V_{\text{п}} \quad (2.23)$$

Характеристикою щільності пакування зерен сорбента в шарі слугувала порозність шару ϵ . Порозність – це відношення долі порожнеч (вільного об'єму) між частинками сорбента до об'єму шару [269; 270]:

$$\epsilon = \frac{V_{\text{в.об.}}^{\text{ш}}}{V_{\text{а}}^{\text{ш}}} \quad (2.24)$$

Порозність, як правило, коливалася у інтервалі 0,45–0,55 і залежала лише від форми зерен сорбента та їх полідисперсності.

Уявна густина сорбента – це відношення маси шару (проби) до об'єму, який займають тільки самі зерна (частинки). У цьому випадку вільний об'єм між частинками $V_{\text{в.об.}}^{\text{ш}}$ не враховувався, тобто:

$$P_y = \frac{m}{V_a} \quad (2.25)$$

або

$$P_y = \frac{m}{V_T + V_{II}} \quad (2.26)$$

Перетворення рівнянь 2.21–2.26 показує, що:

$$P_y = \frac{P_H}{1 - \varepsilon} \quad (2.27)$$

Істинною густиною матеріалу P_i називається маса одиниці об'єму щільного матеріалу, який не має пор. Її визначали як відношення маси проби пористого сорбента до об'єму його компактного непористого скелета V_T

$$P_i = \frac{m}{V_T} \quad (2.28)$$

Пористість сорбента визначала частку об'єму пор в об'ємі зерна сорбента:

$$\Pi = \frac{V_{II}}{V_a} = \frac{V_{II}}{V_T + V_{II}} \quad (2.29)$$

Пористість сорбента пов'язана з його уявною та істинною густинами залежністю [269; 270]:

$$\Pi = 1 - \frac{P_y}{P_i} \quad (2.30)$$

Простими перетвореннями наведених формул виводили такі залежності між густинами:

$$P_H = P_y \cdot (1 - \varepsilon) \quad (2.31)$$

$$P_H = P_i (1 - \varepsilon) \cdot (1 - \Pi) \quad (2.32)$$

Сумарним питомим об'ємом пор $V_{\text{пит}}$ сорбента називається відношення об'єму пор частинок (зерен) сорбента V_{II} до їх маси:

$$V_{\text{пит}} = \frac{V_{II}}{m} \quad (2.33)$$

Сумарний питомий об'єм пор знаходили двома способами:

безпосереднім вимірюванням (ртутна порометрія) та розрахунком, якщо відомі P_i і P_y . У другому випадку

$$V_{num} = \frac{1}{P_y} - \frac{1}{P_i} \quad (2.34)$$

Визначення насипної щільності сорбента. Циліндр протирали сухою ганчіркою й зважували з точністю 0,1 г. Засипали в нього порціями по 3–4 см³, кожний раз ущільнювали постукуванням торцем „п'ятки” циліндра по торцю дерев'яної дошки або за допомогою вібратора [261; 262; 270].

Ущільнювали та додавали зерна каталізатора в циліндр до того часу, поки об'єм шару ставав постійним і дорівнював заданому. Вимірювання об'єму шару каталізатора проводили по вертикальному меніску шару. Зважували циліндр з тією ж точністю. Потім обережно висипали вміст з циліндра в суху склянку або на папір, циліндр ретельно протирали ганчіркою і знову вимірювали з тією ж пробою (якщо необхідно, додавали або відбирали зерна з метою забезпечення заданого об'єму шару сорбенту. Такі виміри повторювали п'ять разів.

Насипну густину ρ_n обчислювали за формулою, г/см³:

$$\rho_n = \frac{m - m_1}{V_k^{ш}}, \quad (2.35)$$

де m – маса циліндра, г;

m_1 – маса пустого циліндра, г;

$V_k^{ш}$ – об'єм шару каталізатора, см³.

За результат аналізу приймали середнє арифметичне результатів п'ятьох паралельних визначень.

Визначення істинної густини. Для визначення істинної густини ми використовували пікнометричний спосіб, поширений у практиці аналізу твердих пористих матеріалів. Точність методу залежить, головним чином, від повноти насичення пор рідиною. Для полегшення її

доступу в пори проби, яку аналізували, розтиравали зерна в тонкий порошок. Для аналізу застосовували воду, якщо вона не приводила до розчинення або набухання частинок [261; 262; 270].

Відбирали близько 20 г сорбента та в фарфоровій ступці ретельно перетирали в порошок. Зважували чотири наважки (по 4,0–5,0 г) з точністю до 4-го знака після коми та засипали в чотири пікнометри через лійку з відтягнутим кінцем. Постійно стежили за тим, щоб частинки не потрапляли, на стінки шийки пікнометра. Пікнометри закривали пробкою, зважували та обчислювали масу наважки в кожному пікнометрі.

Далі завдання зводилося до визначення об'єму власне твердого тіла в кожному пікнометрі без урахування об'єму пор і порожнин між окремими частинками порошку. Визначення об'єму матриці ґрунтувалося на вимірюванні об'єму води, витисненої порошком у пікнометрі. При цьому вода повинна була витиснути повітря з пор частинок каталізатора та поміж частинками і сама зайняти місце повітря. Процес виведення з порошку повітря і заповнення пор водою прискорювали вакуумуванням простору між дзеркалом води та пробкою пікнометра.

У перший пікнометр з наважкою наливали дистильовану воду в такій кількості, щоб покрити нею на 5–6 мм шар. Фіксували час заливки води у пікнометр. Пікнометр закривали гумовою пробкою з патрубком. Через патрубок пікнометр з'єднували з системою вакуумування.

Пікнометр зовні витирали досуха та зважували з точністю до 4-го знака після коми. Потім із пікнометра виливали воду з наважкою, промивали, заповнювали його дистильованою водою до риски, витирали зовні досуха і зважували з такою ж точністю [261; 262; 270].

Істинну густину обчислювали за формулою:

$$\rho = \frac{m_H}{m_1 - (m_2 - m_H)} = \frac{m_H}{m_1 - (m_2 - m_H)} \rho_s^t, \quad (2.36)$$
$$\rho_s^t$$

де m_H – наважка, г;

m_1 – маса пікнометра з водою, г;

m_2 – маса пікнометра з наважкою і водою, г;

$\frac{m_1 - (m_2 - m_n)}{\rho_6^t}$ – об'єм води, витіснений наважкою твердого тіла

(об'ємом матриці твердого тіла), см³;

ρ_6^t – густина води при температурі вимірювання, г/см³.

Визначення сумарного питомого об'єму пор сорбента. Об'єм пор визначали вимірюванням об'єму рідини, яка заповнювала пори сорбента. При цьому визначали сумарний об'єм лише тих пор, які доступні для молекул рідини. Тому для заповнення пор каталізатора при вимірюванні сумарного питомого об'єму пор $V_{\text{пит}}$ і уявної густини ρ_y вибирали низькомолекулярні змочуючі рідини. Найбільше поширення при визначенні $V_{\text{пит}}$ та ρ_y мав водяний метод.

Аналітичну пробу сорбента висушували до постійної маси при 150 °С, потім у ступці роздрібнювали сорбенти та відсівали біля 4,5–5,0 см³ фракції 2,0 ÷ 3,0 мм. Відсів (частинки розміром менш 2,0 мм) використовували для вимірювання істинної щільності сорбента.

Фракцію сорбента 2,0÷3,0 мм у сухому бюксі або склянці зважували (тут і далі, якщо не було спеціально визначено, з точністю до 4-го знака після коми) і засипали в круглодонну двогорлу колбу через бокове горло. Під'єднували з'єднальну трубку з краном і вакуумували колбу для відтягування повітря із пор зерен сорбента та прискорення заповнення їх водою.

Для заповнення пор сорбента водою обережно вливали в колбу стільки дистильованої води, щоб шар каталізатора покритися на 5–6 мм. Через бокову горловину вилучали сорбент на фільтрувальний папір лійки Бюхнера.

Після відфільтрування води, для видалення капель вологи з поверхні зерен сорбента, останні переносили з вологою фільтра на сухий і швидко прокатували (біля 1,0–1,5 хв). Зважували сухий бюкс

(склянку), пересипали зерна каталізатора з заповненими водою порами в сухий бюкс (склянку) та зважували.

Сумарний питомий об'єм пор розраховували за формулою:

$$V_{\text{пит.}} = \frac{m_1 - m_n}{\rho_в^t \cdot m_n}, \quad (2.37)$$

де m_1 – маса наважки каталізатора, насиченого водою, г;

m_n – маса сухої наважки, г;

$\rho_в^t$ – густина води при кімнатній температурі (при температурі зважування), г/см³;

$\frac{m_1 - m_n}{\rho_в^t \cdot m_n}$ – об'єм води, яка заповнила пори каталізатора, см³.

Визначення уявної густини сорбента. У калібрований циліндр ємністю 10 см³ з ціною поділки 0,1 см³ спочатку наливали 4–5 см³ дистильованої води при температурі 20±2 °С. Фіксували об'єм води в циліндрі по нижньому меніску з точністю 0,05 см³. Потім сорбент із бюксу (склянки) висипали в циліндр. Визначали новий об'єм води з тією ж точністю [261; 262; 270].

Уявну густина сорбента обчислювали за рівнянням:

$$\rho_y = \frac{m_n}{V_2 - V_1}, \quad (2.38)$$

де m_n – маса сухої наважки, г;

V_1 – початковий об'єм води у циліндрі, см³;

V_2 – об'єм води в циліндрі після занурення наважки каталізатора, пори якого заповнені водою, см³.

Розрахунок пористості сорбента. Для розрахунку пористості сорбента визначали сумарний питомий об'єм пор та уявну густина сорбента.

За експериментальними даними $V_{\text{пит.}}$ та ρ_y обчислювали середнє значення уявної густини за формулою:

$$\overline{\rho}_y = \frac{\rho_y + \rho_y^p}{2}, \quad (2.39)$$

де ρ_y – уявна густина сорбента, визначена за експериментальними даними, г/см³;

ρ_y^p – розрахункове значення уявної густини г/см³.

Пористість сорбента обчислювали за рівнянням:

$$\Pi = V_{num.} \cdot \overline{\rho}_y \cdot 100, \% \quad (2.40)$$

Використовуючи значення насипної густини ρ_n , та значення $\overline{\rho}_y$, обчислювали прозорість шару сорбента:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_n}{\overline{\rho}_y} \quad (2.41)$$

Визначення механічної міцності гранул БТ. Механічні властивості гранул БТ оцінювали по визначенню границі міцності на стискання та міцності на стирання. Вказані параметри визначали класичними способами, методика яких описана в монографіях [271; 272].

2.8. Методика дослідження термічної стійкості базальтового туфу методом термогравіметричного аналізу

Термографія, або термографічний аналіз є одним із найбільш розповсюджених методів дослідження фазового складу природних мінералів [263]. Дані термогравіметричного аналізу показують втрату маси зразка в процесі його нагрівання при відповідній температурі. На основі даних термогравіметрії визначали знак та величину теплового ефекту процесу, який відбувався у певному температурному інтервалі [264].

Для природних мінералів термічний аналіз є одним з головних методів дослідження. З допомогою термічного аналізу визначали:

природу зв'язаної води, характер процесу дегідратації та регідратації в процесі нагрівання зразків та їх термостійкість. На основі даних термогравіметричного аналізу отримували наглядне уявлення про природу процесів, які протікають у мінералі під час нагрівання [263; 264].

Термоліз зразків БТ проводили на нестандартній установці диференційного термічного аналізу, зібраній на кафедрі неорганічної хімії Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Зразки аналізували в динамічному режимі та в атмосфері кисню. Маса зразків становила 500–508 мг, швидкість нагрівання – 10 °С/хв, чутливість за шкалою ТГ – 100 мг. Як еталон використовували кварц.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ СПОСОБІВ МОДИФІКУВАННЯ НА ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА СТРУКТУРУ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ

3.1. Вплив попередньої термічної обробки на хімічний склад та структуру базальтового туфу

3.1.1. Хімічний склад та структура природного базальтового туфу

До мінералогічного складу базальтових туфів родовища „Полицьке-2”, які використовувалися в дослідженні, входять [273]: 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 таблиці 3.1. Аналіз зразків БТ проводили методами класичного хімічного аналізу [262] (визначення Si, Al, Fe, Mg, Ca, P і S), полуменевої фотометрії [274] (визначення Na і K) та атомно-абсорбційної спектроскопії [275].

Таблиця 3.1

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

ЇЗагальнення результатів аналізу показує, що БТ є алюмосилікатами з масовим співвідношенням Si/Al = 4,7÷5,9, котрі містять Ферум в кількості 68–74 г/кг. Крім елементів, сполуки яких у перерахунку на оксиди наведені у таблиці 3.1, досліджуванні туфи містять також мікроелементи (Манган, Цинк, Купрум, Кобальт, Нікол) в кількостях 0,71÷0,08 г/кг. Токсичних елементів (Арсен, Плюмбум, Меркурій, Хром) не виявлено. Елементний склад природного БТ підтверджується результатами спектрального аналізу (додаток А).

3.1.2. Вплив температури прожарювання на втрату маси, пористість та питому поверхню базальтового туфу

Проведені нами дослідження показали, що термічна обробка має суттєвий вплив на фізико-механічні властивості БТ, які є відповідальними за його сорбційні властивості. Саме тому, нами було досліджено вплив температури модифікування на величину питомої поверхні та пористість гранул БТ. Термічне модифікування проводили в атмосфері повітря за температур 105, 250, 400, 500, 750, 1000 °С упродовж 4 год. Методика модифікування запозичена [12; 16; 48–49].

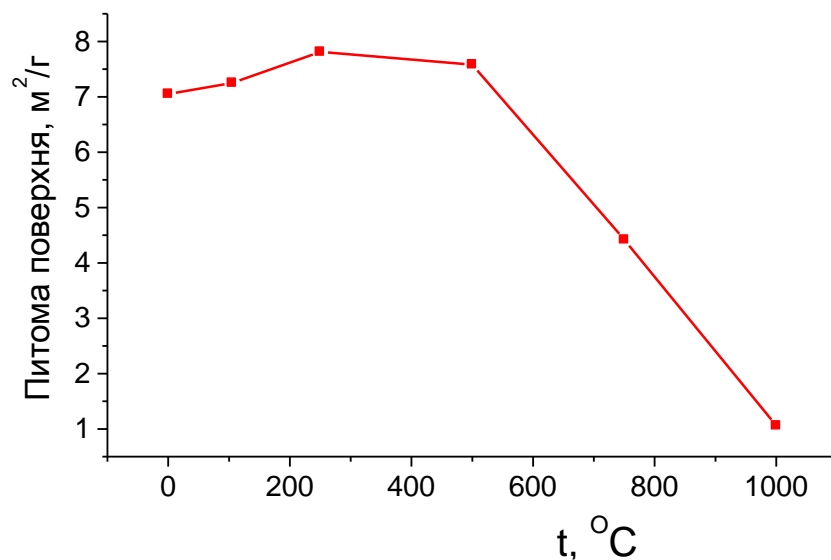


Рис. 3.1. Вплив температури модифікування на величину питомої поверхні гранул БТ (час прожарювання 4 год)

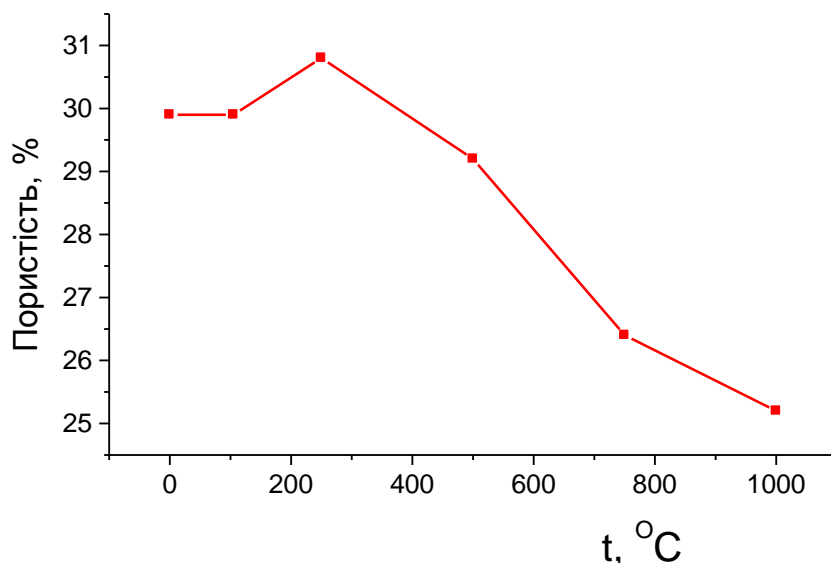
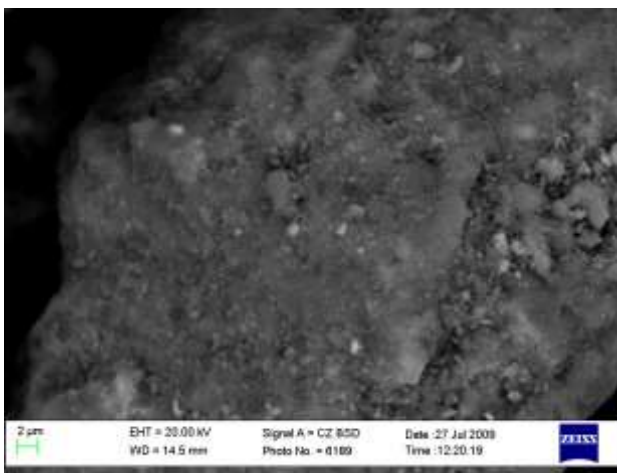
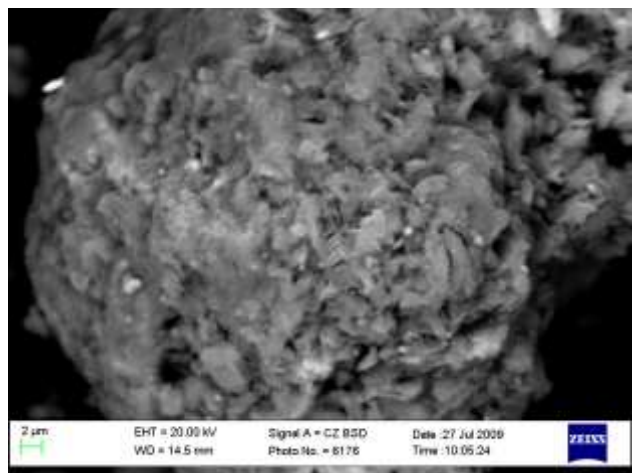


Рис. 3.2. Вплив температури модифікування на пористість гранул БТ (час прожарювання 4 год)

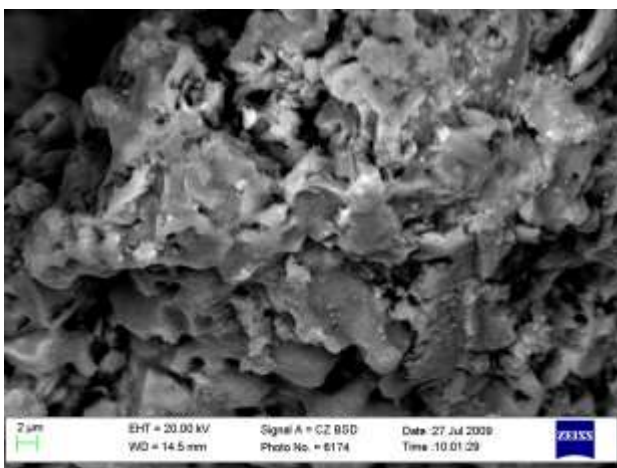
Як видно з одержаних даних (рис. 3.1–3.2) питома поверхня й пористість гранул БТ ($1,0 < d < 2,0$ мм) залежать від температури їх прожарювання. При цьому обидві залежності мають аналогічний характер – досягають екстремальних значень для гранул, прожарених в інтервалі температур 200–400 °С. При вищих температурах модифікування спостерігається стійка тенденція до зменшення питомої поверхні й пористості гранул. Екстремальний характер цих залежностей може бути пов'язаний з виділенням гігроскопічної та цеолітної води, яка, згідно з даними [16] відбувається у вказаному інтервалі температур.



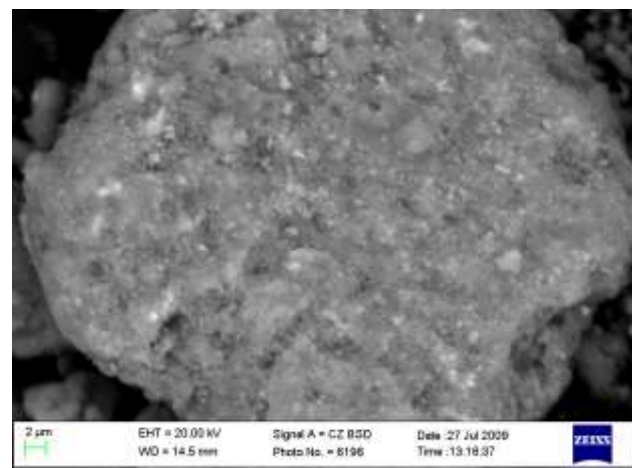
А



Б



В



Г

Рис. 3.3. 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

Аналіз результатів, одержаних з використанням електронної мікроскопії [276] показав, що при збільшенні в 10000 разів (рис. 3.3) на поверхні природного БТ чітко видно пористість, а також наявність систем пустот та каналів. Пористість мінералу збільшується при термообробці БТ від 250 до 400 °С. При прогріванні БТ до 1000 °С зменшуються розміри елементарних комірок та каналів, відбувається „спікання” поверхні мінералу, його грані стають нечіткі та розмиті. При температурі 1050 °С „спікання” туфу супроводжується його розплавленням. Це вказує на руйнування поверхні сорбенту під дією високих температур, що підтверджується літературними даними [6; 54; 67; 78; 80; 81; 143; 277; 278].

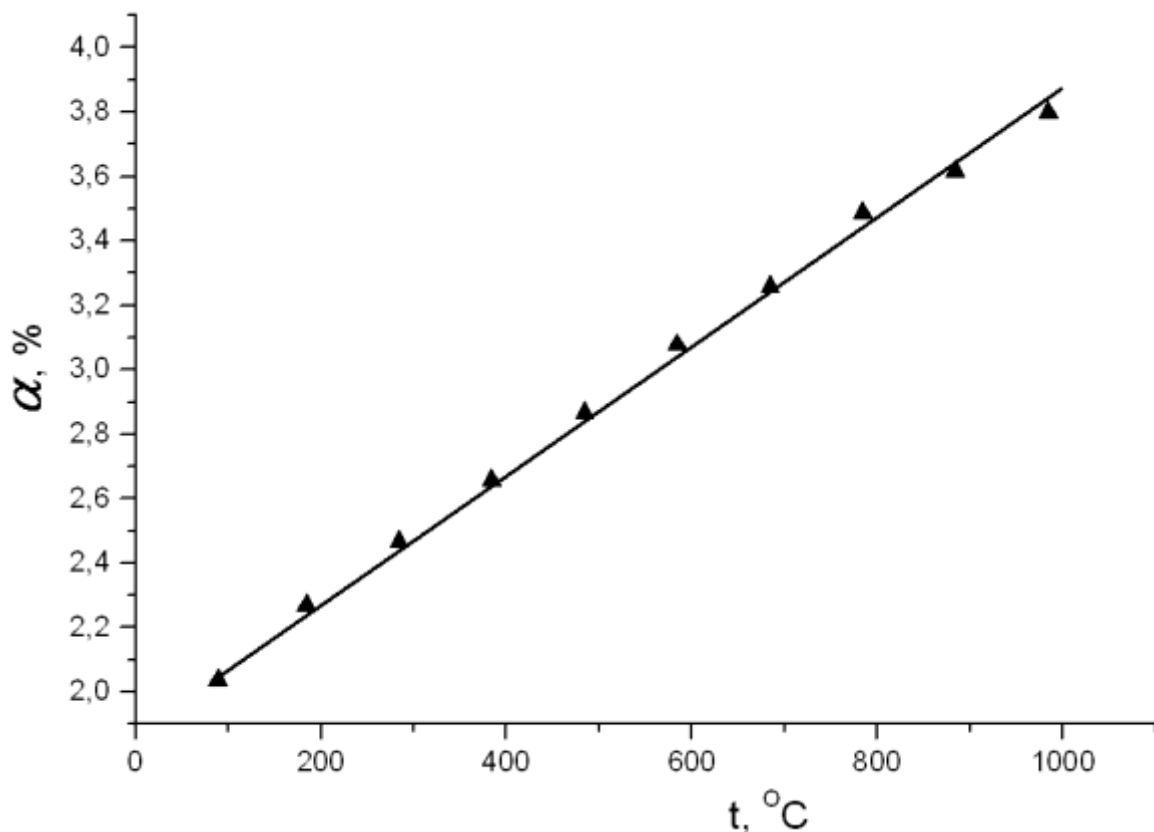


Рис. 3.4. Вплив температури прожарювання зразків БТ на коефіцієнт втрати маси

Відомо, що термічна обробка природних мінералів суттєво впливає на їх структуру та фазовий склад, що в кінцевому результаті відображається на їхніх сорбційних властивостях [45]. Враховуючи це,

ми дослідили вплив температури прожарювання на втрату маси та питому поверхню дисперсних ($d = 80\text{--}110$ мкм) зразків БТ (табл. 3.2, рис. 3.4).

Таблиця 3.2

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

Як видно з одержаних даних (табл. 3.2, рис. 3.4) – з підвищенням температури в інтервалі 105–1000 °С коефіцієнт втрати маси зростає. При цьому його величина змінюється в межах від 2,12 до 3,81 %. Така незначна втрата маси, ймовірно, зумовлена виділенням гігроскопічної та кристалізаційної води [16]. Отже, досліджуваний БТ є стійким у термічному відношенні мінералом, який не містить хімічних сполук, здатних термічно розкладатися в інтервалі температур 105–1000 °С.

Незначне підвищення питомої поверхні, в інтервалі температур 105–400 °С (табл. 3.2), може бути пов'язане з виділенням кристалізаційної води та збільшенням мікропористості БТ. Зниження питомої поверхні при $t > 500$ °С є характерним для дисперсних матеріалів і пов'язане з процесами агломерації. Дослідами [81; 277; 278] було встановлено, що при температурах вище 750 °С спостерігається спікання дисперсного туфу, яке при температурах 1050–1100 °С супроводжується його розплавленням.

Результати хімічного аналізу зразків природного та прожареного при 750 °С БТ представлені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Результати хімічного аналізу БТ родовища „Полицьке-2”

Елемент	Вміст, г/кг	Оксиди	Масова частка оксидів, %	
			Природна форма	750 °С
Si	319,38	SiO ₂	67,44	75,25
Al	46,15	Al ₂ O ₃	12,82	13,28
Fe	70,95	Fe ₂ O ₃	10,14	12,50
Mg	30,15	MgO	5,02	6,20
K	8,79	K ₂ O	1,06	1,14
Na	6,97	Na ₂ O	0,94	1,07
Ca	3,29	CaO	0,46	0,52
Zn	1,29	ZnO	0,16	0,19

Хімічний аналіз природних (табл. 3.1, 3.3) та термічно модифікованих зразків БТ показує, що для зразків, котрі пройшли термічну обробку має місце підвищення вмісту всіх визначуваних елементів. Це підвищення коливається в межах 3,4–3,8 %, що практично, співпадає із значенням коефіцієнта втрати маси БТ при його прожарюванні за температури 750 °С (табл. 3.2, рис. 3.4). Таким чином, результати аналізу підтверджують зроблений нами вище висновок про те, що втрата маси базальтового туфу при прожарюванні зумовлена виділенням кристалізаційної та гігроскопічної води.

Якщо результати хімічного аналізу БТ перерахувати на відповідні оксиди зазначених елементів, то склад досліджуваного туфу можна виразити приблизною формулою: $18\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

3.1.3. Оцінка природи активних адсорбційних центрів методом суспензійного ефекту

Аналіз літератури [279; 280] показує, що ефективним інформаційним показником сорбційної активності дисперсних матеріалів є так званий „суспензійний ефект”. Його величина, згідно з [279] обчислюється за формулою:

$$\Delta pH = pH_s - pH_0, \quad (3.1)$$

де ΔpH – величина суспензійного ефекту;

pH_s – водневий показник суспензії у робочому розчині;

pH_0 – водневий показник вихідного робочого розчину.

За величиною та знаком суспензійного ефекту можна встановити заряд адсорбційних поверхневих центрів й оцінити величину сорбції йонів H^+ і OH^- . У роботі [280] методами рН-метрії та сорбції кислотно-основних індикаторів досліджували природу активних центрів силохрому марки СХ-120. Було встановлено, що в ролі поверхневих активних центрів виступають центри Бернстеда ($\equiv Si-OH$) та центри Льюїса ($\equiv Si \dots O(H^+)H^-$). Молекули води, завдяки своїм амфотерним властивостям, можуть адсорбуватися на обох центрах, генеруючи при цьому в розчин йони і радикали H^+ , H , H^- та OH^- , OH^+ , OH . Продукти сорбційної взаємодії змінюють кислотно-основну рівновагу в системі SiO_2-H_2O , що відображається у збільшенні або зменшенні рН-суспензії відносно робочого розчину. При цьому, якщо рН-суспензії зростає (додатній суспензійний ефект), то на поверхні адсорбента домінують негативно заряджені центри, якщо ж рН-суспензії зменшується (від’ємний суспензійний ефект), то сорбція відбувається на позитивно заряджених центрах.

Враховуючи вищесказане, нами було проведене рН-метричне дослідження суспензій дисперсного БТ у воді та водних розчинах $Cu(CH_3COO)_2$; $Cr(CH_3COO)_3$ та K_2CrO_4 . Одержані результати, у вигляді кінетичних кривих $pH = f(\tau)$, відображені на рисунку 3.5.

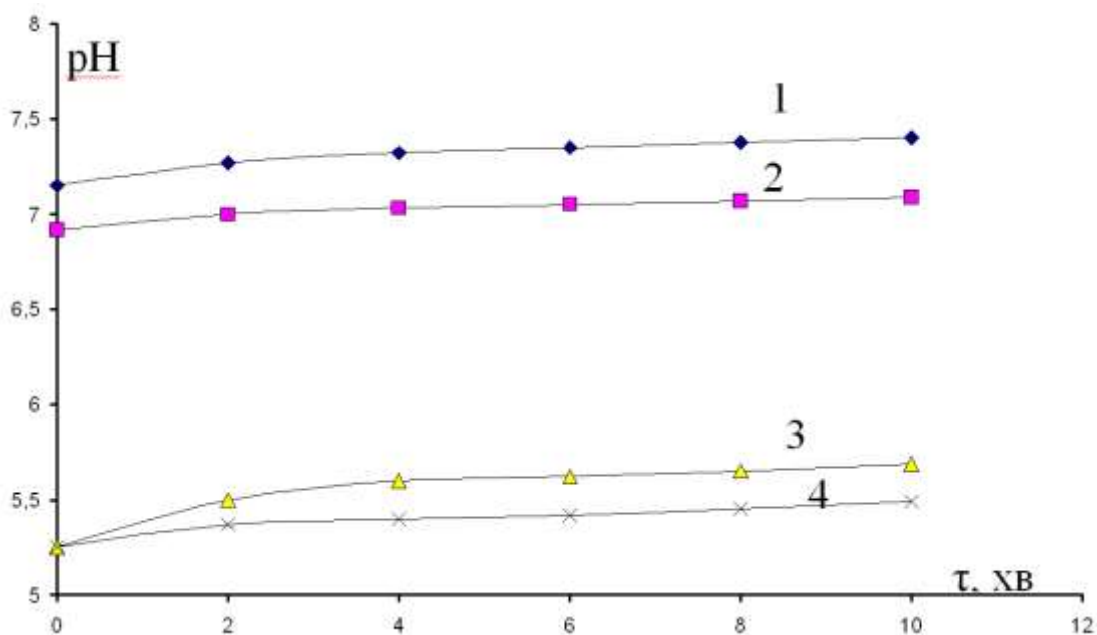
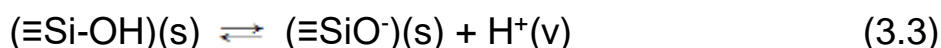


Рис. 3.5. Зміна рН суспензій з часом для природної форми БТ

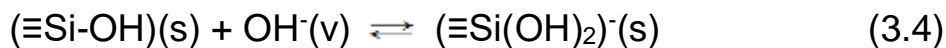
Суспензійне середовище: 1 – H₂O; 2 – розчин – K₂CrO₄; 3 – розчин Cu(CH₃COO)₂; 4 – розчин Cr(CH₃COO)₃. Концентрація солей 1·10⁻² моль/дм³

Аналіз одержаних даних свідчить про те, що для природної форми БТ (зразки висушені при 105 °С до сталої маси) суспензійний ефект є додатним у всіх досліджуваних розчинах.

Відомо [281], що чинником який визначає сорбційні та іонообмінні процеси в системах „Me_xO_y–H₂O” є ступінь дисоціації поверхневих гідроксильних груп оксидів. Дисоціація може відбуватися за двома схемами:



Зарядженні активні центри можуть також утворюватися на поверхні оксидів у результатів їх сорбційної взаємодії з йонами H⁺ і OH⁻ водного середовища:



Позначення (s) і (v) відносяться, відповідно, до поверхні оксиду та

об'єму водного середовища.

Приймаючи це до уваги, можна пов'язати додатний суспензійний ефект у системі „туф – H₂O” (рис. 3.5, крива 1) з дисоціацією поверхневих –ОН груп БТ за схемою (2), а також з сорбцією йонів H⁺ на поверхні дисперсної фази згідно схеми (4).

У водних розчинах K₂CrO₄, Cr(CH₃COO)₃ та Cu(CH₃COO)₂ характер кінетичних кривих рН = f(τ) залишається аналогічним суспензіям туф – H₂O, однак рівноважні значення рН_s цих суспензій зміщуються в кислу область (рис. 3.5, криві 2–4). При цьому ефект „підкислення” зростає в ряду K₂CrO₄ < Cu(CH₃COO)₂ < Cr(CH₃COO)₃. Якщо додатний суспензійний ефект пов'язати з сорбцією H⁺, то можна говорити про те, що досліджувані йони конкурують з йонами гідрогену в процесах сорбції. При цьому, для пар йонів H⁺–Cu²⁺ і H⁺–Cr³⁺ конкуренція відбувається на енергетичному рівні, тоді як у випадку пари H⁺–CrO₄²⁻ має місце конкуренція стеричного плану [282]. Отримані результати вказують на можливе існування на поверхні природного БТ позитивно та негативно заряджених активних центрів. Такими центрами можуть бути групи (≡SiO⁻)_s та (≡Si⁺)_s, які утворюються на поверхні природних силікатів у результаті дисоціації сіланольних груп [283].

Отже, на підставі отриманих результатів можна зробити висновок про те, що на поверхні не модифікованого БТ (природна форма) існують позитивно і негативно заряджені активні центри. Ця обставина дозволяє розглядати БТ як поліфункціональний сорбент.

3.1.4. Вплив температури прожарювання на механічну міцність базальтового туфу

При використанні природних мінеральних сорбентів для очищення технологічних газів і промислових стічних вод у динамічному режимі, важливим чинником, який визначає їх експлуатаційні характеристики є механічна міцність сорбентів [1].

Як видно з рис. 3.6 міцність гранул БТ лінійно зростає з підвищенням температури їх прожарювання. Рентгенофазовий аналіз [265] показав, що при прожарюванні БТ в інтервалі температур 105–1000 °С не спостерігається утворення нових фаз.

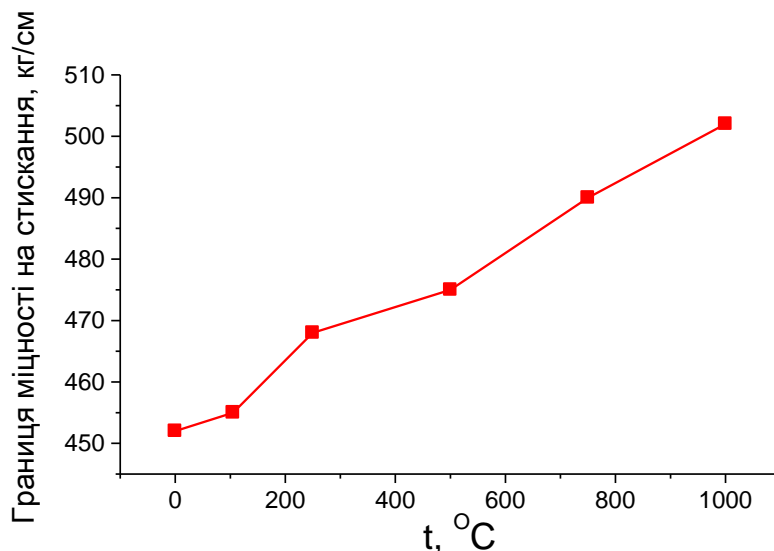


Рис. 3.6. Вплив температури прожарювання гранул БТ на межу міцності при стисканні (час прожарювання 4 год)

Тому, підвищення механічної міцності в результаті термічної обробки зумовлено структуризацією БТ внаслідок виділення конституційної води. Це доводить той експериментально встановлений факт (табл. 3.4), що насипна вага, істинна та уявна густини гранул БТ мало змінюються у результаті термічної обробки, а міцність гранул на стирання підвищуються.

Таблиця 3.4

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

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

3.1.5. Вплив температури попереднього прожарювання на хімічну стійкість базальтового туфу

На рис. 3.7–3.9 наведені результати, які відображають вплив температури попереднього прожарювання на ступінь вимивання Al, Fe, Ca, Mg, Na та K із гранул базальтового туфу при його взаємодії з концентрованою хлоридною кислотою за температури водяної бані (95–98 °C).

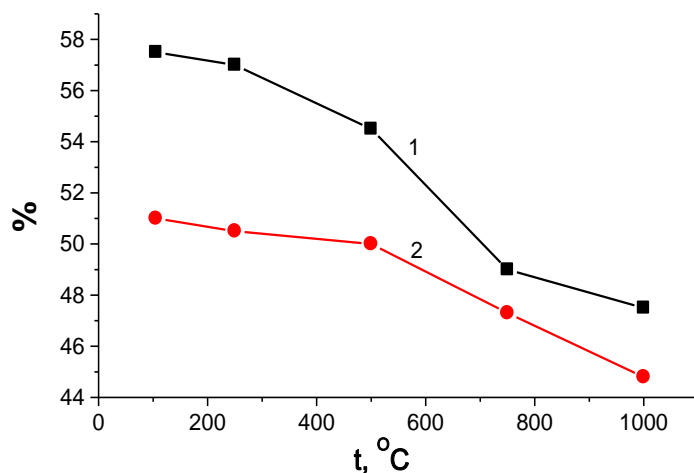


Рис. 3.7. Вплив температури попереднього прожарювання гранул БТ на ступінь вимивання Феруму (1) та Алюмінію (2) хлоридною кислотою

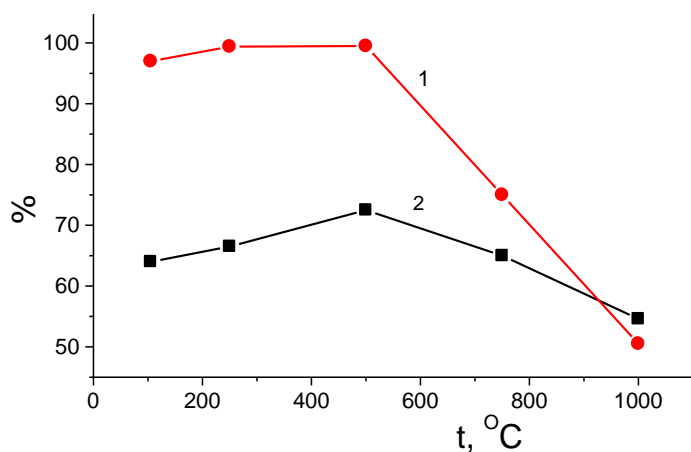


Рис. 3.8. Вплив температури попереднього прожарювання гранул БТ на ступінь вимивання Магнію (1) та Кальцію (2) хлоридною кислотою

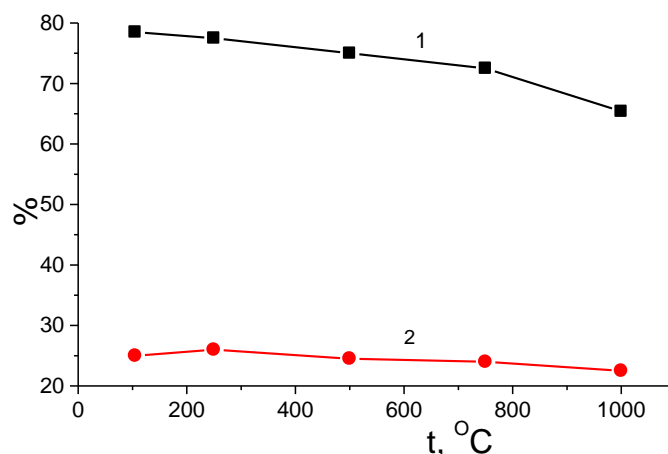


Рис. 3.9. Вплив температури попереднього прожарювання гранул БТ на ступінь вимивання Натрію (1) та Калію (2) хлоридною кислотою

Ступінь вимивання металів розраховували за формулою [82; 85]:

$$\alpha(\beta) = \frac{W_0 - W_p}{W_0} \cdot 100\%, \quad (3.6)$$

де W_0 та W_p – масові частки металу в твердій фазі БТ і розчині кислоти відповідно.

Як видно з одержаних даних (рис. 3.7–3.9) та результатів спектрального аналізу БТ (додаток Б), температура попереднього прожарювання по різному впливає на ступінь вимивання основних компонентів БТ, однак для всіх компонентів спостерігається однакова тенденція – у зразків туфу, прожарених при температурах вище 400 °C, ступінь декатіонування зменшується. У найбільшій мірі вона характерна для Магнію й становить 48 %. Отже, вплив температури попереднього прожарювання на ступінь декатіонування БТ розчинами HCl посилюється в ряду:



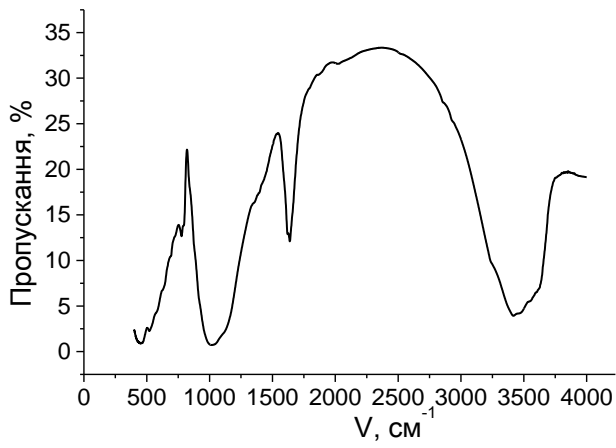
Відомо [12], що в процесі термічної обробки відбувається ступінчасте видалення води з природних мінералів. При цьому, за температури 105 °C виділяється гігроскопічна вода, за 180 °C – кристалізаційна, а при температурах вище 350 °C – цеолітна вода. Крім цього, термічна обробка призводить до зміни структурних параметрів

цеолітів. Так, прожарювання цеоліту Холінського родовища при температурі 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 % [122]. Як наслідок таких структурних змін адсорбційна активність цеолітів може зростати або зменшуватися. Автори [284], досліджуючи вплив термічної обробки на адсорбційні властивості морденіту, встановили, що з підвищенням температури попереднього прожарювання адсорбційна ємність морденіту 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 адсорбенту.

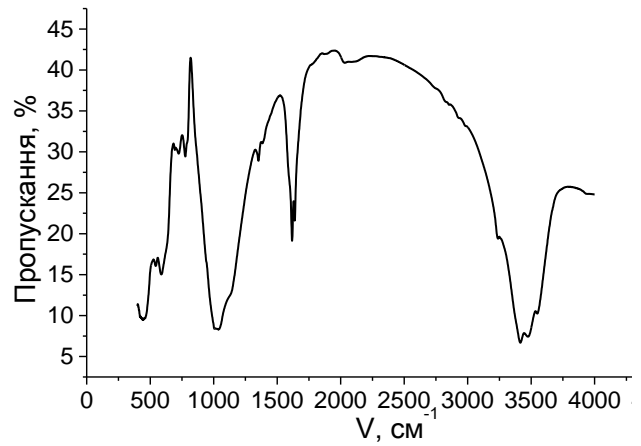
3.1.6. ІЧ-спектральний аналіз термічно модифікованих зразків базальтового туфу

Характеристика ІЧ-спектрів БТ є дуже важливим етапом при дослідженні їх структури, особливо це стосується гідроксильних груп, що знаходяться як в структурі, так і на поверхні мінералу. Гідроксильні групи відповідальні за активність (адсорбційну та каталітичну) ПМС і базальтових туфів зокрема, тому визначення і встановлення їх природи є предметом дослідження багатьох науковців [2; 20; 22; 23; 39; 51; 197].

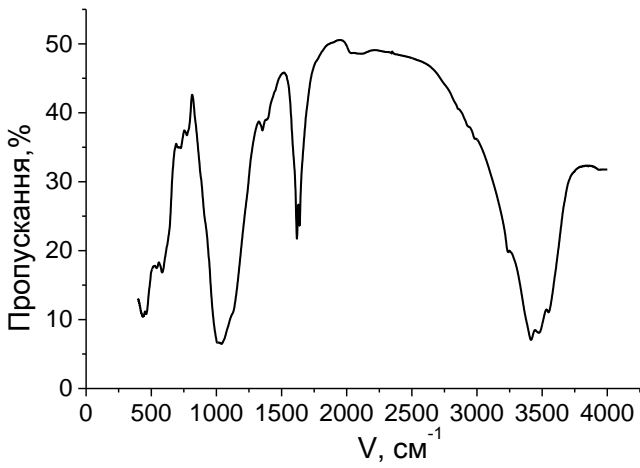
На ІЧ-спектрах поглинання зразків термічно модифікованого БТ (рис. 3.10, табл. 3.5) присутні смуги валентних коливань –ОН зв'язків з центром приблизно 3500 см^{-1} . Збільшення температури активації викликає незначне ускладнення форми смуги та збільшення інтенсивності коливань. При збільшенні температури модифікування відбувається зміщення смуги поглинання в область вищих частот (від 3507 см^{-1} для природної форми до 3564 для БТ, модифікованого при 1000 °С). Для термічно модифікованого БТ при 1000 °С смуга валентних коливань –ОН груп характеризується найбільшою інтенсивністю, що свідчить про присутність найбільшої кількості хімічно зв'язаної вологи.



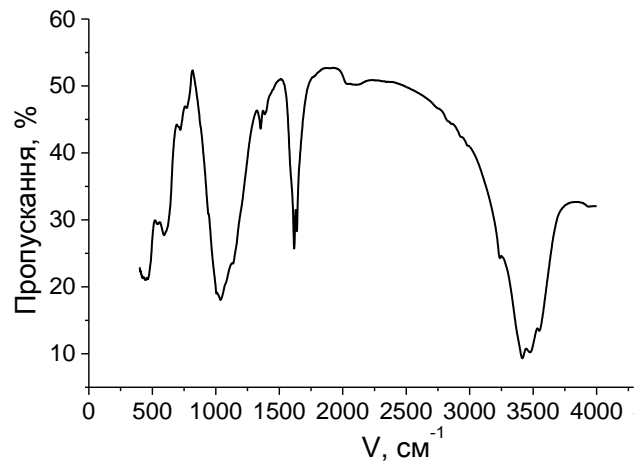
А



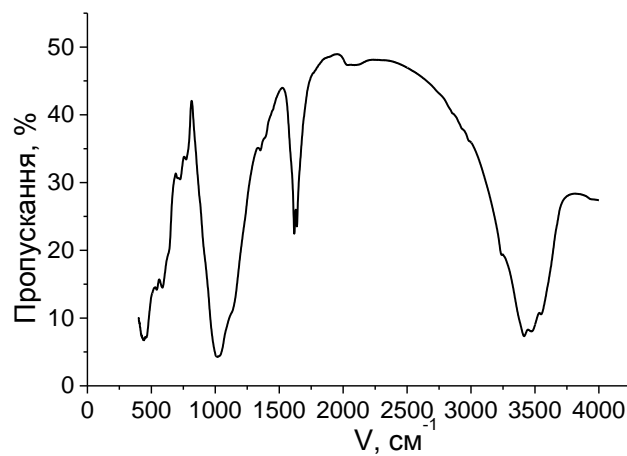
Б



В



Г



Д

Рис 3.10. ІЧ-спектри термічно модифікованих зразків БТ:

А – природна форма БТ; Б–Д – базальтові туфи, модифіковані при температурі 250, 500, 750, 1000 °С відповідно

Таблиця 3.5

Хвильові числа (см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах природних і термічно 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 (250 °С)	3541 пл. 3472 пл. 3403 сер. 3241 сл.	1614 с. 1591 с. 1364 пл. 1341 с.	1020 сер.ш. 998 сл	2028 с.ш.; 773 с.; 716 сер.; 682 сл.; 568 сер.; 534 сл.; 432 сл.
БТ (500 °С)	3543 пл. 3472 пл. 3403 сер. 3241 сл.	1616 с. 1592 с. 1375 пл. 1341 сер.	1020 сер.ш. 998 сл	2028 с.ш.; 761 с.; 716 сер.; 568 сер.; 523 сл.; 455 пл.; 429 сл.
БТ (750 °С)	3562 пл. 3482 сер. 3388 сер. 3226 сл.	1625 с. 1602 с. 1375 сер. 1340 сер.	1020 сер. 988 сл.	2028 с.ш.; 772 пл.; 715 сер.; 590 сер.; 545 сл.; 465 сл.; 443 сл.; 420 сл.
БТ (1000 °С)	3564 пл. 3484 сер. 3414 сер. 3242 сл.	1626 с. 1604 с. 1341 сл.	1001 сер.ш.	2028 с.ш.; 761 пл.; 727 сер.; 568 сер.; 548 сл.; 454 сл.; 432 сл.

ІЧ-спектроскопія в області частот коливання алюмокремнієвого каркасу $600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ є чутливим методом дослідження структурних характеристик кристалічних ґраток різних типів цеолітів. Цей метод є ефективним для розуміння змін структури мінералу в процесі його термічного активування [2]. Положення і форма смуги при 1020 см^{-1} (внутрішні валентні коливання тетраедрів SiO_4 і AlO_4 або містків Si-O-Si , Al-O-Al) залежать від ряду чинників. Так, при термічній обробці зразків П-БТ не зазнає зсуву в область більших значень хвильових чисел, що дозволяє висловити припущення про стабільну кількість атомів алюмінію в структурі цеолітного каркасу БТ, тобто деалюмінівання туфу не

проходить [117; 285; 286; 287]. Проте при підвищенні температури модифікування до 1000 °С смуга при 1020 см⁻¹ зникає. Цей факт, очевидно, вказує на спікання поверхні мінералу.

Смуга приблизно при 460–490 см⁻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 при 773–534 см⁻¹, котрі спостерігається також у спектрах зразків клиноптилолітів, проте єдиної думки щодо її інтерпретації немає.

На спектрах усіх зразків БТ присутня смуга деформаційних коливань –ОН груп молекул води (1590–1640 см⁻¹), яка відповідає координаційно зв'язаній з катіонами кристалічної ґратки сорбованої вологи [288]. Із збільшенням температури модифікації зразків пік деформаційних коливань зміщується в область вищих частот (рис. 3.10, табл. 3.5), а інтенсивність смуги падає. Для БТ, модифікованого при 1000 °С відмічається найбільш інтенсивна втрата маси лігандної води. Тобто, на основі отриманих даних можна стверджувати, що у результаті термообробки практично повністю втрачається вся маса кристалізаційної та гігроскопічної води, а у зразках після термообробки присутні тільки структурні –ОН групи та продукти їх дегідроксилювання.

3.2. Вплив хімічної обробки на склад та структуру базальтового туфу

Аналіз сучасних тенденцій [5–7; 16; 21; 45; 50; 52; 54; 57–60] в 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 [52]. Під впливом хімічної модифікації мінеральними кислотами покращення сорбційних

характеристик відбувається за рахунок катіонообмінного необоротного процесу [2; 12].

Аналіз розчинів кислот, які використовували для хімічного модифікування БТ проводили методами гравіметрії (визначення макрокомпонентів), полуменевої фотометрії (визначення біогенних елементів) та атомно-абсорбційної спектроскопії (визначення мікроелементів) [262; 275; 271].

Для дослідження фізико-механічних властивостей гранул БТ використовували відомі методи [270; 272]. Питому поверхню зразків БТ визначали методом теплової десорбції азоту [289].

3.2.1. Вплив природи кислоти на процес хімічного модифікування базальтового туфу

Кислотне модифікування БТ проводили при температурі кипіння, упродовж 3 год при співвідношенні тверда фаза – розчин 1 : 1,5 згідно рекомендацій [45].

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. Залишок промивали кілька разів дистильованою водою методом декантації до негативної реакції на аніони.

Аналогічно проводили кислотне модифікування гранул БТ (табл. 3.6).

На основі результатів відображених в таблиці 3.6 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: $\text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$;
- кількість переведеного у розчин Магнію зменшується у ряду: $\text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$;
- сумарна кількість Алюмінію та Феруму у вигляді Me_2O_3 , яка переходить у розчин в результаті кислотних обробок зменшується у ряду: $\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$.

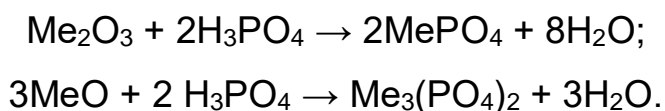
Таблиця 3.6

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

Кислотна обробка	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 , %
HNO_3	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
H_2SO_4	0,0745	15,09	0,0220	0,49	2,4680	7,16

Узагальнення результатів хімічного аналізу (табл. 3.6) та зроблених вище висновків дозволяє нам виділити нітратну й хлоридну кислоти як найбільш активні по відношенню до БТ, фосфатну кислоту – як кислоту середньої активності та сульфатну кислоту як таку, що характеризується найнижчою активністю щодо вимивання досліджуваних елементів з твердої фази БТ. Нижча активність фосфатної кислоти, в порівнянні з хлоридною та нітратною стає зрозумілою, якщо врахувати той факт, що фосфати алюмінію, феруму, магнію та кальцію є важкорозчинними сполуками. Добутки розчинності цих важкорозчинних сполук дорівнюють: $5,75 \cdot 10^{-19}$; $1,3 \cdot 10^{-29}$; $1,0 \cdot 10^{-13}$; $2,0 \cdot 10^{-29}$ відповідно [290].

Отже, при обробці 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 [291], досліджуючи вплив термічної обробки фосфатів кальцію та магнію, виявили специфічну сорбцію іонів Pb^{2+} 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 [6] показали, що кислотна обробка БТ є специфічною, її ефективність залежить від типу кислоти. У випадку хлоридної та нітратної кислот в процесі обробки відбувається вимивання оксидних фаз з поверхні БТ, внаслідок чого зростає дефектність поверхні. Аналогічний висновок зроблений в роботі [55]. Досліджуючи вплив кислотної обробки на хімічний склад та адсорбційні параметри бентоніту та каоліну автор [55] встановив, що з підвищенням концентрації нітратної кислоти в розчині, зростає питома поверхня досліджуваних сорбентів, а також поверхнева концентрація активних центрів.

При обробці 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. 3.7).

У зразків, які пройшли кислотну обробку спостерігається тенденція до підвищення вмісту SiO_2 (табл. 3.7). При цьому максимальне підвищення характерне для зразків БТ, активованих в розчині HNO_3 , і дорівнює 105 %. У випадку хімічної обробки зразків в розчині H_3PO_4 це підвищення мінімальне – 102 %, порівняно з природною формою БТ.

Результати хімічного аналізу зразків БТ після кислотних обробок

Умови кислотної обробки	Вміст, (мас. %)			
	$\Sigma \text{Me}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	SiO ₂
2н HCl, t = 98 °C, x = 3 год	20,03	0,03	4,92	71,83
2н H ₃ PO ₄ , t = 98 °C, x = 3 год	21,32	0,39	4,97	70,15
2н HNO ₃ , t = 98 °C, x = 3 год	19,94	0,04	4,94	71,08
2н H ₂ SO ₄ , t = 98 °C, x = 3 год	19,68	0,15	4,97	72,05

Відомо [8; 11; 35; 114], що обмінна ємність є важливою фізико-хімічною характеристикою природних мінеральних сорбентів. Інформація про ОЄ дозволяє вирішувати наукові питання як теоретичного, так і прикладного плану. Так, наприклад, у роботах [11; 35] було показано, що сорбційна обмінна ємність ПМС зумовлена наявністю на їх поверхні адсорбційних центрів кислого та основного характерів. До кислих адсорбційних центрів, насамперед, відносять групи $\equiv\text{SiO}-\text{OH}$, концентрацію яких визначають при титруванні лугом. Типовими адсорбційними центрами основного характеру є групи $=\text{Al}-\text{OH}$ та $=\text{Fe}-\text{OH}$, які визначають при титруванні кислотою. Приймаючи до уваги хімічний склад досліджуваного БТ (табл. 3.1, додаток А), можна говорити, що цей туф буде містити як кислі, так і основні активні центри.

У плані вирішення прикладних завдань обмінна ємність є вихідним параметром для розрахунку та створення технологічних схем адсорбційної очистки. Не дивлячись на те, що обмінна ємність ПМС не перевищує 1,5–2,0 мг-екв/г їх застосування є доцільним та виправданим з погляду доступності та дешевизни.

Результати які відображають вплив кислотної обробки на статичну обмінну ємність представлені на рис. 3.11.

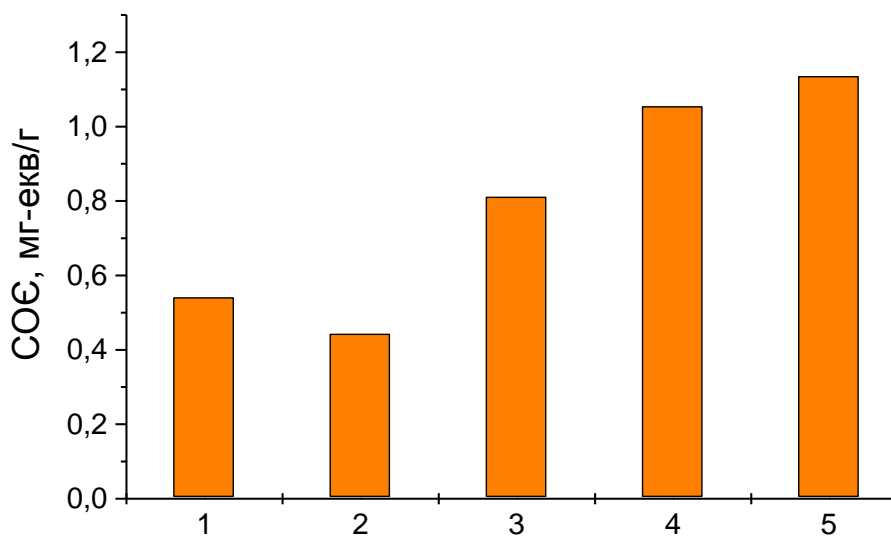


Рис. 3.11. Вплив кислотної обробки на СОЄ базальтового туфу по відношенню до йонів OH^- :

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

Як видно із рис. 3.11 сорбційна обмінна ємність БТ залежить від способу кислотної обробки. Встановлено, що кислотна обробка призводить до підвищення СОЄ, виключенням є обробка в розчині нітратної кислоти. При цьому максимальне збільшення СОЄ на 210 % характерне для зразків, які пройшли кислотну обробку в хлоридній кислоті. Обробка БТ у розчині сульфатної кислоти підвищує статичну обмінну ємність на 195 % і обробка в розчині фосфатної – на 150%.

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

3.2.2. Вплив кислотного модифікування на фазовий склад базальтового туфу

Аналіз дифрактограм зразків БТ (рис. 3.12), які піддавалися кислотному модифікуванню, показує, що природа кислоти впливає на якісні та кількісні характеристики дифрактограм [162; 263; 264].

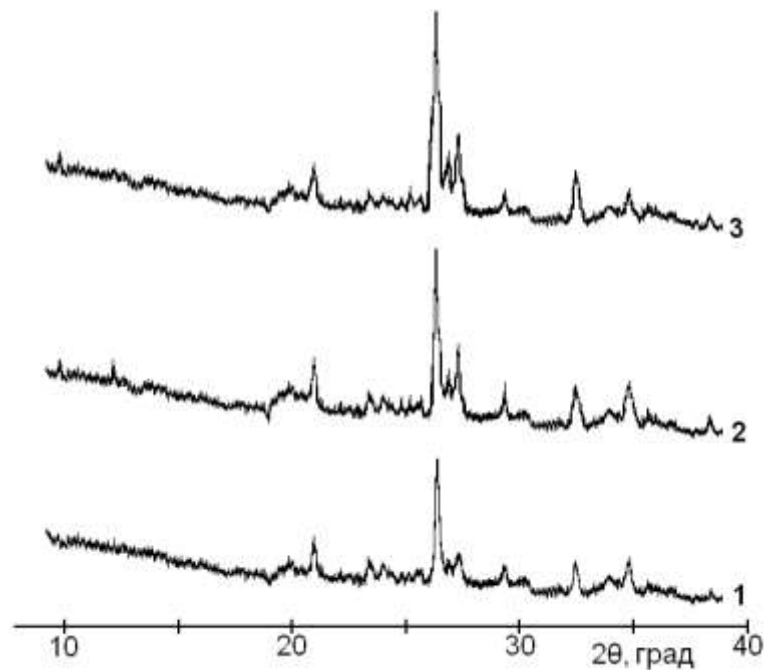


Рис. 3.12. Дифрактограми зразків БТ:

1 – природна форма; 2–3 – базальтовий туф, модифікований HCl та H₂SO₄ відповідно

Так, серед піків, які в результаті кислотної обробки змінюють свою інтенсивність, можна виділити кілька груп (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

Вплив кислотних обробок БТ на інтенсивність дифракційних максимумів

Кут	Інтенсивність, %		
	Необроблений зразок (105 °С)	Обробка в H ₂ SO 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 $17^{\circ}00'$ до $27^{\circ}32'$. 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 $35^{\circ}32'$ та $90^{\circ}54'$. Як і в попередньому випадку, обробка у розчині H_2SO_4 призводить до більш помітних змін, ніж обробка в 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. 3.8).

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 та у 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 базальтового туфу в кислотах з переходом продуктів розчинення в об'єм маточного розчину. Варто зазначити, що результати наших досліджень близькі до результатів, одержаних у роботі

Т.О. Кіосе [60].

Зроблені висновки узгоджуються з результатами хімічного декатіонування БТ хлоридною кислотою (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

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

С _{НСІ} моль/дм ³	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

Наведені в таблиці 3.9 результати були отримані на основі хімічного аналізу фільтратів і промивних вод, які утворюються після кислотного модифікування БТ. Ступінь декатіонування обчислювали за формулою:

$$B = (1 - C_p/C_0) \cdot 100 \%, \quad (3.7)$$

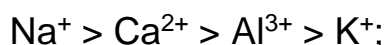
де: B – ступінь декатіонування;

C_p – концентрація металу в розчині;

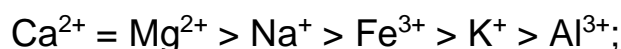
C₀ – концентрація металу у твердій фазі БТ.

Аналіз отриманих даних показує, що за рівних умов експерименту, підвищення концентрації хлоридної кислоти активує процес хімічного декатіонування туфу. Аналогічні результати були отримані рядом авторів [8; 123; 292], які досліджували процеси кислотної обробки природних мінеральних сорбентів. Узагальнення результатів цих робіт дозволяє подати ряди кислотного декатіонування (обробка HCl) деяких природних мінеральних сорбентів:

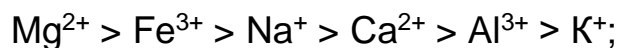
– КЛ (родовище „Крайниківське”, Закарпатська область):



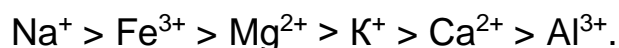
– цеолітизований туф (родовище „Лютог”, о. Сахалін, Російська Федерація):



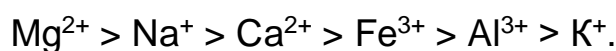
– КЛ (родовище „Бадхиз”, Туркменія):



– КЛ (родовище „Липча”, Закарпатська обл.):



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

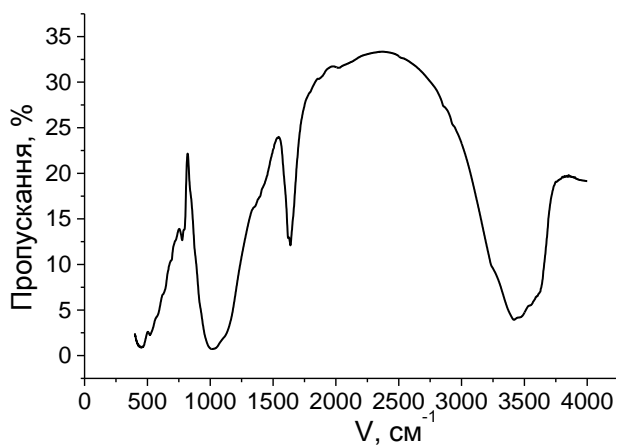


Отриманий нами ряд, практично, співпадає з рядами кислотного декатіонування клиноптитлолітів Закарпаття й Туркменії, незважаючи на різницю хімічного складу БТ та клиноптитлолітів.

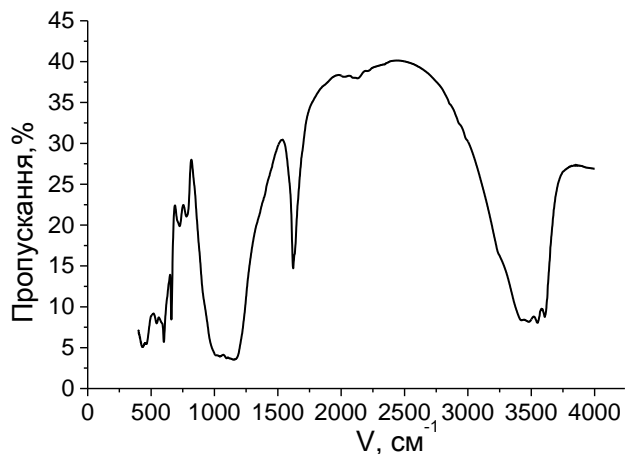
3.2.3. ІЧ-спектральний і термографічний аналіз хімічно модифікованих зразків базальтового туфу

Як ми вже зазначали у нашій роботі, характеристика ІЧ-спектрів БТ є дуже важливим етапом при дослідженні їх структури і є предметом дослідження багатьох науковців [2; 20; 23; 39; 51; 197; 285].

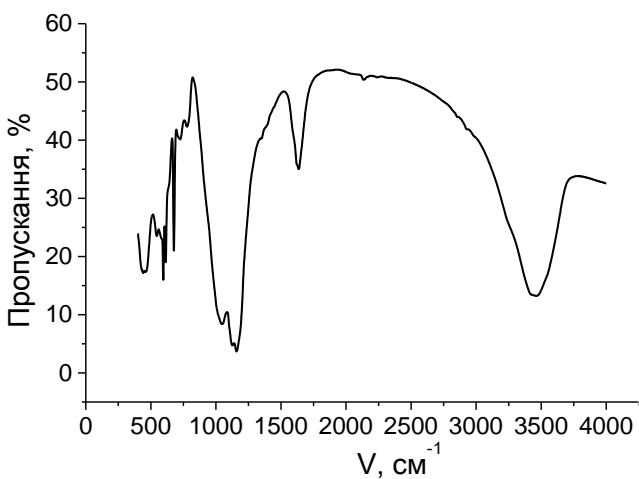
Характеризуючи ІЧ-спектри (рис. 3.13, табл. 3.10) хімічно модифікованих зразків БТ, варто зазначити, що сильна смуга при 1020 см^{-1} відноситься до внутрішніх асиметричних валентних коливань основних структурних одиниць тетраедрів SiO_4 і AlO_4 або містків Si-O-Si і Si-O-Al . Ця смуга дуже широка і 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 [293]. 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 [58]. У випадку модифікації хлоридною кислотою це плече зникає.



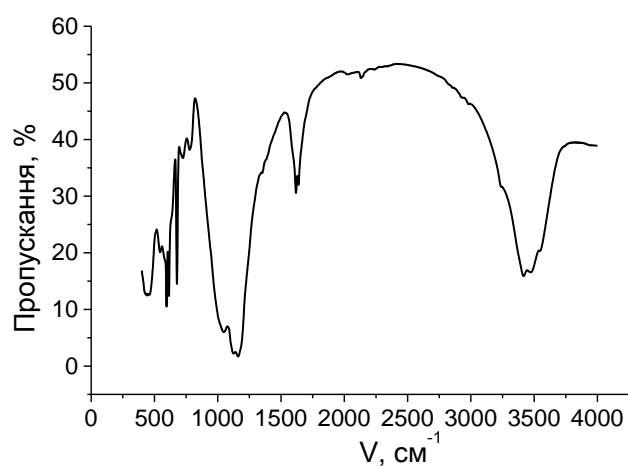
А



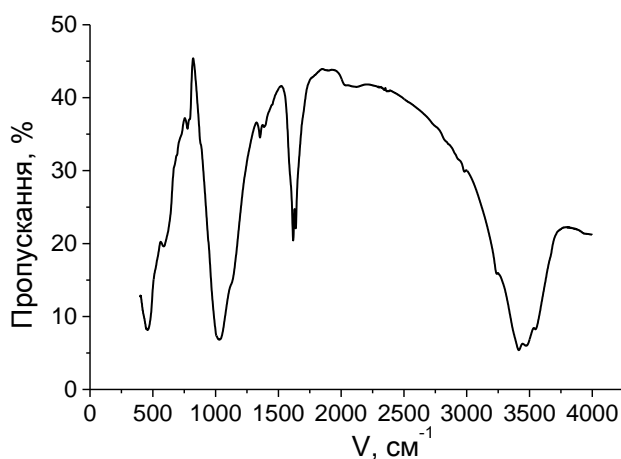
Б



В



Г



Д

Рис. 3.13. ІЧ-спектри хімічно модифікованих зразків БТ:
 А – природна форма БТ; Б–Д – базальтові туфи, модифіковані HNO_3 ,
 H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl відповідно

Таблиця 3.10

Хвильові числа (см^{-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 см^{-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 ($1024\text{--}1029 \text{ см}^{-1}$), що дозволяє висловити припущення про зменшення числа атомів алюмінію в структурі цеолітного каркасу БТ, тобто проходить так зване кислотне деалюмінівання [117; 287; 292]. Найінтенсивніше вимивання

атомів алюмінію проходить на зразках модифікованих хлоридною та сульфатною кислотами ($1028\text{--}1029\text{ см}^{-1}$). При цьому спектри кислотно модифікованих зразків демонструють значні зміни: з'являються дуже інтенсивні смуги, одна зі смуг при $1087\text{--}1114\text{ см}^{-1}$ може бути обумовлена наявністю аморфного кремнезему [294]. У зразку природного БТ плече зумовлене внутрішніми асиметричними коливаннями основних структурних одиниць, проявляється при 1045 см^{-1} . Високочастотне зміщення цієї смуги відбувається у результаті модифікування нітратною (1087 см^{-1}) та хлоридною (1090 см^{-1}) кислотами. Для взірців, модифікованих фосфатною та хлоридною кислотами ця смуга проявляється при 1114 см^{-1} . Це пояснюється розривом зв'язків Si-O-Al і в результаті зсувом смуги поглинання асиметричних валентних внутрішньо-тетраедних коливань [285].

Для клиноптилоліту в області $650\text{--}715\text{ см}^{-1}$ виявляються слабкі смуги коливань так званих кільцеподібних структур (4- і 5-тичленних) [295]. Слабка смуга так званих кільцеподібних структур (4- та 5-тичленних) коливань, що виявляється при $659\text{--}682\text{ см}^{-1}$ характерна для зразків, модифікованих сульфатною та фосфатною кислотами. Смуга приблизно при $460\text{--}490\text{ см}^{-1}$, 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 $726\text{--}795\text{ см}^{-1}$, котрі спостерігається також у спектрах зразків клиноптилолітів, проте єдиної думки щодо її інтерпретації немає. Так, автори [287; 293] відносять цю смугу до зовнішніх симетричних валентних коливань T-O цеоліту, а в роботі [295] появу дублетної смуги приписують наявністю у структурі клиноптилоліту окремої фази $\alpha\text{-SiO}_2$, яка, згідно з даними рентгенофазового аналізу, присутня у складі базальтового туфу [58; 60].

Середньої інтенсивності смуга деформаційних коливань молекул

води лежить в області $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$. Зміну вигляду та інтенсивності смуг у цій області можна пояснити збільшенням кількості координаційно-зв'язаної води в цих зразках внаслідок переведення їх у H^+ -форму внаслідок декатіонування. Це свідчить про збільшення кількості лігандної води у зразках та зростання адсорбційної здатності внаслідок активації. Для зразків модифікованих H_2SO_4 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 ізольованих гідроксильних груп на поверхні взірців. Ці смуги для хімічно активованих взірців характеризуються більшою інтенсивністю і зміщені в область вищих частот. Зсув смуги свідчить про процес декатіонування та видалення натрію з каркасу і дозволяє пов'язати послаблення цієї смуги з істотним зменшенням кількості координацій катіон-каркас [18; 51; 296].

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. 3.10), 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 $3417\text{--}3499\text{ см}^{-1}$, обумовлене аморфізацією базальтового туфу. Збільшення інтенсивності смуги можна також пояснити зменшенням кількості обмінних катіонів, переведенням БТ у H^+ -форму. У випадку зразків модифікованих H_3PO_4 смуга зазнає високочастотного зрушення на 45 см^{-1} . Спектри зразків істотно відрізняються в області частот $3523\text{--}3628\text{ см}^{-1}$, що характеризує наявність і відносну силу бренстедівських кислотних центрів $\text{Si}(\text{OH})\text{-Al}$. У спектрі зразка природного БТ не виявлено поглинання в зазначеній галузі, що свідчить про дуже слабку кислотність -OH групи (низький коефіцієнт екстинкції). Частота коливань -OH групи

для кислотно модифікованих зразків залежить від кислотної сили і зменшується зі збільшенням сили кислоти) [297].

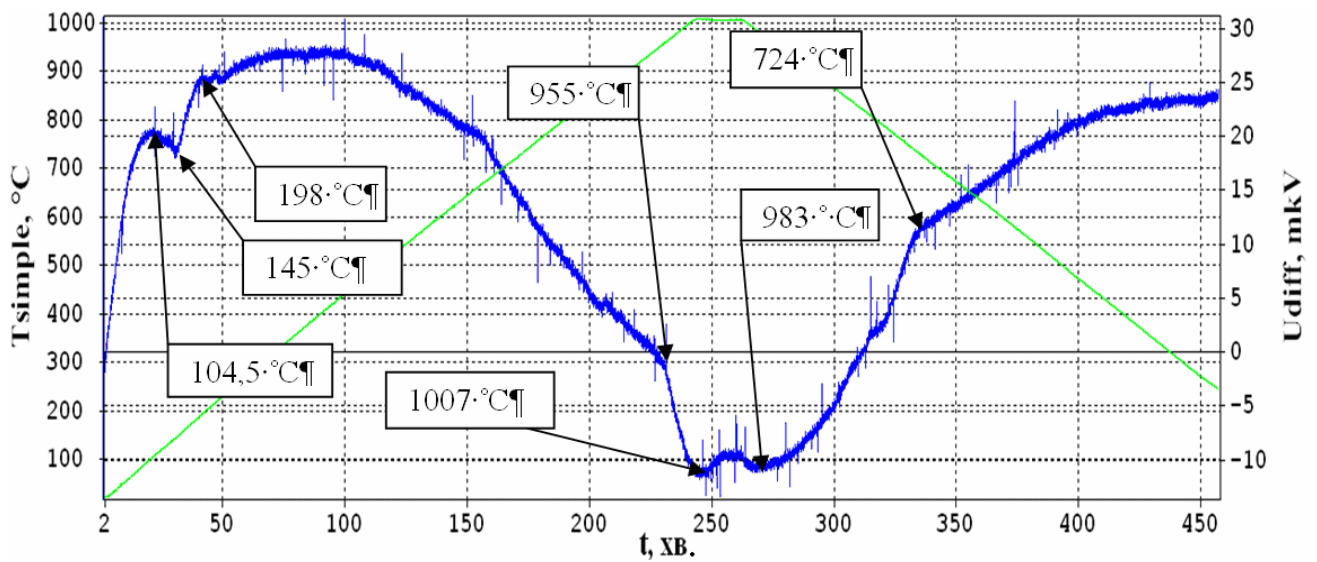
Результати ІЧ-спектрального аналізу хімічно модифікованих зразків БТ дають нам підставу стверджувати, що модифікація природного БТ кислотами перетворюватиме природний мінерал в хороший сорбент, придатний для використання у різних галузях.

У літературі практично відсутні дані про дегідратацію базальтового туфу й вплив хімічного модифікування на цей процес, дослідженням хімічно модифікованих зразків БТ займалась [60]. На рис. 3.14 представлені термограми зразків природного і хімічно 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. 3.11). Втрата маси на першій стадії термолізу пов'язана з виділенням „вільної” фізично адсорбованої води. Нами встановлено, що у випадку хімічного модифікування зразків БТ значення ТМ збільшується, однак певної закономірності ми не виявили.

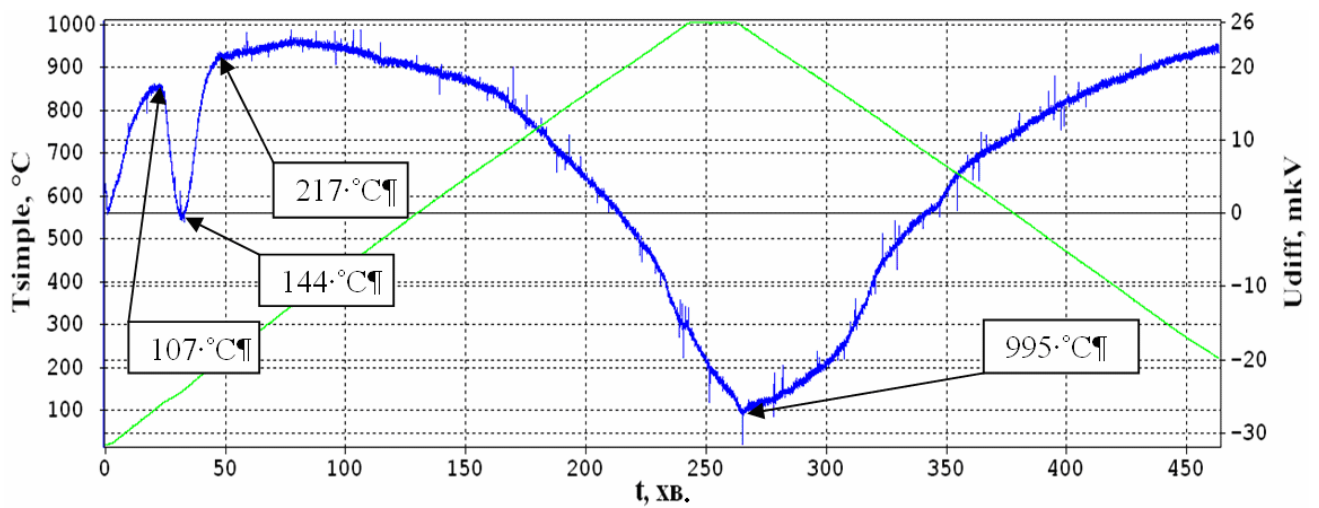
Таблиця 3.11

Результати термогравіметричного аналізу зразків природного і хімічно модифікованого БТ

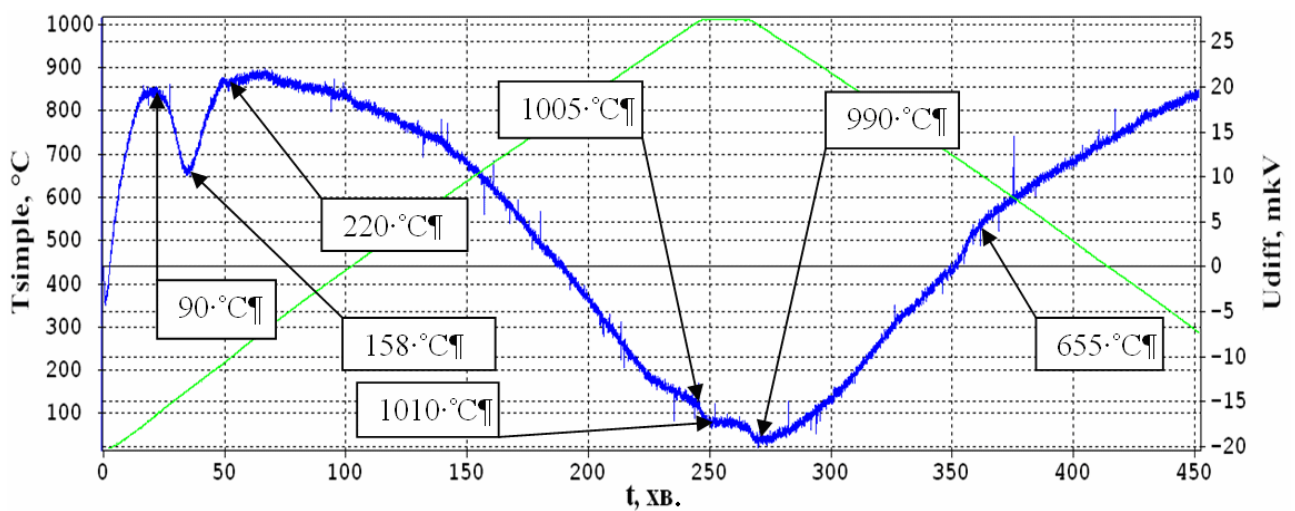
Зразок	Основний ефект			Абсолютна втрата маси, %		
	Тип	T ₀	T _M	при T _M	в інтервалі 25–158 °С	в інтервалі 25–500 °С
ПБТ	Ендо	104	145	1,5	1,9	3,9
БТ+H ₂ SO ₄	Ендо	107	144	3,3	1,9	5,2
БТ+HNO ₃	Ендо	90	158	1,2	1,7	2,9
БТ+NaOH	Ендо	84	154	0,8	1,2	2,4
БТ+H ₃ PO ₄	Ендо	88	157	2,2	2,6	4,8
БТ+HCl	Ендо	98	154	4,9	1,3	6,2



А



Б



В

Рис. 3.14. Термограми хімічно модифікованих зразків базальтових туфів
 А – природна форма БТ, Б – БТ, модифікований H_2SO_4 ,
 В – БТ, модифікований HNO_3 .

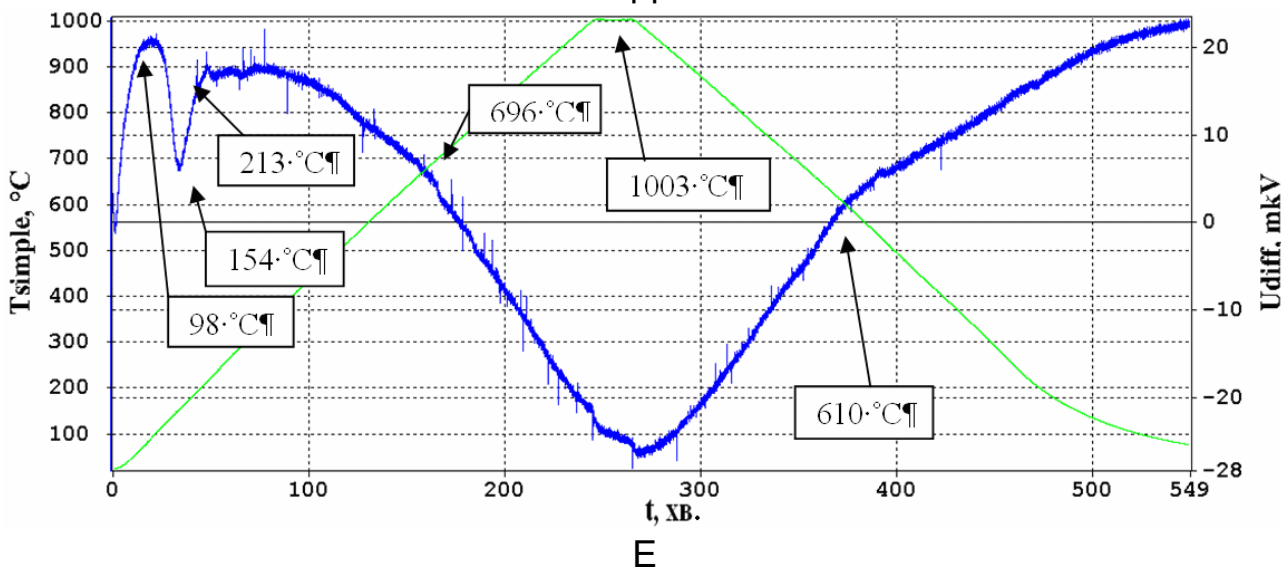
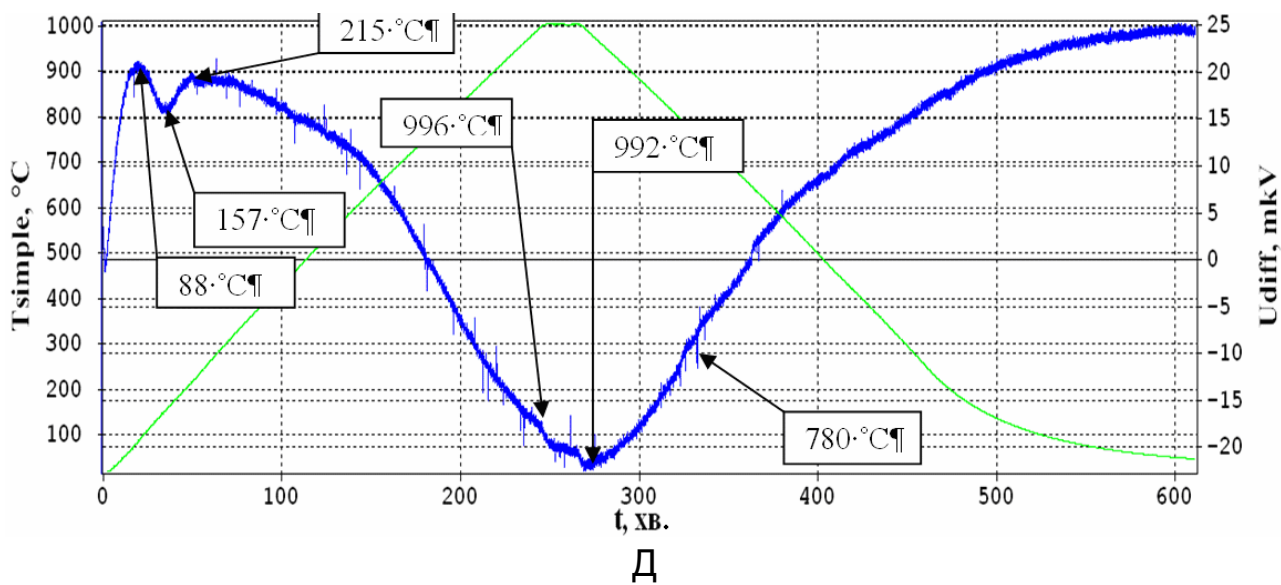
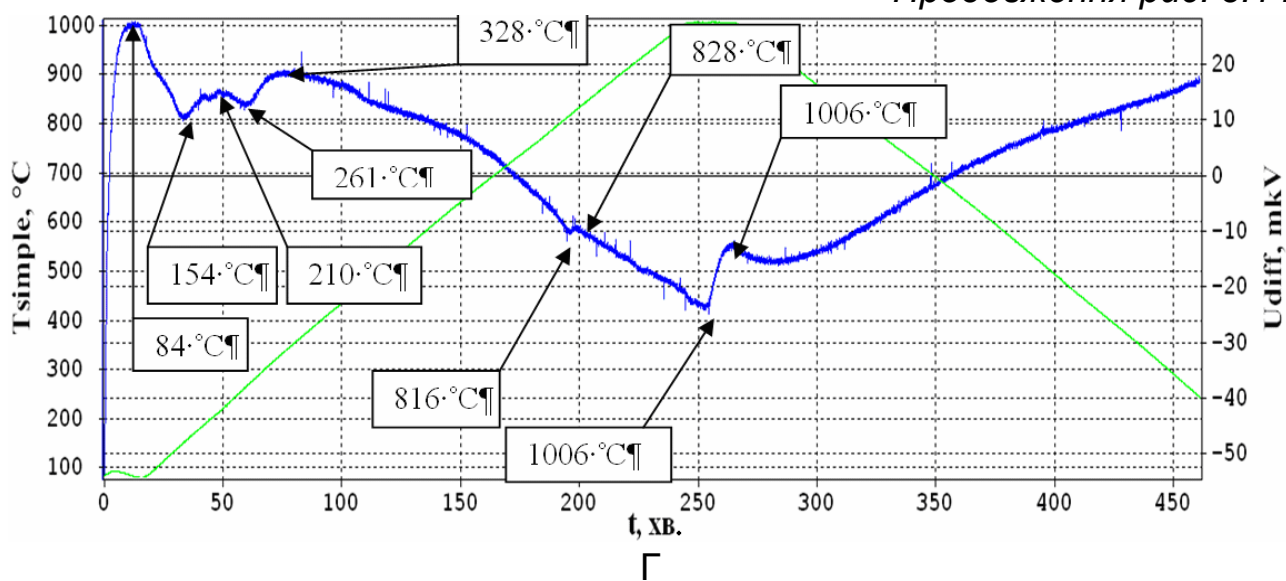


Рис. 3.14. Термограми хімічно модифікованих зразків базальтових туфів
 Г – БТ, модифікований NaOH, Д – БТ, модифікований H₃PO₄,
 Е – БТ, модифікований HCl.

Друга стадія термолізу протікає у температурному інтервалі 200–500°C. Їй відповідає виділення „структурованої” води, котра координаційно і хімічно зв’язана з кристалічною ґраткою мінералу і утворює аквакомплекси з відповідними катіонами натрію, калію та кальцію [298]. При хімічному модифікуванні природного БТ, як і цеолітів, та перетворенні їх у H^+ – форму відбувається енергетична гомогенізація їх кристалічної ґратки, що зумовлює зміщення основного ендотермічного ефекту кривої термограми в область вищих температур [23; 60].

В області температур 400–550 °C на кривих термограм зразків природного і хімічно модифікованого БТ спостерігається поява неглибокого ендотермічного ефекту, який відповідає початку процесу дегідроксилування поверхні за рахунок відщеплення –ОН груп [60]. Йому відповідає незначна втрата маси на кривих ТГ. На кривих термограм хімічно 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 [18; 51; 58; 60; 299].

У високотемпературній області 525–1000 °C спостерігається поява нечіткого ендотермічного ефекту, який відповідає сукупності кількох процесів: більш глибокого дегідроксилування поверхні, руйнуванню та аморфізації кристалічної структури БТ. У процесі активації зразків кислотами відбувається їх декатіонування тобто видалення обмінних катіонів натрію, калію і кальцію і 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 [46; 76; 299; 300]. За даними термолізу зразок природного БТ характеризується нижчою термічною стійкістю порівняно з хімічно активованим.

Отже, базальтові туфи родовища „Полицьке-2” є алюмосилікатами

з масовим співвідношенням $Si/Al = 4,7 \div 5,9$, котрі містять Fe у кількості 68÷74 г/кг, чим і зумовлений їх червоно-бурий колір. На поверхні природного БТ є позитивно ($\equiv Si^+$)_s та негативно ($\equiv SiO^-$)_s заряджені центри, що дозволяє розглядати базальтовий туф як поліфункціональний сорбент. Термічна обробка гранул БТ в інтервалі температур 105–400 °С призводить до зростання його питомої поверхні й пористості. Подальше підвищення температури обробки викликає зниження значень цих параметрів. Прожарювання гранул БТ в інтервалі температур 100–1000 °С супроводжується підвищенням їх механічної міцності на стискання та стирання.

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 обробка БТ є специфічною і залежить від типу кислоти. За ефективністю модифікування кислоти можна розташувати в ряд: $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4 > HNO_3$. Найкращими модифікаторами є розчини хлоридної та сульфатної кислот, оскільки в процесі обробки відбувається вимивання оксидних фаз, за рахунок чого зростає дефектність поверхні.

Обробка БТ у розчинах HCl і H₂SO₄ 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 H₂SO₄ та в HCl, вказує на те, що характер хімічних процесів, котрі викликають ці зміни, не залежить від природи кислоти.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ СПОСОБУ ОБРОБКИ НА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ ТА МАТЕРІАЛІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

4.1. Вплив попередньої термічної обробки на адсорбційні властивості базальтового туфу

4.1.1. Сорбція іонів фтору та амонію на термомодифікованих зразках базальтового туфу

Для вивчення впливу термічної обробки на сорбційні властивості БТ нами були проведені дослідження сорбції іонів фтору та амонію на гранулах БТ природної форми й термічно модифікованих гранулах, у динамічному та статичному режимах. Методика експериментів описана в роботах [301; 302]. У якості сорбційних середовищ використовували водні розчини NaF та NH₄Cl з концентрацією 0,02 моль/дм³. Концентрацію іонів F⁻ у розчинах до та після сорбції, визначали йонометрично [303], а концентрацію іонів NH₄⁺ – фотоколориметрично [304].

У табл. 4.1 відображені експериментальні результати дослідження сорбції фторид-іонів на зразках БТ, попередньо прожарених при різних температурах.

Таблиця 4.1

Вплив температури попереднього прожарювання гранул БТ на його динамічну сорбційну ємність по відношенню до фторид іонів (витрата розчину NaF 1см³/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. 4.2) показує, що динамічна сорбційна ємність БТ є функцією двох параметрів: температури прожарювання гранул і величини рН розчинів NaF. Попередня термічна обробка гранул туфу в інтервалі температур 105–500 °С підвищує їх сорбційну ємність. При цьому, вплив термічної обробки більш помітний у випадку сорбції фторид йонів з слабкокислих та нейтральних розчинів.

Таблиця 4.2

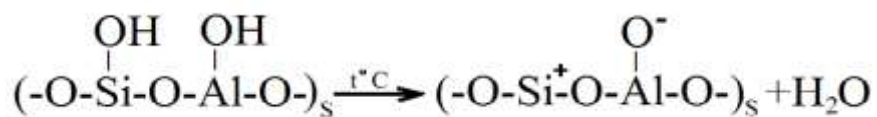
Кількісні характеристики сорбції йонів NH_4^+ на БТ у динамічному режимі

Температура прожарювання туфу, °С	105	250	500	750	1000
Ступінь сорбції, %	33,0	38,8	43,2	30,7	16,1
Динамічна сорбційна ємність, мг/г	13,1	15,4	16,8	12,2	6,4

З підвищенням рН розчину активуючий вплив термічної обробки на сорбційну активність БТ зменшується. Так, при підвищенні температури прожарювання гранул туфу від 105 °С до 500 °С, величина сорбції фторид йонів з нейтрального розчину (рН 7,0) зростає на 37 % тоді, як у лужному розчині (рН 10), аналогічна термообробка підвищує сорбційну ємність лише на 5 %.

Для зразків БТ, які прожарювали при температурах вище 500 °С, спостерігається тенденція до зниження сорбційної ємності незалежно від рН сорбційного середовища природних мінеральних сорбентів.

У роботі [305] встановлено, що термообробка природних алюмосилікатів в „м'яких” умовах (200–500 °С) активує їх сорбційні властивості. Активуючий вплив термічної обробки, за цих умов пов'язують з процесами поетапного виділення конституційної води та з підвищенням питомої поверхні. Наявність конституційної води, тобто поверхневих і структурних гідроксильних груп, є характерною ознакою для природних алюмосилікатів. Під дією температури гідроксильний шар руйнується за десорбційним механізмом [281], у результаті чого вивільняються „старі” та утворюються нові активні центри за схемою:



Термічна обробка природних мінеральних сорбентів викликає суттєві зміни як в природі адсорбційних центрів, так і в їх кількості. Згідно [279] гідроксильована поверхня природних алюмосилікатів містить 5–6 груп OH^- на 1 nm^2 . Прожарювання алюмосилікатів у інтервалі температур $105\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ знижує поверхневу концентрацію OH^- на 87 %. Цеолітна структура мінералів при цьому зазнає незворотних змін, що знаходить своє відображення у зниженні питомої поверхні та пористості.

Незалежно від умов попередньої термічної обробки гранул, їх сорбційна ємність зростає при підвищенні рН сорбційного середовища (табл. 4.1). Приймаючи до уваги те [283], що у водному середовищі поверхневі активні центри природних алюмосилікатів піддаються гідролізу та швидкість цих процесів зростає з підвищенням рН, відмічену вище сорбційну поведінку БТ можна пояснити так: при контакті термічно оброблених гранул з водним середовищем, у результаті гідролізу на поверхні БТ зростає концентрація структурних комплексів $=\text{Al}-\text{OH}$ та $=\text{Fe}-\text{OH}$, гідроксильні групи яких здатні замінюватися на фторид-аніони. Ці чинники зумовлюють підвищення сорбційної здатності БТ в лужних розчинах NaF . До аналогічного висновку приходять автори [306], які досліджували сорбцію фторид-йонів на термічно і хімічно модифікованих цеолітах Холінського і Шивиртуйського родовищ.

Вдосконалення наявних та розробка нових методів вилучення сполук амонію з побутових, промислових і сільськогосподарських стічних вод є однією з центральних проблем хімії та технології води. Достатня кількість наукових публікацій [1; 8; 9; 114; 301] засвідчує, що ефективними адсорбентами йонів NH_4^+ з водних середовищ є природні алюмосилікатні мінерали цеолітної групи – КЛ, морденіт, еріоніт та інші [1]. Враховуючи високий ступінь цеолітизації кристалічної структури БТ,

нами була проведена серія експериментів по дослідженню сорбції іонів NH_4^+ з модельних розчинів (рис. 4.1, табл. 4.2).

На рис. 4.1 відображена залежність $C(\text{NH}_4^+) = f(t)$, отримана в роботі [166], автори якої досліджували адсорбцію іонів NH_4^+ на цеоліті Сокирницького родовища. Умови експерименту ідентичні. Як видно з рис. 4.1, сорбція катіонів NH_4^+ цеолітом протікає активно в перші 20–30 хв. Далі процес помітно сповільнюється. Сорбційна рівновага в системі „цеоліт – NH_4^+ – H_2O ” встановлюється на 180 хв і відповідає залишковій концентрації NH_4^+ 0,38 мг/дм³.

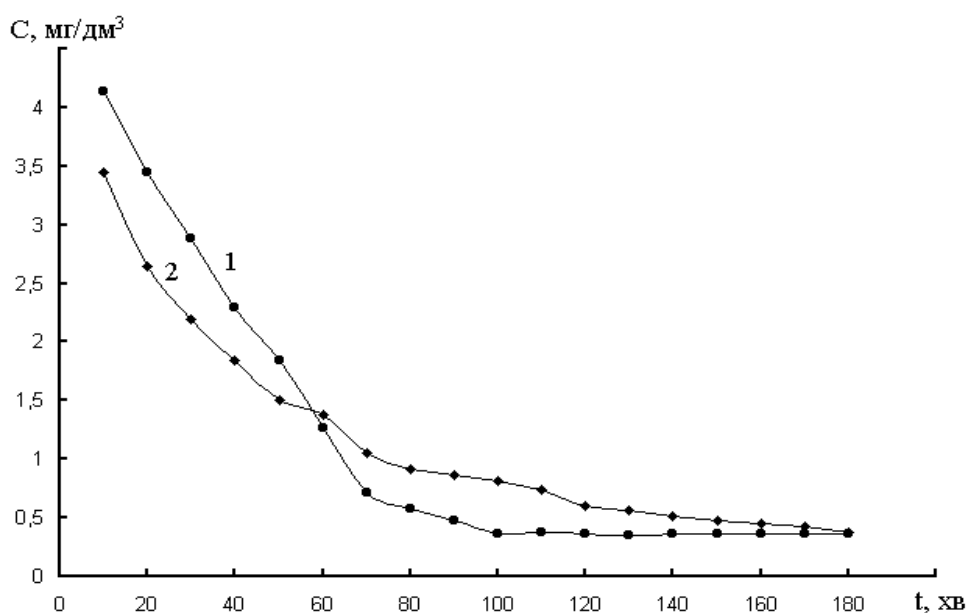


Рис. 4.1. Зміна концентрації іонів NH_4^+ з часом в процесі їх сорбції у статичному режимі. Сорбент: 1 – цеоліт; 2 – базальтовий туф

Сорбція іонів NH_4^+ на базальтовому туфі (природна форма) до шестидесятої хвилини експерименту протікає менш інтенсивно ніж на цеоліті. Однак, на відміну від цеоліту, рівновага в системі „БТ – NH_4^+ – H_2O ” досягається на 120-й хвилині експерименту та при нижчій залишковій концентрації іонів амонію (0,36 мг/дм³).

Отже, одержані результати свідчать про те, що сорбційна здатність БТ по відношенню до іонів NH_4^+ , співрозмірна з сорбційною здатністю цеоліту Сокирницького родовища.

У таблиці 4.2 наведені результати дослідження сорбції катіонів NH_4^+ з модельних розчинів на зразках БТ прожарених при різних температурах. Досліди проводили на адсорбційній колонці висотою 210 мм і діаметром 30 мм, у якій знаходилися гранули туфу масою 114 г. Швидкість фільтрації водного розчину NH_4Cl з початковою концентрацією $1,087 \text{ г/дм}^3$ (366 мг/дм^3 по NH_4^+) становила 5 м/г.

Аналіз одержаних даних (табл. 4.2) свідчить про те, що кількісні показники, які характеризують сорбційну здатність БТ по відношенню до йонів NH_4^+ залежать від температури попереднього прожарювання сорбента. Термічна обробка туфу в інтервалі температур $105\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ активує сорбцію катіонів NH_4^+ , що може бути пов'язане з зростанням питомої поверхні та пористості гранул. Подальше підвищення температури прожарювання призводить до зниження сорбційної активності БТ.

4.1.2. Сорбція йонів важких металів на термомодифікованих зразках базальтового туфу

Під час дослідження сорбції важких металів використовували порошкоподібні ($d = 80\text{--}120 \text{ мкм}$) зразки БТ термічно модифіковані в атмосфері повітря за температур $105, 250, 400, 500, 750, 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ упродовж 4 год. Питому поверхню термомодифікованих зразків вимірювали методом БЕТ за адсорбцією азоту [261; 262]. Сорбцію йонів Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} проводили в статичному режимі з водних розчинів їх нітратів ($C_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$) при співвідношенні фаз $T : P = 1 : 100$ і кімнатній температурі. Рівновага в системі сорбент–сорбат встановлювалася за $15\text{--}24$ год. Контроль за зміною концентрації досліджуваних йонів здійснювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Розрахункові дані для побудови ізотер сорбції ЙВМ (рис. 4.2) наведені у додатку В.

Проведені дослідження показали (рис. 4.2, табл. 4.3), що величина

сорбції залежить від природи катіона і є функцією температури попередньої термічної обробки БТ.

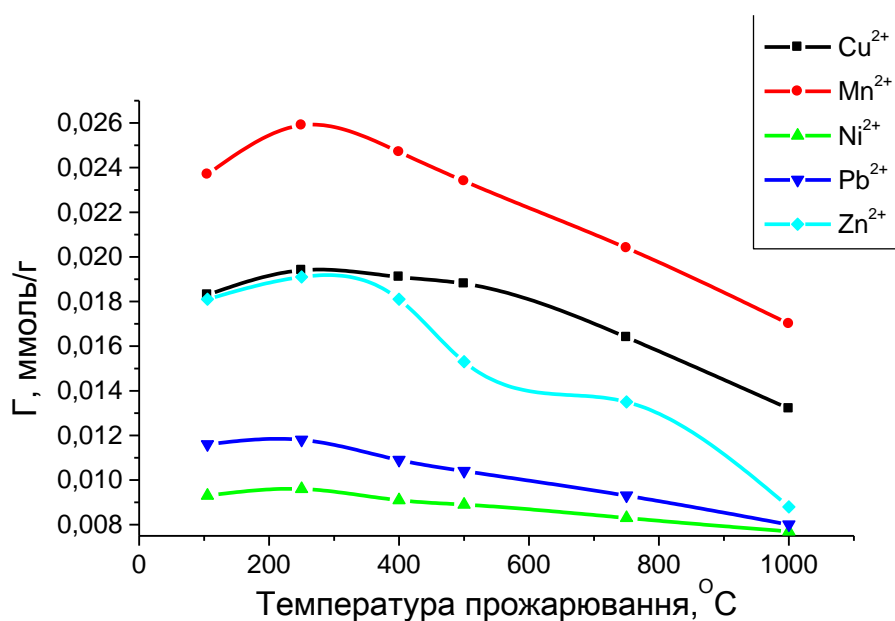


Рис. 4.2. Вплив температури прожарювання порошкоподібних зразків БТ на величину сорбції ЙВМ

Таблиця 4.3

Вплив температури попереднього прожарювання зразків базальтового туфу на величину сорбції йонів важких металів

Температура, °C	Величина сорбції, мкмоль/г				
	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
105	18,8	23,7	9,3	11,6	18,1
150	19,2	25,9	9,6	11,7	19,1
500	19,0	24,7	8,9	10,4	15,3
750	16,4	20,4	8,3	9,3	13,5
1000	13,2	17,0	7,7	8,0	8,8

Як видно з таблиці 4.3 величина сорбції досліджуваних йонів, для термомодифікованих зразків БТ, зростає в ряду: Ni²⁺ < Pb²⁺ < Zn²⁺ < Cu²⁺ < Mn²⁺. При цьому термообробка БТ в інтервалі температур 200–350 °C підвищує величину сорбції, а прожарювання зразків до вищих температур призводять до її зменшення. Співставлення

визначених величин сорбції з питомою поверхнею досліджуваних зразків (табл. 4.4) виявляє симбатну кореляцію між цими показниками, що є характерним для дисперсних сорбентів.

Таблиця 4.4

Питома поверхня термомодифікованих зразків БТ

Температура, °С	105	250	500	750	1000
Питома поверхня, мг/г	7,25	7,81	7,65	4,54	1,82

Крім цього варто відмітити, що досліджуючи сорбційні властивості вулканічних туфів Сибіру, автори [307] виявили подібну закономірність у зміні величини сорбції йонів. Так, на туфах Західно-Пегаського родовища, величина сорбції зростає в ряду $Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Na^{+} < Mn^{2+}$. Отже, незалежно від місця знаходження родовищ БТ характеризуються активними поверхневими центрами однакової природи. Згідно [308] на природних алюмосилікатах такими центрами є групи $\equiv Si-OH$ та $\equiv Al-OH$. При термічній обробці ці групи зазнають дисоціації, причому механізм дисоціації залежить від температури прожарювання алюмосилікату. Методами ІЧ-спектроскопії було встановлено, що за температур 100–400 °С дисоціація протікає з відщепленням йонів H^{+} та утворенням на поверхні негативно заряджених центрів ($\equiv S-O^{-}$ та $=Al-O^{-}$), або супроводжуються відщепленням груп OH^{-} , у результаті чого на поверхні алюмосилікатів формуються позитивно заряджені центри ($\equiv Si^{+}$ та $=Al^{+}$).

На можливість перебігу таких процесів, у випадку БТ, вказують результати рН-метричного дослідження його водних суспензій (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Вплив температури прожарювання БТ на величину суспензійного ефекту

Суспензійне середовище	Величина суспензійного ефекту					
	105 °С	250 °С	400 °С	500 °С	750 °С	1000 °С
Дистильована вода, рН	2,005	2,198	2,743	4,108	3,382	2,748
Розчин $Cu(NO_3)_2$, рН	1,916	1,298	1,947	3,843	3,228	2,582

Як видно з одержаних результатів (табл. 4.5) суспензійний ефект досліджуваних систем (ΔpH) є додатним, що свідчить про наявність на поверхні БТ негативно заряджених активних центрів і, відповідно, про можливість конкурентної сорбції іонів H^+ та Mn^{2+} . Останнє підтверджується тим експериментальним чинником, що для всіх термомодифікованих зразків БТ (табл. 4.5) величина ΔpH , за присутності в суспензії іонів Cu^{2+} , є меншою.

Аналогічно до сорбції ЙВМ на порошкоподібних зразках БТ, нами був проведений ідентичний експеримент на гранулах ($d = 1-2$ мм) БТ. Сорбцію іонів Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} проводили в статичному режимі з водних розчинів їх нітратів ($C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) при співвідношенні фаз $T : P = 1 : 100$ і кімнатній температурі. Рівновага в системі сорбент–сорбат встановлювалася за 15–24 год. Контроль за зміною концентрації досліджуваних іонів здійснювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Розрахункові дані для побудови ізотер сорбції ЙВМ на гранулах БТ (рис. 4.3) наведені у додатку Г.

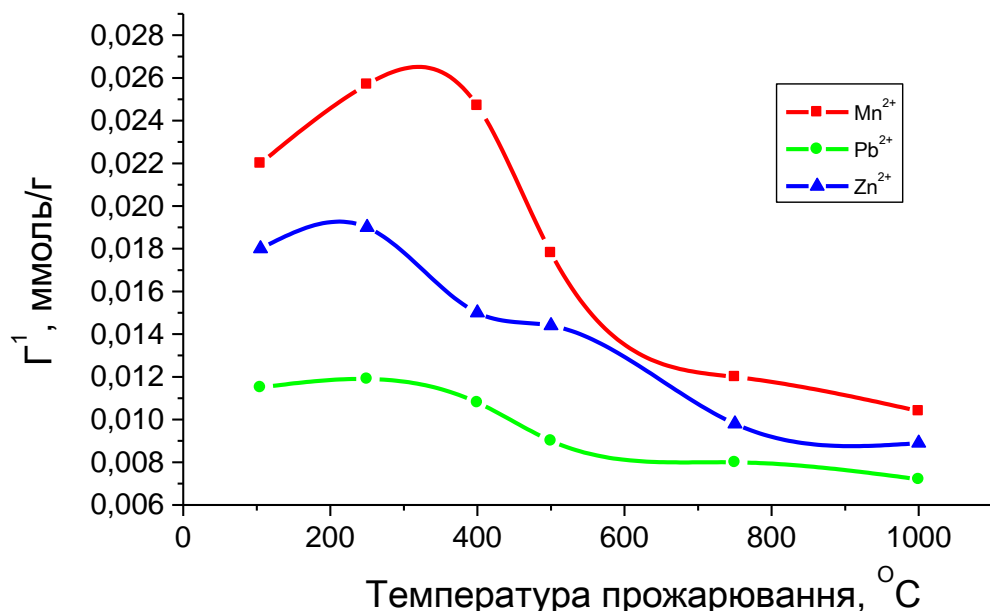


Рис. 4.3. Вплив температури попереднього прожарювання гранул базальтового туфу на величину сорбції йонів важких металів

Як видно з рис. 4.3 величина сорбції досліджуваних іонів, для гранулах термомодифікованих зразків БТ, зростає в ряду: $Pb^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+}$, що узгоджується з величинами сорбції досліджуваних іонів на порошкоподібних зразках БТ. При цьому термообробка БТ в інтервалі температур 200–400 °С дещо підвищує величину сорбції, а прожарювання зразків за вищих температур призводять до її зменшення.

Порівнюючи величину сорбції ЙВМ на гранулах і порошкоподібних зразках БТ, ми відмітили, що на порошкоподібних зразках БТ сорбція проходить інтенсивніше, ніж на гранулах. Цей факт пояснюється більшою площею питомої поверхні порошкоподібних зразків БТ.

4.1.3. Адсорбція барвників на термічно модифікованих зразках базальтового туфу

Аналіз літератури [4; 148–152; 155; 161; 309] показує, що дослідження адсорбції барвників на ПМС проводять, як правило, у двох аспектах: науковому та прикладному. Науковий аспект має за мету визначення питомої поверхні сорбентів, практичний – встановлення оптимальних умов адсорбції з метою очищення реальних стічних вод від барвників.

У якості модельних барвників під час дослідження адсорбційних властивостей БТ ми використовували метиленовий блакитний (МБ) та нейтральний червоний (НЧ). Вибір цих барвників обумовлений тим, що вони подібні за будовою, але суттєво відрізняються за властивостями.

Результати, які відображають кінетику адсорбції МБ та НЧ на зразках БТ, показані на рис. 4.4–4.5.

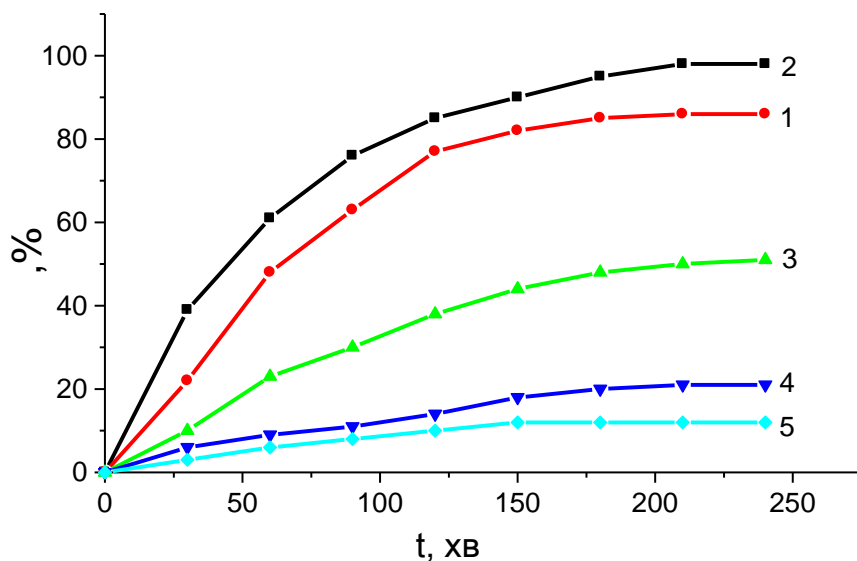


Рис. 4.4. Кінетика адсорбції метиленового блакитного на термічно модифікованому БТ. Температура модифікування, °С: 1 – 105; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 750; 5 – 1000. Концентрація барвника: $1,07 \cdot 10^{-4}$ моль/л

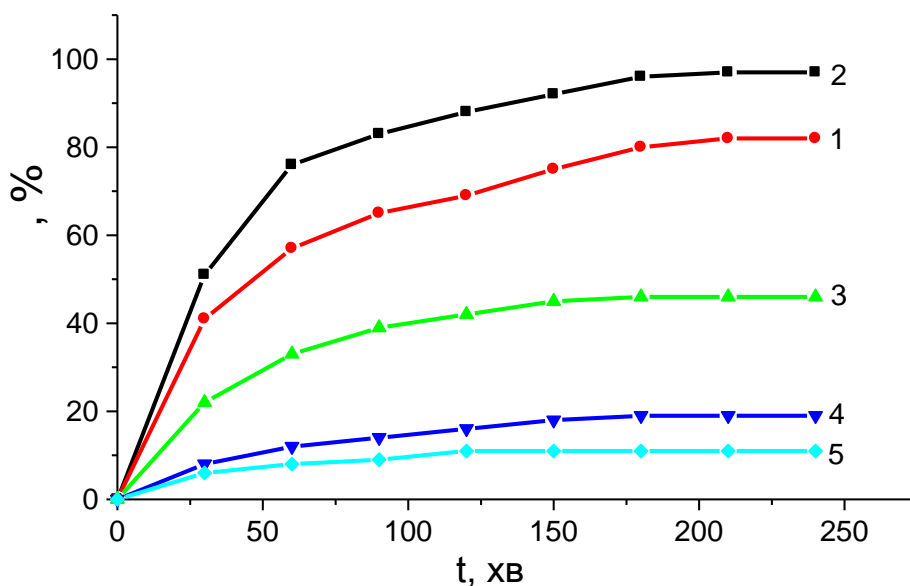


Рис. 4.5. Кінетика адсорбції нейтрального червоного на термічно модифікованому БТ. Температура модифікування, °С: 1 – 105; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 750; 5 – 1000. Концентрація барвника: $1,07 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Визначені за кутовим нахилом лінійних ділянок кінетичних кривих, швидкості адсорбції барвників наведені у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6

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

Проведені дослідження показали (рис. 4.4–4.5), що термічне модифікування БТ виявляє суттєвий вплив на адсорбцію МБ і НЧ. При цьому максимальний ступінь адсорбції (α) ми спостерігали 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. Проте, варто зазначити, що адсорбція НЧ відбувається інтенсивніше у порівнянні з МБ. Таку ж за характером закономірність спостерігали для всіх досліджених концентрацій барвників.

Таблиця 4.7

Вплив концентрації барвників на адсорбційні характеристики зразків БТ (час адсорбції – 240 хв, $V = 30 \text{ см}^3$, $m = 0,3 \text{ г}$)

Концентрація барвника, моль/л (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. 4.7 дозволяє виділити ряд особливостей адсорбції барвників на зразках БТ:

- з підвищенням концентрації барвника в розчині, коефіцієнт адсорбції (α) зменшується, а величина адсорбції (Γ) збільшується, що відповідає літературним даним [4; 117; 148; 150; 152; 155; 309];
- незалежно від початкової концентрації МБ у розчині, величина його адсорбції на зразках, модифікованих при 250 °С, у 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, у середньому в 4,9 рази більша, ніж на зразках термічно оброблених при 1000 °С.

Особливості адсорбції підтверджують домінуючий вплив температури модифікування БТ на величину адсорбції барвників. При цьому попередня термічна обробка зразків БТ у більшій мірі виявляє вплив на адсорбцію НЧ. Причиною цього є зміна питомої поверхні досліджуваних зразків у результаті термообробки. Для перевірки припущення були побудовані ізотерми адсорбції МБ та НЧ (рис. 4.6–4.7).

Аналіз ізотерм адсорбції барвників (рис. 4.6–4.7) на термічно модифікованих зразках БТ показує, що вони відносяться до L-типу (ізотерми Ленгмюра), тобто мають форму кривої з насиченням. Такий характер залежностей свідчить про мономолекулярну адсорбцію і дозволяє визначити максимальну сорбційну ємність зразків БТ. У порівнянні з ізотермами МБ, ізотерми НЧ мають „крутіший” вигляд, тобто адсорбція проходить стрімкіше.

Враховуючи граничні значення адсорбції МБ, а також площу (106

A²), яку займає адсорбована молекула барвника, нами були проведені розрахунки (табл. 4.8), що дозволили оцінити питому поверхню досліджуваних зразків базальтового туфу.

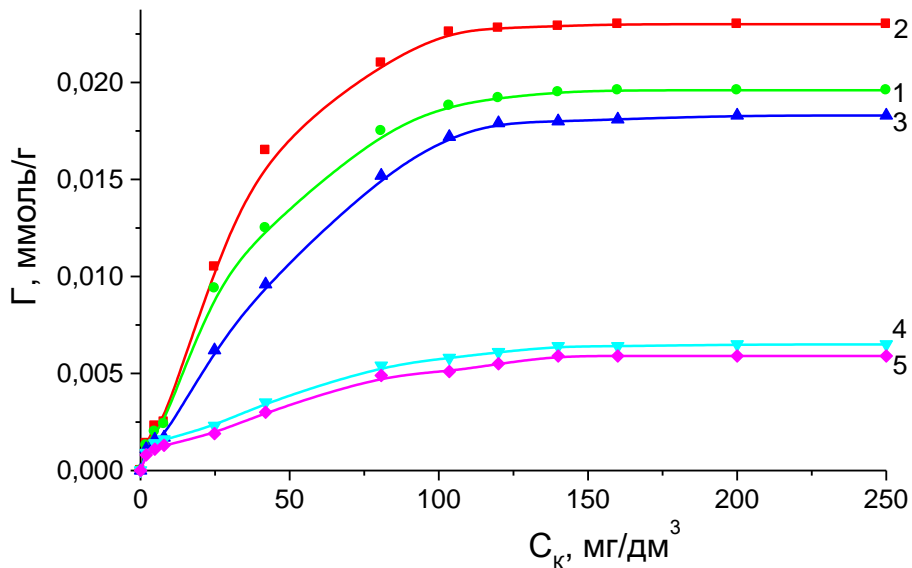


Рис. 4.6. Ізотерми адсорбції метиленового блакитного на термічно модифікованих зразках БТ. Температура модифікування, °С: 1 – 105; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 750; 5 – 1000. Час адсорбції – 250 хв

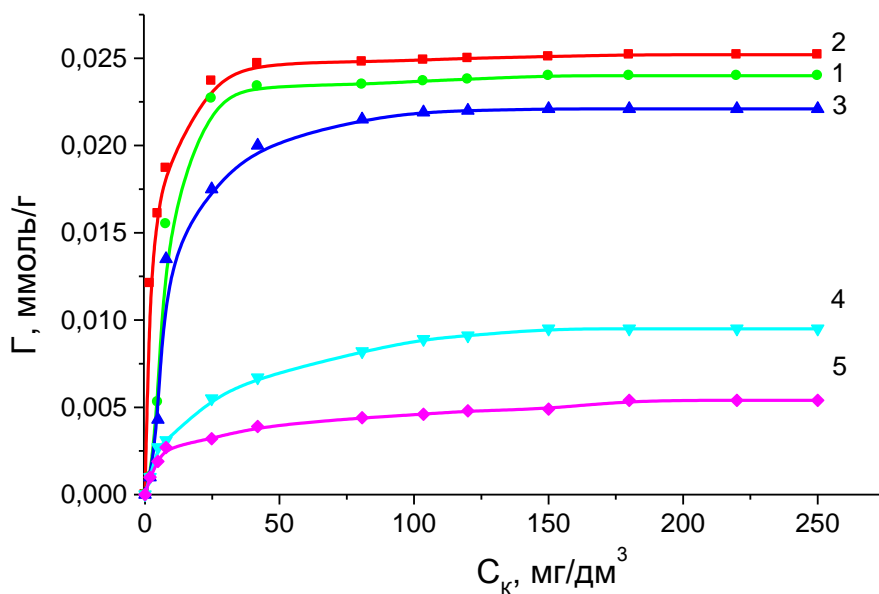


Рис. 4.7. Ізотерми адсорбції нейтрального червоного на термічно модифікованих зразках БТ. Температура модифікування, °С: 1 – 105; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 750; 5 – 1000. Час адсорбції – 250 хв

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

Температура модифікування, °С	Адсорбційна ємність, моль/г	Число адсорбованих молекул барвника, молекул/г	Питома поверхня	
			А ² /г	м ² /г
МБ				
105	21,0 · 10 ⁻⁶	12,6 · 10 ¹⁸	13,4 · 10 ²⁰	13,4
250	26 · 10 ⁻⁶	15,6 · 10 ¹⁸	16,6 · 10 ²⁰	16,6
500	19 · 10 ⁻⁶	11,4 · 10 ¹⁸	12,1 · 10 ²⁰	12,3
750	6,4 · 10 ⁻⁶	3,8 · 10 ¹⁸	4,1 · 10 ²⁰	4,1
1000	6,1 · 10 ⁻⁶	3,7 · 10 ¹⁸	3,9 · 10 ²⁰	3,9

Отже, одержані нами експериментальні результати (рис. 4.4–4.7) та зроблені розрахунки (табл. 4.8) однозначно вказують на те, що зниження величини адсорбції барвників на зразках модифікованих при температурах 500–1000 °С зумовлене зменшенням питомої поверхні зразків базальтового туфу.

Зменшення питомої поверхні є наслідком агломерації дисперсних частинок БТ у результаті їх спікання. Підвищення адсорбційної ємності і збільшення питомої поверхні, котре спостерігається для зразків термічно модифікованих при 250 °С може бути пов'язане з виділенням гігроскопічної та кристалізаційної води, яке супроводжується „розкриттям” пор.

Відомо, що величина та механізм адсорбції органічних і неорганічних речовин із розчинів залежать від рН середовища. Величина рН адсорбційного середовища з однієї сторони визначає хімічну формулу адсорбату, а з іншої – впливає на стан поверхні адсорбенту.

У таблиці 4.9 наведені літературні дані, які відображають вплив рН на величину стандартного потенціалу окиснення МБ і НЧ [148; 152].

Стандартні потенціали окиснення МБ і НЧ при різних значеннях рН

Барвник	Стандартний потенціал окиснення, В				
	рН 0	рН 5	рН 7	рН 8	рН 9
МБ	0,532	0,135	0,061	0,030	0,00
НЧ	0,240	-0,170	-0,325	-0,392	-0,450

Теоретично та практично доведено [155; 161; 309], що основним чинником, який визначає механізм і величину адсорбції з розчинів на поверхні дисперсних оксидів, є величина рН точки нульового заряду поверхні ($pH_{ТНЗ}$). Величина $pH_{ТНЗ}$ є характеристичною константою дисперсних адсорбентів, яка залежить від кислотно-основних властивостей поверхні. Ці властивості поверхні оксидів, в свою чергу залежать від енергії електронних рівнів і від розподілу електронної густини на поверхні твердого тіла. Виявлений у роботі зв'язок між теплотою змочування оксидів водою ($-\Delta H_{H_2O}$) та величиною $pH_{ТНЗ}$ також вказує на те, що точка нульового заряду поверхні є характеристичною константою оксидів:

$$(-\Delta H_{H_2O}) = 4,6 \cdot R \cdot T \cdot pH_{ТНЗ} + const \quad (4.1)$$

Аналіз формули 4.1 показує, що зниження значень $pH_{ТНЗ}$ супроводжується зменшенням енергії адсорбції молекул H_2O . При певних значеннях $pH_{ТНЗ}$ це зменшення досягає критичних значень, у результаті чого стає реальним заміщення адсорбованих молекул води молекулами органічного адсорбату. Великою, яка кількісно характеризує взаємозв'язок між $pH_{ТНЗ}$ та адсорбційними властивостями оксидів, резонансний потенціал йонізації оксидів I_p [4; 149]. У табл. 4.10 наведені значення $pH_{ТНЗ}$, I_p та граничні значення адсорбції МБ на оксидах, які є основними макрокомпонентами базальтового туфу. Значення цих величин запозичені із робіт [4; 148–152; 155; 161; 309]. У цій же таблиці показані значення $pH_{ТНЗ}$ та I_p для БТ, які були розраховані нами за правилом адитивності:

$$pH_{TH3} = \omega_{SiO_2} \cdot pH_{TH3}(SiO_2) + \omega_{Al_2O_3} \cdot pH_{TH3}(Al_2O_3) + \omega_{Fe_2O_3} \cdot pH_{TH3}(Fe_2O_3) \quad (4.2)$$

$$I_P = \omega_{SiO_2} \cdot I_P(SiO_2) + \omega_{Al_2O_3} \cdot I_P(Al_2O_3) + \omega_{Fe_2O_3} \cdot I_P(Fe_2O_3) \quad (4.3)$$

Таблиця 4.10

Адсорбційні та енергетичні характеристики оксидів і базальтового туфу

№ з/п	Оксид	Масова частка оксиду в БТ	pH _{TH3}	I _P , еВ	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. 4.10 показує, що розраховані значення pH_{TH3} 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. 4.8).

Вплив pH середовища на величину адсорбції МБ на зразках БТ модифікованих при різних температурах має різний характер. Так для зразків модифікованих при 250 °С величина адсорбції барвника зростає з підвищенням pH середовища (рис. 4.8, крива 1). Для зразків модифікованих при 750 °С зміна величини адсорбції МБ із зміною pH має протилежний характер: з підвищенням pH величина адсорбції зменшується. Виявлені особливості впливу pH на адсорбцію МБ дозволяють висловити припущення про те, що в результаті прожарювання зразків при 750 °С зменшується не лише питома поверхня зразків БТ, але й змінюється природа адсорбційних центрів.

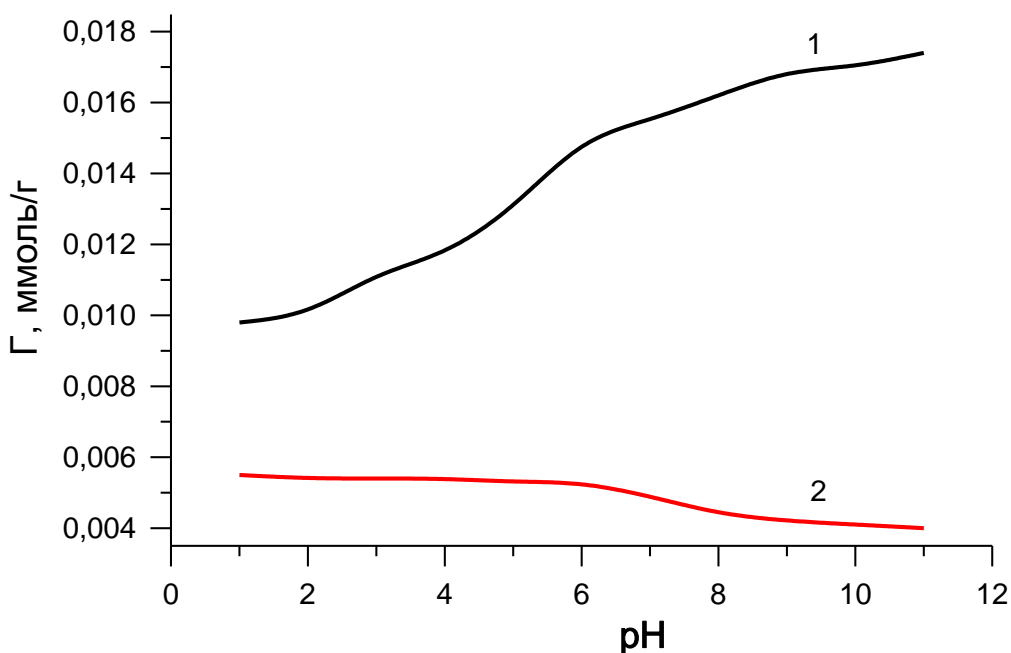
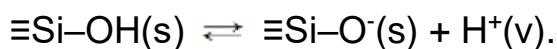


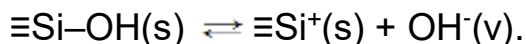
Рис. 4.8. Вплив рН середовища на величину адсорбції МБ на термічно модифікованих зразках БТ. Температура прожарювання: 1 – 250 °С; 2 – 750 °С ($C = 3,21 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $t_{\text{адс.}} = 1$ год)

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:

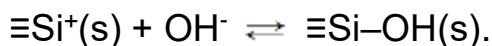
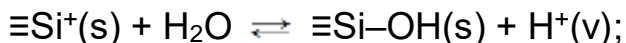


З підвищенням рН середовища концентрація негативно заряджених центрів на поверхні БТ зростає, в результаті чого підвищується і величина адсорбції МБ. У випадку зразків БТ, прожарених при 750 °С, реалізується протилежна за характером ситуація – з підвищенням рН концентрація негативно заряджених центрів на поверхні БТ зменшується, що призводить до зменшення адсорбції барвника (рис. 4.8, крива 2). Цей факт можна пов'язати зі зменшенням поверхневої концентрації негативно заряджених активних центрів. Відомо [308], що при прожарюванні дисперсних алюмосилікатів відбувається термічна

дисоціація поверхневих сіланольних груп:



При контакті дигідроксильованих зразків з водним середовищем активно протікають процеси гідроксилування їх поверхні:



Отже, на основі одержаних результатів можна зробити припущення про те, що в кислих розчинах адсорбція МБ відбувається на негативно заряджених активних центрах, поверхнева концентрація яких зростає з підвищенням рН. Для підтвердження цієї гіпотези нами була проведена серія експериментів по дослідженню адсорбції НЧ на зразках БТ. Для нейтрального червоного потенціал точки еквівалентності (E_{TE}) дорівнює $-0,33$ В при рН рівному 7, тоді як для метиленового блакитного $E_{TE} = 0,011$ В (рН = 7) [310]. Це означає, що у водних розчинах молекула НЧ заряджена негативно й адсорбція цього барвника буде відбуватися на позитивно заряджених активних центрах (рис. 4.9).

Аналіз даних (рис. 4.9) показує, що з підвищенням рН величина адсорбції нейтрального червоного на зразках БТ модифікованих при 250 °С зменшується. Це, на нашу думку, пов'язане з зменшенням концентрації позитивно заряджених центрів адсорбції. Для зразків, модифікованих при 750 °С залежність $\Gamma = f(\text{pH})$ має складніший характер. Так, при переході до слабо кислих і нейтральних розчинів величина адсорбції барвника дещо зменшується, а в лужних спостерігається тенденція до її зростання. Отже, результати адсорбції нейтрального червоного також свідчать про те, що при підвищенні температури модифікації зразків БТ змінюється природа їх адсорбційних центрів. Таким чином, на основі експериментальних даних з дослідження адсорбції МБ і НЧ можна зробити висновок, що 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.

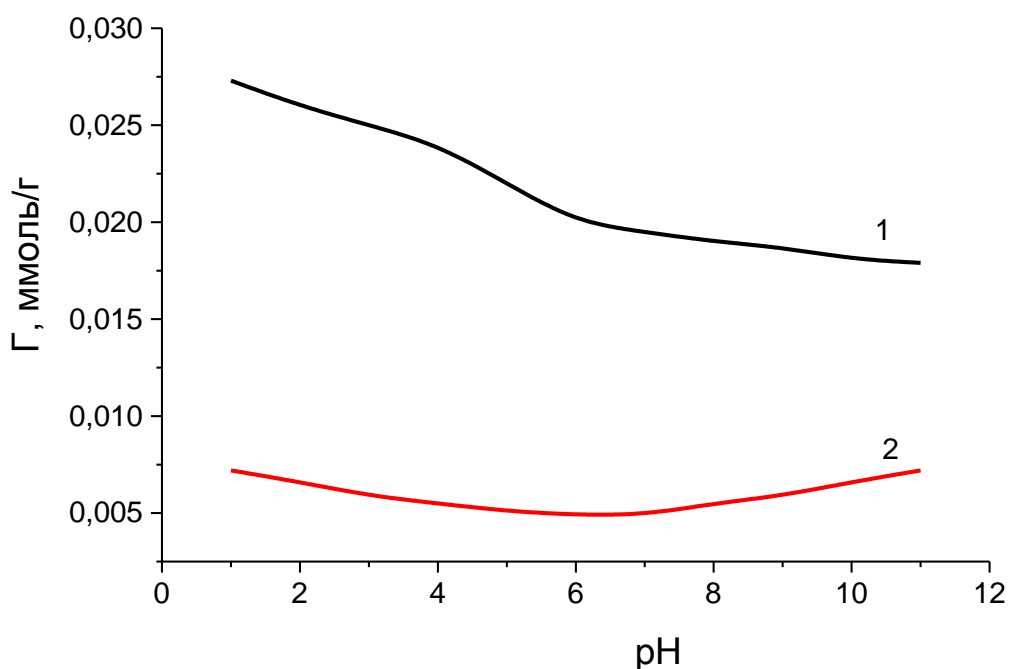


Рис. 4.9. Вплив рН середовища на величину адсорбції НЧ на термічно модифікованих зразках БТ. Температура прожарювання: 1 – 250 °С; 2 – 750 °С ($C = 3,21 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $t_{\text{адс.}} = 1$ год)

4.2. Вплив хімічної обробки на адсорбційні властивості базальтового туфу

4.2.1. Сорбція йонів важких металів на хімічно модифікованих зразках базальтового туфу

Однією з основних характеристик сорбентів є їх сорбційна ємність по відношенню до йонів металів. Природні цеоліти, зокрема клиноптилоліт з успіхом використовують для дезактивації радіоактивних стічних вод від ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{144}Pr , ^{144}Ce , при цьому обмінна місткість клиноптилоліту в 30 разів вища, ніж йонообмінної смоли [158]. Він використовується для видалення з розчинів катіонів різних металів, проявляючи високу сорбційну активність і селективність поглинання [18].

Проведені дослідження показали, що застосування дисперсного клиноптилоліту у поєднанні з мікрофлотацією забезпечує ефективне видалення з води йонів Cu^{2+} на 97 % і Ni^{2+} на 83 % при їх початковій концентрації 40 мг/дм^3 [10]. Г.Н. Альтшулер і Г.Ю. Шкурєнко [124; 125] досліджували закономірності катіонного обміну на природному цеолітизованому туфі у динамічному та статичному режимах. Одержані результати засвідчили високу йонообмінну активність туфу до однозарядних і двозарядних катіонів. При цьому селективність катіонного обміну зростає у ряду: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Pb}^{2+} < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Адсорбцію йонів Cu^{2+} на природному та кислотно модифікованому базальтовому туфі у статичному режимі вивчали [311]. При цьому адсорбція йонів Cu^{2+} інтенсивніше відбувається на кислотно модифікованому базальтовому туфі. Однак, недостатня кількість теоретичних та експериментальних даних не дає можливості узагальнити закономірності поглинання йонів важких металів кислотно модифікованим базальтовим туфом.

Для визначення сорбційної ємності хімічно модифікованих зразків БТ стосовно йонів важких металів – Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} нами було досліджено вплив концентрації йонів металів на ступінь їх вилучення в статичних умовах і побудовані ізотерми адсорбції. Методика кислотного модифікування описана у пункті 3.2.1, тому детально зупинятися на ній ми не будемо. Контроль за зміною концентрації досліджуваних йонів здійснювали методом атомно-адсорбційної спектроскопії. Для зручності параметри сорбції виражали у відсотках, мг/г, ммоль/г (табл. 4.9–4.13).

Таблиця 4.9

Кількісні параметри сорбції іонів Cu^{2+} на хімічно модифікованих зразках БТ (час сорбції 24 год, співвідношення $m/v = 1 : 100$, температура $20\text{ }^\circ\text{C}$)

№ з/п	Модифікатор	Параметри сорбції	Початкова концентрація іонів Cu^{2+} в розчині (мг/дм ³)				
			6,2	15,4	30,7	46,1	67,5
1.	Природна форма	S_k , мг/дм ³	0,765	4,1	17,8	32,5	47,8
		α , %	87,7	73,4	42,0	29,5	29,2
		Γ , мг/г	0,544	1,130	1,290	1,36	1,97
		Γ , ммоль/г	0,0085	0,0177	0,0202	0,0215	0,031
2.	HCl	S_k , мг/дм ³	0,145	0,37	1,265	9,2	11,0
		α , %	97,7	97,6	95,9	89,5	83,7
		Γ , мг/г	0,606	1,503	2,944	3,69	5,65
		Γ , ммоль/г	0,0095	0,0235	0,0460	0,069	0,0890
3.	H ₂ SO ₄	S_k , мг/дм ³	0,265	0,315	1,225	4,8	13,7
		α , %	95,8	97,9	96,0	89,5	79,7
		Γ , мг/г	0,594	1,509	2,948	4,13	5,380
		Γ , ммоль/г	0,0093	0,0236	0,0461	0,065	0,0841
4.	H ₃ PO ₄	S_k , мг/дм ³	0,33	1,235	6,0	13,9	26,2
		α , %	94,7	91,9	80,5	69,8	61,2
		Γ , мг/г	0,587	1,417	2,48	3,220	4,13
		Γ , ммоль/г	0,0091	0,0221	0,0390	0,0503	0,0645
5.	HNO ₃	S_k , мг/дм ³	4,55	12,55	26,19	40,51	61,66
		α , %	26,6	18,5	14,7	12,12	8,65
		Γ , мг/г	0,165	0,285	0,451	0,559	0,584
		Γ , ммоль/г	0,0026	0,0045	0,0071	0,0088	0,0092

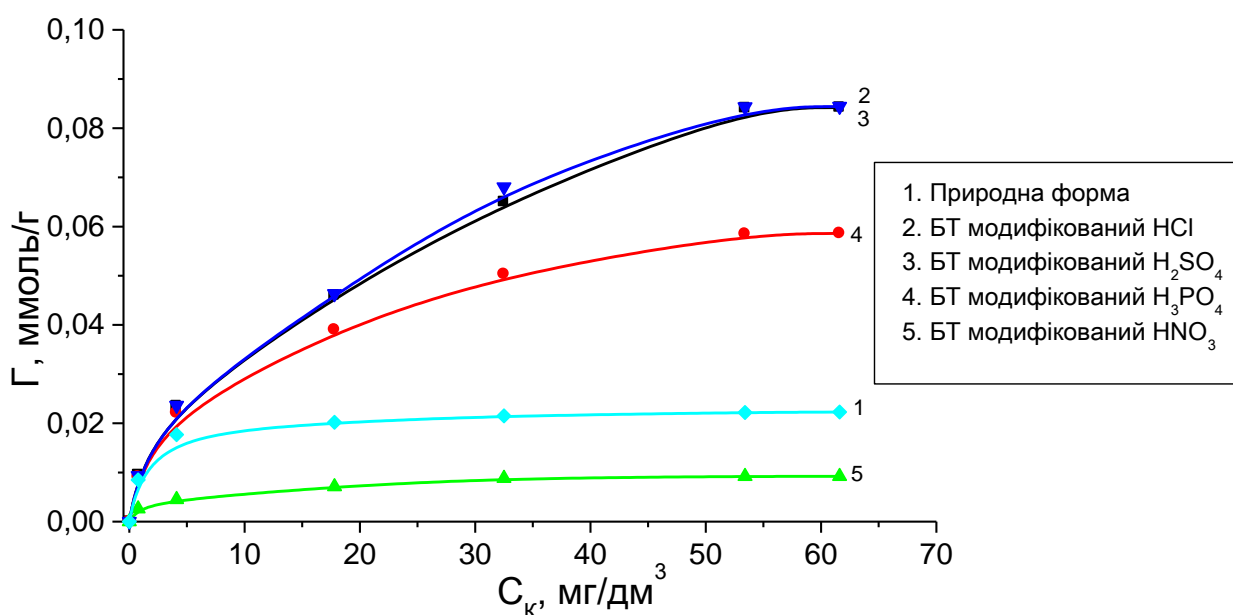


Рис. 4.10. Ізотерми адсорбції іонів Cu^{2+} хімічно модифікованими зразками БТ

Ізотерми адсорбції йонів Cu^{2+} (рис. 4.10) хімічно модифікованими зразками БТ мають випуклий вигляд з насиченням. Максимальна сорбційна ємність складає: для БТ (модифікатор HCl) – 0,0890 ммоль/г, для БТ (модифікатор H_2SO_4) – 0,0888 ммоль/г, для БТ (модифікатор H_3PO_4) – 0,0645 ммоль/г, для БТ (модифікатор HNO_3) – 0,0092 ммоль/г. Варто відмітити, що ізотерми адсорбції йонів Cu^{2+} на БТ, модифікованому хлоридною та сульфатною кислотою майже ідентичні й співпадають практично за всіма параметрами. Усі хімічно модифіковані БТ мають більшу сорбційну ємність, ніж природна форма БТ, окрім сорбційної ємності БТ, модифікованого HNO_3 його сорбційна ємність на 0,0218 ммоль/г менша, ніж в природної форми БТ.

Таблиця 4.10

Кількісні параметри сорбції йонів Zn^{2+} на хімічно модифікованих зразках БТ (час сорбції 24 год, співвідношення $m/v = 1 : 100$, температура 20 °С)

№ з/п	Модифікатор	Параметри сорбції	Початкова концентрація йонів Zn^{2+} в розчині (мг/дм ³)				
			6,2	15,4	30,7	46,1	67,5
1.	Природна форма	S_k , мг/дм ³	0,602	1,71	7,2	18,1	38,9
		α , %	90,0	88,9	76,5	60,7	42,4
		Γ , мг/г	0,558	1,369	2,35	2,80	2,86
		Γ , ммоль/г	0,0086	0,0211	0,041	0,0431	0,0451
2.	HCl	S_k , мг/дм ³	0,206	0,412	1,326	5,8	19,1
		α , %	96,7	97,3	95,7	87,4	71,7
		Γ , мг/г	0,599	1,498	2,94	4,03	4,840
		Γ , ммоль/г	0,0092	0,023	0,045	0,062	0,0745
3.	H_2SO_4	S_k , мг/дм ³	0,564	1,654	2,0	3,0	21,2
		α , %	90,9	89,2	79,0	93,5	68,6
		Γ , мг/г	0,564	1,375	2,45	4,31	4,63
		Γ , ммоль/г	0,0087	0,0209	0,044	0,066	0,0712
4.	H_3PO_4	S_k , мг/дм ³	1,52	4,5	15,2	21,3	33,4
		α , %	75,5	70,8	50,5	53,8	50,5
		Γ , мг/г	0,468	1,09	1,550	2,480	3,41
		Γ , ммоль/г	0,0072	0,0167	0,0238	0,0382	0,0525
5.	HNO_3	S_k , мг/дм ³	4,96	13,45	28,42	21,2	31,1
		α , %	20,0	12,7	7,7	54,0	53,9
		Γ , мг/г	0,124	0,195	0,228	0,249	0,364
		Γ , ммоль/г	0,0019	0,00299	0,0035	0,00383	0,00560

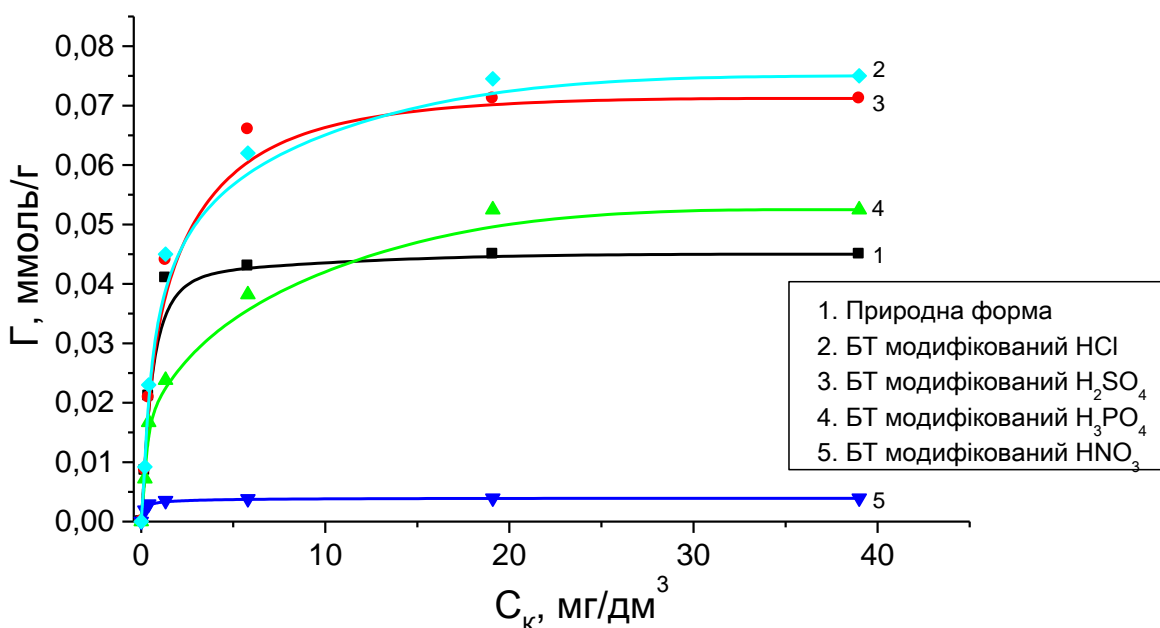


Рис. 4.11. Ізотерми адсорбції йонів Zn^{2+} хімічно модифікованими зразками БТ

З результатів рис. 4.11 ми бачимо, що ізотерми адсорбції йонів Zn^{2+} хімічно модифікованими зразками БТ мають випуклий вигляд з насиченням. Максимальна сорбційна ємність складає: для БТ (модифікатор HCl) – 0,0745 ммоль/г, для БТ (модифікатор H_2SO_4) – 0,0712 ммоль/г, для БТ (модифікатор H_3PO_4) – 0,0525 ммоль/г, для БТ (модифікатор HNO_3) – 0,00560 ммоль/г. Всі хімічно модифіковані зразки БТ мають більшу сорбційну ємність, ніж природна форма БТ, крім сорбційної ємності БТ, модифікованого HNO_3 його сорбційна ємність на 0,0395 ммоль/г менша, ніж в природної форми БТ.

Таблица 4.11

Кількісні параметри сорбції йонів Mn^{2+} на хімічно модифікованих зразках БТ (час сорбції 24 год, співвідношення $m/v = 1 : 100$, температура 20 °С)

№ з/п	Модифікатор	Параметри сорбції	Початкова концентрація йонів Mn^{2+} в розчині (мг/дм ³)				
			6,2	15,4	30,7	46,1	67,5
1.	Природна форма	C_k , мг/дм ³	1,4	5,47	13,7	25,1	41,9
		α , %	77,4	64,5	55,4	45,5	37,9
		Γ , мг/г	0,480	0,993	1,70	2,1	2,56
		Γ , ммоль/г	0,0087	0,0181	0,0309	0,038	0,0465

2.	HCl	C_k , мг/дм ³	1,91	2,04	6,02	7,6	20,2
		α , %	69,2	86,8	80,4	83,5	70,1
		Γ , мг/г	0,429	1,336	2,468	3,85	4,730
		Γ , ммоль/г	0,0078	0,024	0,0448	0,070	0,086
3.	H ₂ SO ₄	C_k , мг/дм ³	0,658	1,54	8,14	15,4	25,3
		α , %	89,4	90,0	73,5	66,6	62,5
		Γ , мг/г	0,554	1,386	2,256	3,07	4,220
		Γ , ммоль/г	0,0101	0,0252	0,0410	0,0558	0,0767
4.	H ₃ PO ₄	C_k , мг/дм ³	0,959	2,34	9,55	18,4	36,2
		α , %	84,5	84,8	68,9	60,1	46,4
		Γ , мг/г	0,524	1,306	2,115	2,770	3,130
		Γ , ммоль/г	0,0095	0,0237	0,0384	0,0504	0,0569
5.	HNO ₃	C_k , мг/дм ³	2,1	9,54	24,1	38,983	60,3
		α , %	66,1	38,1	21,5	15,4	10,6
		Γ , мг/г	0,41	0,586	0,66	0,712	0,72
		Γ , ммоль/г	0,0075	0,0107	0,012	0,0129	0,0131

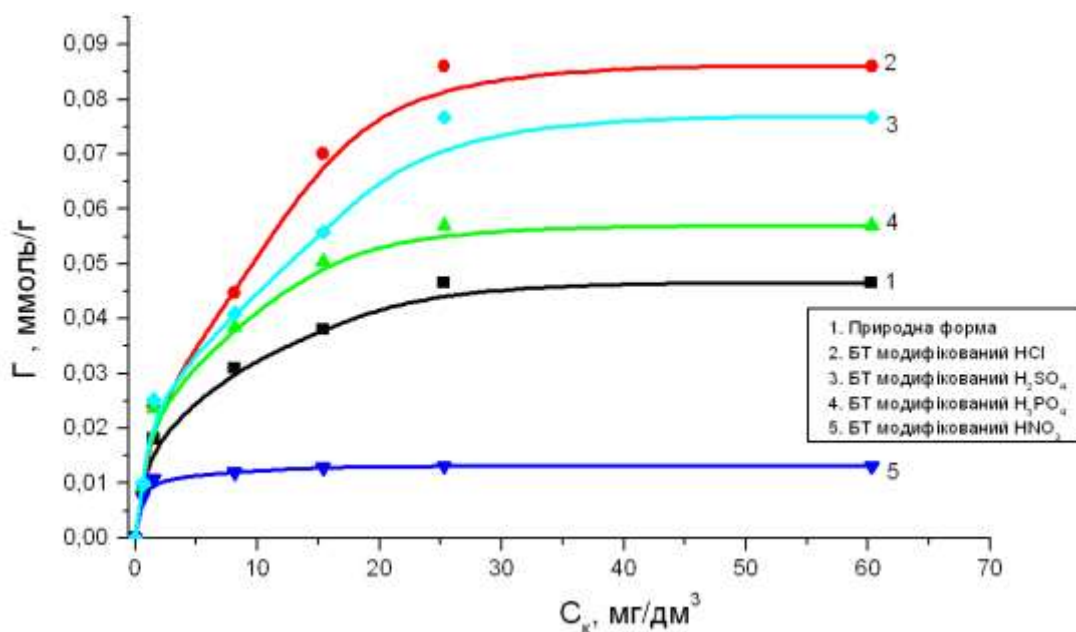


Рис. 4.12. Ізотерми адсорбції іонів Mn^{2+} хімічно модифікованими зразками БТ

Як і в попередніх випадках (рис. 4.10–4.11), ізотерми адсорбції іонів Mn^{2+} (рис. 4.12) хімічно модифікованими зразками БТ мають випуклий вигляд з насиченням. Максимальна сорбційна ємність складає: для БТ (модифікатор HCl) – 0,086 ммоль/г, для БТ (модифікатор H₂SO₄) – 0,0767 ммоль/г, для БТ (модифікатор H₃PO₄) – 0,0569 ммоль/г, для БТ (модифікатор HNO₃) – 0,0131 ммоль/г. Усі хімічно модифіковані

зразки БТ мають більшу сорбційну ємність, ніж його природна форма, виключенням є БТ, модифікований HNO_3 його сорбційна ємність на 0,0465 ммоль/г менша, ніж у природної форми БТ.

Таблиця 4.12

Кількісні параметри сорбції іонів Ni^{2+} на хімічно модифікованих зразках БТ (час сорбції 24 год, співвідношення $m/v = 1 : 100$, температура 20 °С)

№ з/п	Модифікатор	Параметри сорбції	Початкова концентрація іонів Ni^{2+} в розчині (мг/дм ³)				
			6,2	15,4	30,7	46,1	67,5
1.	Природна форма	S_k , мг/дм ³	1,705	3,60	10,8	19,9	41,4
		α , %	72,5	76,6	64,8	56,8	38,7
		Γ , мг/г	0,449	1,180	1,99	2,620	2,61
		Γ , ммоль/г	0,0076	0,0200	0,034	0,0444	0,0445
2.	HCl	S_k , мг/дм ³	0,74	1,2	3,925	7,4	13,9
		α , %	88,1	92,2	87,2	83,9	79,4
		Γ , мг/г	0,546	1,42	2,677	3,87	5,360
		Γ , ммоль/г	0,0093	0,0242	0,0454	0,065	0,0908
3.	H_2SO_4	S_k , мг/дм ³	0,735	1,56	4,76	9,7	21,2
		α , %	88,1	89,9	84,5	78,9	68,6
		Γ , мг/г	0,547	1,384	2,594	3,64	4,63
		Γ , ммоль/г	0,0093	0,0236	0,0439	0,062	0,0785
4.	H_3PO_4	S_k , мг/дм ³	0,56	1,55	8,75	15,8	30,0
		α , %	90,96	89,9	71,5	65,7	55,6
		Γ , мг/г	0,564	1,385	2,195	3,03	3,75
		Γ , ммоль/г	0,0096	0,024	0,0372	0,052	0,063
5.	HNO_3	S_k , мг/дм ³	1,605	4,18	6,89	14,1	34,7
		α , %	74,1	72,9	77,6	69,4	48,6
		Γ , мг/г	0,459	1,122	2,381	3,200	3,25
		Γ , ммоль/г	0,0078	0,0190	0,0403	0,0542	0,0553

Ізотерми адсорбції іонів Ni^{2+} (рис. 4.13) хімічно модифікованими зразками БТ мають випуклий вигляд з насиченням. Максимальна сорбційна ємність складає: для БТ (модифікатор HCl) – 0,0908 ммоль/г, для БТ (модифікатор H_2SO_4) – 0,0785 ммоль/г, для БТ (модифікатор H_3PO_4 ,) – 0,063 ммоль/г, для БТ (модифікатор HNO_3) – 0,0553 ммоль/г. Усі хімічно модифіковані зразки БТ мають більшу сорбційну ємність, ніж природна форма базальтового туфу.

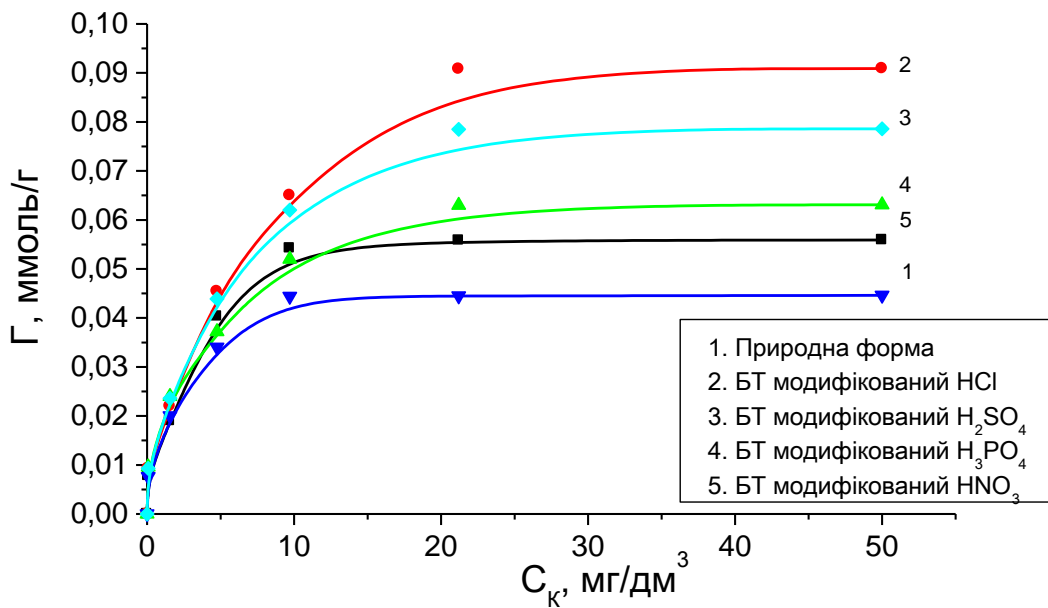


Рис. 4.13. Ізотерми адсорбції йонів Ni^{2+} хімічно модифікованими зразками БТ

Таблиця 4.13

Кількісні параметри сорбції йонів Pb^{2+} на хімічно модифікованих зразках БТ (час сорбції 24 год, співвідношення $m/v = 1 : 100$, температура $20\text{ }^{\circ}C$)

№ з/п	Модифікатор	Параметри сорбції	Початкова концентрація йонів Pb^{2+} в розчині (мг/дм ³)				
			6,2	15,4	30,7	46,1	67,5
1.	Природна форма	C_k , мг/дм ³	1,735	3,4	6,876	10,9	19,446
		α , %	72,0	77,9	77,6	76,4	71,2
		Γ , мг/г	0,447	1,2	2,382	3,52	4,805
		Γ , ммоль/г	0,0022	0,0058	0,0115	0,0170	0,0232
2.	HCl	C_k , мг/дм ³	0,45	0,95	1,25	4,7	9,97
		α , %	92,7	93,8	95,9	89,8	85,2
		Γ , мг/г	0,575	1,445	2,945	4,14	5,735
		Γ , ммоль/г	0,0028	0,0069	0,0142	0,022	0,0277
3.	H ₂ SO ₄	C_k , мг/дм ³	1,775	5,08	6,7	13,98	18,09
		α , %	71,3	67,0	78,2	69,7	73,2
		Γ , мг/г	0,443	1,032	2,400	3,212	4,941
		Γ , ммоль/г	0,0021	0,00498	0,0116	0,0155	0,0239
4.	H ₃ PO ₄	C_k , мг/дм ³	1,3	2,8	5,65	10,21	19,53
		α , %	79,0	81,9	81,6	77,8	71,1
		Γ , мг/г	0,49	1,26	2,505	3,589	4,797
		Γ , ммоль/г	0,0024	0,0061	0,0121	0,0173	0,0232
5.	HNO ₃	C_k , мг/дм ³	0,45	3,19	7,84	15,31	36,0
		α , %	92,7	79,3	74,5	66,8	46,7
		Γ , мг/г	0,575	1,221	2,286	3,079	3,15
		Γ , ммоль/г	0,0028	0,0059	0,0110	0,0149	0,0152

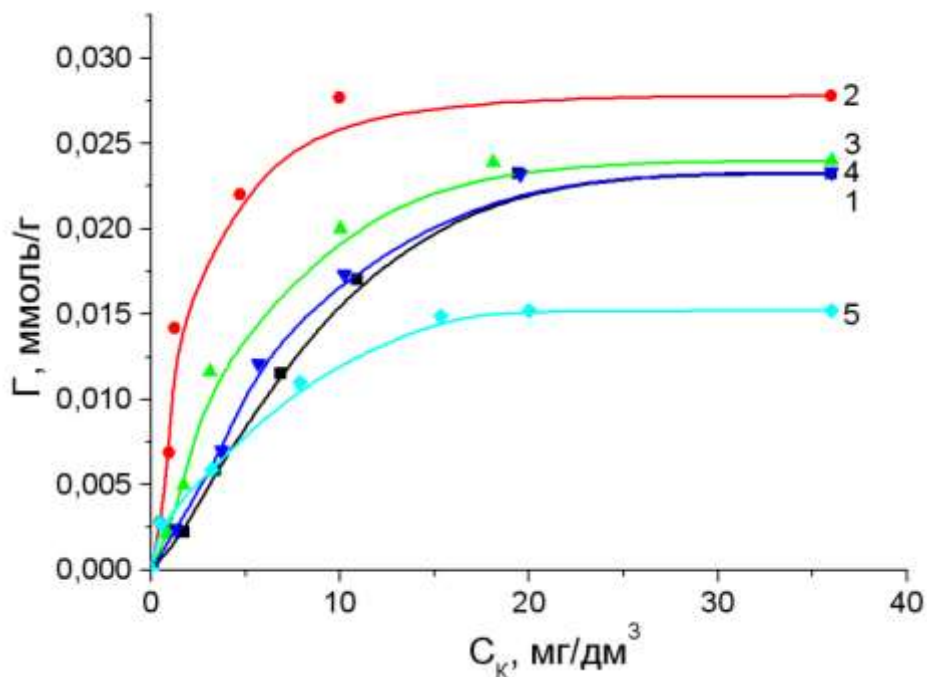


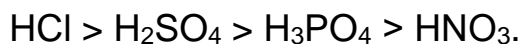
Рис. 4.14. Ізотерми адсорбції йонів Pb^{2+} хімічно модифікованими зразками БТ

Ізотерми адсорбції йонів Pb^{2+} (рис. 4.14) хімічно модифікованими зразками БТ мають випуклий вигляд з насиченням. Максимальна сорбційна ємність складає: для БТ (модифікатор HCl) – 0,0277 ммоль/г, для БТ (модифікатор H_2SO_4) – 0,0239 ммоль/г, для БТ (модифікатор H_3PO_4) – 0,0232 ммоль/г, для БТ (модифікатор HNO_3) – 0,0152 ммоль/г. Усі хімічно модифіковані зразки БТ мають більшу сорбційну ємність, ніж природна форма БТ, крім сорбційної ємності БТ, модифікованого HNO_3 його сорбційна ємність на 0,008 ммоль/г менша, ніж у природної форми БТ.

Характеризуючи ізотерми адсорбції йонів важких металів на хімічно модифікованих зразках БТ, варто зазначити, що всі ізотерми відносяться до L-типу (ізотерми Ленгмюра), тобто мають форму кривої з насиченням; кожна ізотерма характеризується наявністю „плато”, за яким можна визначити максимальну сорбційну ємність певного зразка БТ.

Узагальнивши результати кислотного модифікування неорганічними кислотами, відмітимо, що такий тип модифікування

підвищує сорбційну ємність БТ. Очевидно, цей факт зумовлений наявністю на поверхні БТ адсорбційних центрів кислого та основного характерів. До кислих адсорбційних центрів, насамперед, відносять групи $\equiv\text{SiO}-\text{OH}$. За ефективністю модифікування неорганічні кислоти можна розташувати в такий ряд:



Отримані результати свідчать про те, що кислотна модифікація по відношенню до БТ є специфічною. Такі кислоти, як хлоридна, сульфатна та фосфатна активують адсорбційну здатність БТ, а обробка в розчині нітратної кислоти, навпаки, призводить до деякого зменшення адсорбції досліджуваних іонів металів. Співставлення визначених величин сорбції з питомою поверхнею досліджуваних зразків (табл. 4.14) виявляє симбатну кореляцію між цими показниками, що є характерним для дисперсних сорбентів.

Таблиця 4.14

Питома поверхня кислотно модифікованих зразків базальтового туфу

Модифікатор	Природна форма	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HNO ₃
Питома поверхня, м ² /г	7,1	40,1	16,1	11,9	9,3

У випадку хлоридної та сульфатної кислот у процесі обробки відбувається вимивання оксидних фаз з поверхні БТ, внаслідок чого зростає дефектність поверхні. Аналогічний висновок зроблений у роботі [55]. Досліджуючи вплив кислотної обробки на хімічний склад та адсорбційні параметри бентоніту та каоліну, автор [55] встановив, що з підвищенням концентрації сульфатної кислоти в розчині, зростає питома поверхня сорбентів, а також поверхнева концентрація активних центрів.

Під час обробки БТ у розчинах фосфатної та сульфатної кислот, зміна адсорбційних властивостей мінералу, імовірно, зумовлена утворенням нових фаз (наприклад: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та CaSO_4). Найнижчу активність нітратної кислоти можна пояснити її нестійкістю та здатністю

легко розкладатися при нагріванні. Не виключено, що БТ каталізує розклад HNO_3 .

Аналіз отриманих результатів (табл. 4.15, рис. 4.15) показує, що природа кислоти-модифікатора визначає специфічність сорбції досліджуваних іонів.

Таблиця 4.15

Вплив природи модифікатора на граничну сорбцію іонів металів

Іон металу	Величина сорбції, ммоль/г				
	ПБТ	БТ+HCl	БТ+H ₂ SO ₄	БТ+H ₃ PO ₄	БТ+HNO ₃
Cu ²⁺	0,031	0,089	0,0841	0,0645	0,0092
Zn ²⁺	0,0451	0,0745	0,0712	0,0525	0,0056
Mn ²⁺	0,0465	0,086	0,0767	0,0569	0,0131
Ni ²⁺	0,0445	0,0908	0,0785	0,063	0,0553
Pb ²⁺	0,0232	0,0277	0,0239	0,0232	0,0152

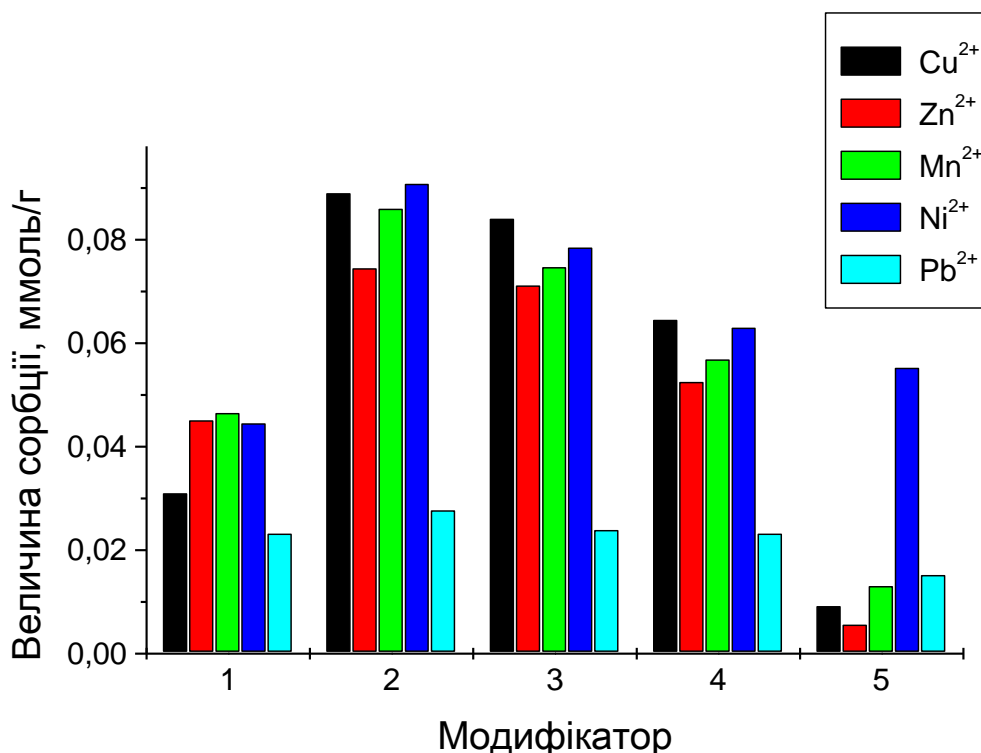


Рис. 4.15. Вплив природи модифікатора на граничну сорбцію іонів металів: 1 – природна форма БТ; 2–5 – базальтові туфи, модифіковані HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ відповідно

Дані рисунка 4.15 свідчать, що величина сорбції досліджуваних йонів, для кислотно модифікованих зразків БТ різна і залежить від природи кислоти. Для БТ, модифікованого HCl величина сорбції зростає в ряду $Pb^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+}$; для БТ, модифікованого H_2SO_4 – в ряду $Pb^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$; для БТ, модифікованого H_3PO_4 – в ряду $Pb^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$; для БТ, модифікованого H_3PO_4 – в ряду $Cu^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Pb^{2+} < Ni^{2+}$.

Крім сорбції з модельних розчинів нами було досліджено сорбцію Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} з їх сумішей.

Таблиця 4.16

Сорбція йонів важких металів на БТ, модифікованому HCl, з модельних розчинів (Γ) та суміші йонів (Γ_c) (початкова концентрація 6,2 мг/дм³)

ЙВМ	Γ , мг/г	α , %	Γ_c , мг/г	α_c , %
Cu^{2+}	0,606	97,7	0,596	96,1
Zn^{2+}	0,599	96,7	0,581	93,7
Mn^{2+}	0,429	69,2	0,37	59,6
Ni^{2+}	0,546	88,1	0,522	84,2
Pb^{2+}	0,575	92,7	0,539	86,9

Аналіз даних табл. 4.16 показує, що сорбція досліджуваних йонів із суміші дещо нижча, ніж з розчину індивідуального йона. На наш погляд це пов'язано з правилом витіснення Фрейндліха-Мазіуса [93]. Аналогічні висновки роблять автори [312], які вивчали сорбцію ЙВМ на природному клиноптилоліті.

4.2.2. Вплив кратності хімічного модифікування на адсорбційні властивості базальтового туфу

При вивченні адсорбційних властивостей БТ нами було розглянуто вплив кратності хімічного модифікування на процес сорбції йонів металів: Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} . При цьому зразки БТ ми модифікували 3 М розчинами кислот: HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 та 3 М розчином NaOH. Методика модифікування детально описана у пункті 3.2.1. Кратність обробки

кожного зразка від 1 до 6 разів. Кожне наступне модифікування ми здійснювали через 24 год після попереднього.

Важливу інформацію в плані оцінки доцільності кратності хімічного модифікування БТ презентують експериментальні результати, висвітлені на рис. 4.16.

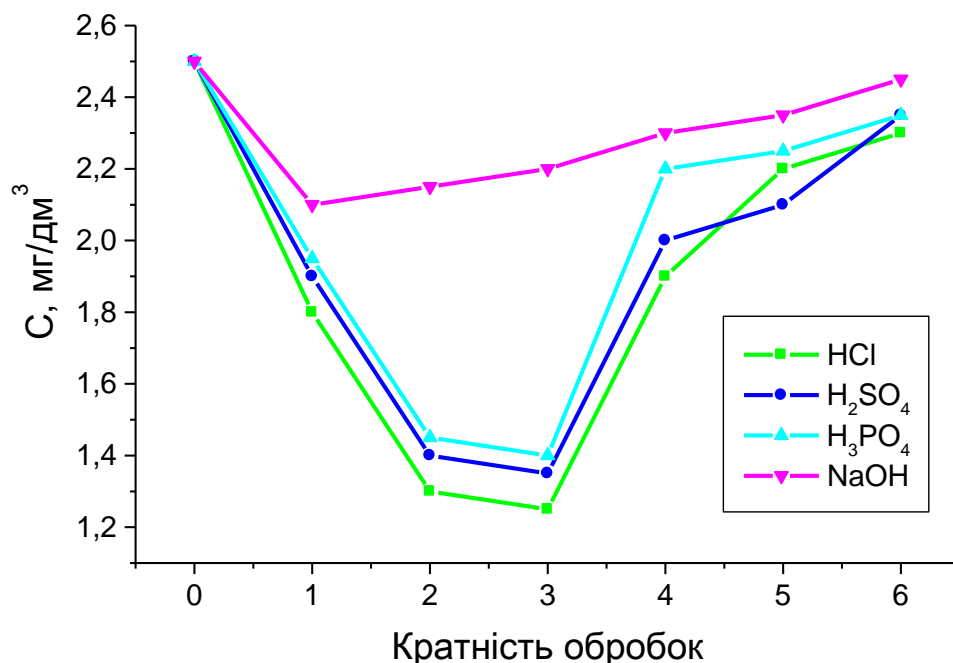


Рис. 4.16. Вплив кратності хімічних обробок на залишкову концентрацію йонів Zn^{2+} у розчині після адсорбції

Аналіз даних рис. 4.16 вказує на той факт, що кислотна обробка активує БТ по відношенню до йонів Zn^{2+} . На основі одержаних результатів можна зробити висновок про те, що для оптимальної активації туфу достатньою є його двох- трьохкратна обробка у кислоті. Кратність лужної модифікації БТ виявилася недоцільною – після першої обробки у розчині NaOH адсорбція йонів Zn^{2+} підвищується у порівнянні з немодифікованим туфом, а потім спостерігається поступове зниження сорбції йону пропорційне кратності обробок. Найкращим модифікатором є розчин HCl.

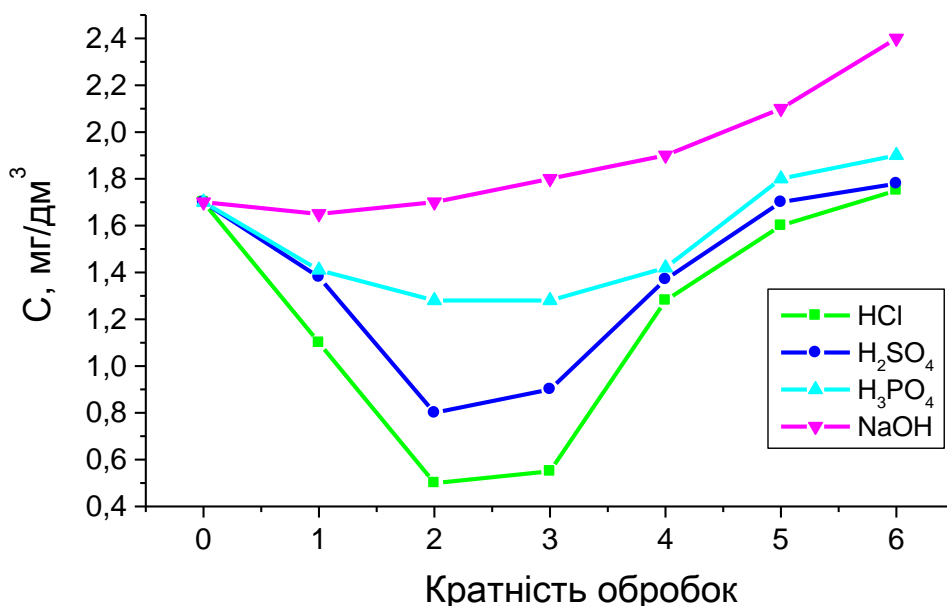


Рис. 4.17. Вплив кратності хімічних обробок на залишкову концентрацію іонів Mn^{2+} у розчині після адсорбції

Аналіз рис. 4.17 показує, що кислотна обробка активує БТ по відношенню до іонів Mn^{2+} . На основі одержаних результатів можна зробити висновок про те, що для оптимальної активації туфу достатньою є його двохкратна обробка у кислоті. Найкращі результати спостерігаються при двократній модифікації у розчинах сульфатної та хлоридної кислот (адсорбція проходить у 2,1–3,4 рази краще). Кратність лужної модифікації БТ, як і по відношенню до іонів Zn^{2+} виявилася недоцільною – після першої обробки у розчині NaOH адсорбція іонів Zn^{2+} незначно підвищується у порівнянні з немодифікованим туфом, а потім спостерігається поступове зниження сорбції йону пропорційне кратності обробок. Під час 4, 5, 6 обробок величина сорбції йону Mn^{2+} в 1,2–1,5 рази зменшується у порівнянні з природною формою БТ.

Дані рис. 4.18 підтверджують наше припущення про те, що кислотна обробка активує БТ по відношенню до іонів Pb^{2+} . Для оптимальної активації туфу достатньою є його двохкратна обробка у кислоті. Найкращі результати спостерігаються при двократній модифікації у розчині хлоридної кислоти (адсорбція проходить у 2,2 рази

краще). Дещо гірші результати спостерігаються для розчинів H_2SO_4 та H_3PO_4 . Кратність лужної модифікації БТ, як і по відношенню до іонів Zn^{2+} та Mn^{2+} виявилася недоцільною – уже після першої обробки у розчині $NaOH$ адсорбція йону Pb^{2+} зменшується у порівнянні з немодифікованим туфом.

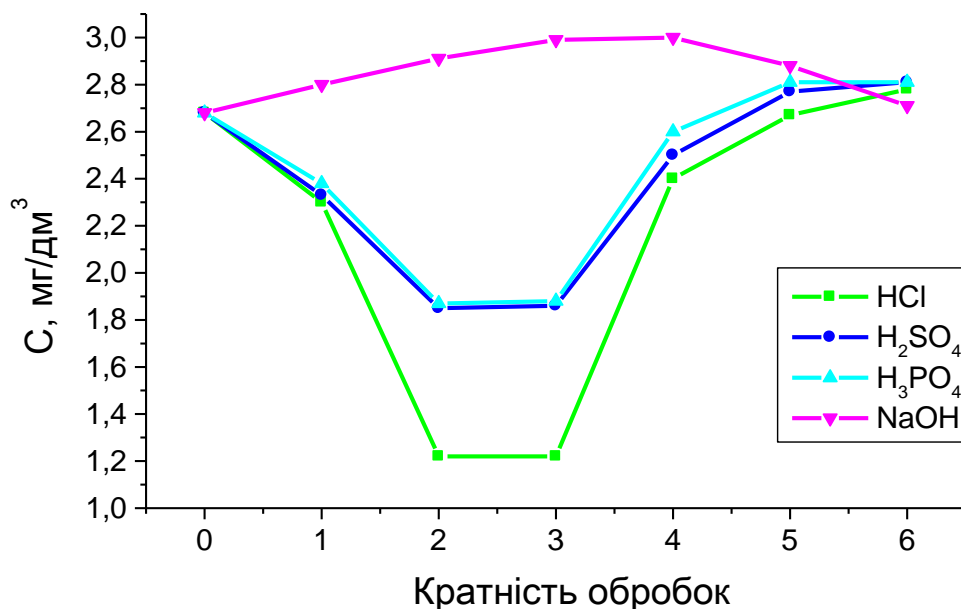


Рис. 4.18. Вплив кратності хімічних обробок на залишкову концентрацію іонів Pb^{2+} у розчині після адсорбції

Отже, проведені дослідження й отримані результати свідчать про те, що хімічна обробка БТ у розчинах кислот призводить до активації його адсорбційних властивостей по відношенню до ЙВМ, хімічна обробка в розчині лугу, навпаки, дезактивує адсорбційну здатність БТ до ЙВМ. На нашу думку ця обставина пов'язана із хімічним складом і з кристалічною будовою туфу. На відміну від таких відомих природних мінеральних сорбентів, як вермикуліт і монтморилоніт, для яких характерна шарувата структура [1; 5], базальтовому туфу притаманні елементи цеолітної структури. А як відомо [1; 5; 52; 292], для природних цеолітів також не завжди здійснюється очікувана залежність між способом хімічного модифікування та їх адсорбційною активністю. На нашу думку ця обставина пов'язана із хімічним складом та з кристалічною будовою

туфу. Найоптимальнішою та економічно вигідною є двократна обробка у розчинах кислот.

4.2.3. Порівняльний аналіз сорбційних властивостей базальтового туфу з іншими мінеральними сорбентами

Адсорбційні технології із залученням ПМС мінералів за мінімальних економічних витрат та високої ефективності, поправу вважаються одними з перспективних методів очищення вод від йонних і молекулярних забруднень. Ефективність адсорбційних методів очищення залежить від хімічної природи адсорбента, питомої поверхні зразків, активності адсорбційних центрів та їх доступності.

У наукових публікаціях Д.Ф. Овчаренка, Ю.І. Тарасевича [1; 5; 20; 23; 35; 50; 53], А.Д. Смирнова [93] та інших вперше була відзначена перспективність застосування в технології сорбційного очищення стічних вод від йонів металів матеріалів і мінералів, що належать до різних класів ПМС. Продовжуючи цю тематику дослідження нами був проведений порівняльний аналіз сорбційної активності базальтового туфу з активністю відомих ПМС. У якості модельних адсорбентів були вибрані водні розчини $Zn(NO_3)_2$ і $Co(NO_3)_2$ з концентраціями 0,01–1,0 ммоль/л на дисперсних природних та хімічно модифікованих формах ПМС.

Хімічне модифікування природних мінеральних сорбентів проводили 3 М розчином хлоридної кислоти за однакових умов. Методика кислотного модифікування описана у пункті 3.2.1. Контроль за зміною концентрації досліджуваних йонів здійснювали методом атомно-адсорбційної спектроскопії. Питому поверхню досліджуваних зразків природних сорбентів (табл. 4.17) вимірювали за допомогою приладу ГХ-1.

Питома поверхня природних та хімічно модифікованих зразків ПМС

№ з/п	ПМС	Назва та місцезнаходження родовища	S _{пит.} природних зразків, м ² /г	S _{пит.} хімічно модифікованих зразків, м ² /г
1.	Клиноптилоліт	„Сокирниця” Закарпатська обл.	11,7	39,5
2.	Бентонітова глина	„Ташківське” Хмельницька обл.	79,0	237,0
3.	Цеоліт	„Сокирниця” Закарпатська обл.	15,0	108,0
4.	Базальтовий туф	„Полицьке-2” Рівненська обл.	7,25	40,1
5.	Морденіт	„Сокирниця” Закарпатська обл.	10,9	35,1
6.	Опока	„Рава-Руське” Львівська обл.	117,0	10,3

Ізотерми сорбції йонів Zn^{2+} і Co^{2+} на досліджуваних зразках ПМС представлені на рис. 4.19–4.20.

Аналіз ізотерм сорбції дозволяє виявити певні закономірності і визначити місце БТ серед відомих сорбентів.

1. Для всіх досліджуваних ПМС ізотерми сорбції мають класичний вигляд з виходом на граничні значення величин сорбції, що дає змогу оцінити їх сорбційну ємність [298; 312–316].
2. У випадку природних не модифікованих форм ПМС їх сорбційна активність в більшій мірі визначається природою сорбента і, практично, не залежить від рівноважної концентрації сорбента в розчині. По відношенню до йонів Zn^{2+} мінімальна сорбційна ємність спостерігається для опоки (0,025 ммоль/г), максимальна – бентонітової глини (0,6 ммоль/г) [298; 313]. Базальтовий туф займає проміжне місце між цеолітом та бентонітовою глиною і характеризується граничною величиною сорбції 0,4 ммоль/г [314]. Аналогічний розподіл ПМС за активністю спостерігається, в принципі, і для сорбції йонів Co^{2+} .

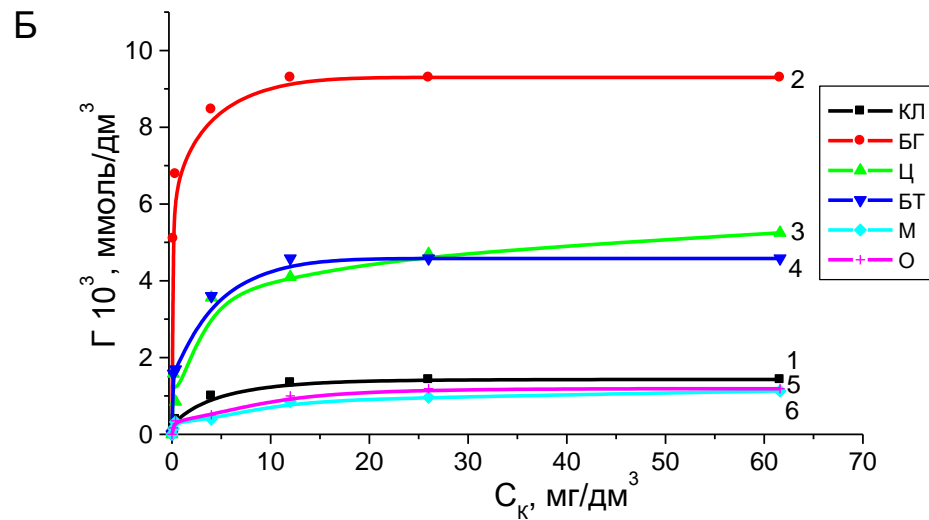
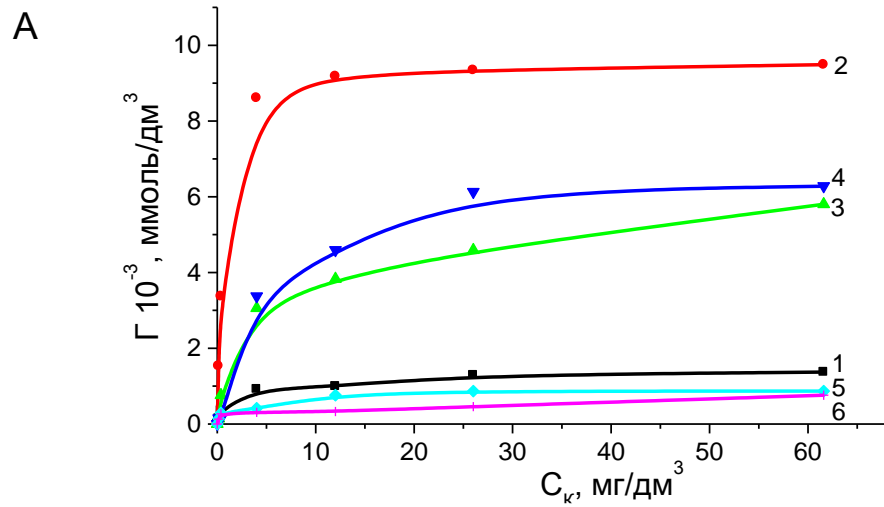


Рис. 4.19. Ізотерми адсорбції йонів А – Zn^{2+} і Б – Co^{2+} природними формами сорбентів: 1 – клиноптилоліт; 2 – бентонітова глина; 3 – цеоліт; 4 – базальтовий туф; 5 – морденіт; 6 – опока

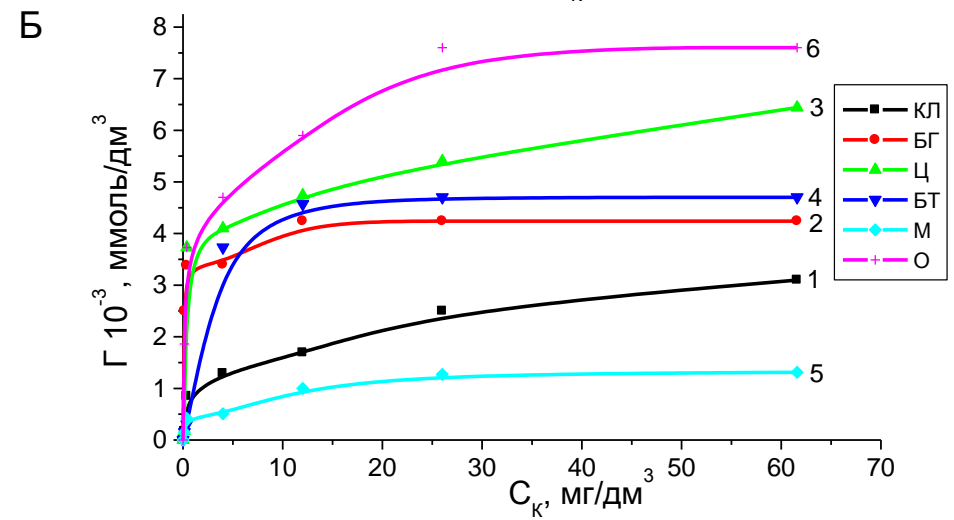
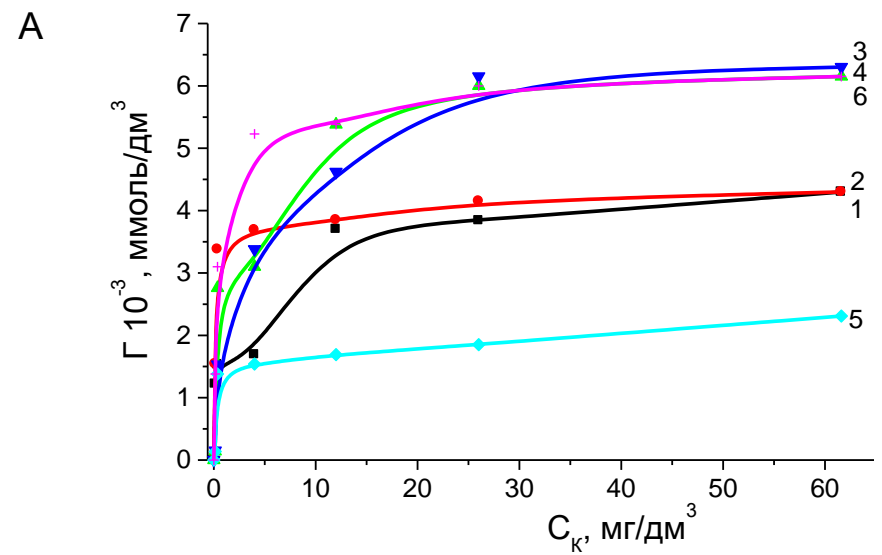


Рис. 4.20. Ізотерми адсорбції йонів А – Zn^{2+} і Б – Co^{2+} хімічно модифікованими формами сорбентів: 1 – клиноптилоліт; 2 – бентонітова глина; 3 – цеоліт; 4 – базальтовий туф; 5 – морденіт; 6 – опока

3. Кислотне модифікування матеріалів суттєво змінює їх сорбційну активність по відношенню до іонів Zn^{2+} та Co^{2+} . В цьому випадку, факторами, які визначають місце ПМС в рядах сорбційної ємності є природа сорбента і сорбата, а також рівноважна концентрація останнього в розчині. Так, для сорбції іонів Zn^{2+} можна виділити дві області концентрацій в яких БТ займає різні позиції в ряду зростання сорбційної ємності:

$$C < 0,1 \text{ М} - \text{М} < \text{КЛ} < \text{БТ} \approx \text{О} < \text{БГ} < \text{Ц};$$

$$C > 0,1 \text{ М} - \text{М} < \text{КЛ} \approx \text{БТ} < \text{БГ} < \text{О} < \text{Ц}.$$

У випадку сорбції іонів Co^{2+} на кислотно модифікованих зразках ПМС ряди сорбційної ємності мають наступний вигляд:

$$C < 0,1 \text{ М} - \text{М} < \text{КЛ} < \text{БТ} \approx \text{БГ} < \text{Ц} < \text{О};$$

$$C > 0,1 \text{ М} - \text{М} < \text{КЛ} < \text{БГ} < \text{БТ} < \text{Ц} < \text{О}.$$

Гранична величина сорбції іонів Zn^{2+} на хлоридно модифікованому БТ становить 0,37 ммоль/л і співрозмірна з сорбційною ємністю цеоліту [315] та опоки [316], а гранична величина сорбції іонів Co^{2+} – 0,23 ммоль/г, яка займає проміжне місце між сорбційною ємністю зразків бентонітової глини і цеоліту.

4. Отже, на підставі проведених досліджень та отриманих результатів можна зробити висновок, що базальтовий туф (природна й хімічно модифікована форми) за сорбційною активністю по відношенню до іонів Zn^{2+} і Co^{2+} практично не поступаються відомим сорбентам, а в окремих випадках переважає їх.

4.3. Вплив хіміко-термічної обробки на адсорбційні властивості базальтового туфу

4.3.1. Сорбція йонів важких металів на хіміко-термічно модифікованих зразках базальтового туфу

Аналіз сучасних тенденцій в галузі створення ефективних сорбентів на основі природної мінеральної сировини шляхом модифікування поверхні показує, що засобами цілеспрямованого впливу на структуру та адсорбційні властивості мінералів є термічна й хімічна обробки [45; 52], або їх поєднання.

Вплив хіміко-термічної обробки на сорбційні властивості БТ ми вивчали на порошкоподібних ($d = 80\text{--}120$ мкм) та гранулах ($d = 1\text{--}2$ мм). Сорбцію йонів важких металів проводили з розчинів їх нітратів за початкової концентрації $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. У таблицях 4.18–4.22 представлені кількісні показники сорбції йонів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} і H^+ та значення суспензійного ефекту (ΔpH) для порошкоподібних зразків базальтового туфу в порошкоподібних розчинах сорбатів [80].

Таблиця 4.18

Сорбція йонів Cu^{2+} (час сорбції 24 години, $m/V = 1 : 100$)

№ з/п	Модифікатор і температура прожарювання, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH	Величина сорбції йону H^+ , ммоль/г
1.	HCl, 105	0,96	92,2	1,134	0,0178	0,663	0,63
2.	HCl, 250	0,545	95,5	1,175	0,0185	0,690	0,66
3.	HCl, 400	0,71	94,2	1,159	0,0182	0,711	0,70
4.	HCl, 500	0,98	92,0	1,132	0,0178	0,759	0,78
5.	H ₂ SO ₄ , 105	3,15	74,4	0,915	0,0144	0,167	0,19
6.	H ₂ SO ₄ , 250	2,12	82,8	1,018	0,0160	0,023	0,14
7.	H ₂ SO ₄ , 400	2,805	77,2	0,949	0,0149	0,474	0,40
8.	H ₂ SO ₄ , 500	3,07	75,0	0,923	0,0145	0,284	0,26
9.	H ₃ PO ₄ , 105	0,39	96,8	1,191	0,0187	1,559	3,05

10.	H ₃ PO ₄ , 250	0,29	97,6	1,201	0,0189	0,889	1,05
11.	H ₃ PO ₄ , 400	0,3	97,5	1,200	0,0189	0,474	0,4
12.	H ₃ PO ₄ , 500	0,72	94,1	1,158	0,0182	1,138	1,87
13.	HNO ₃ , 105	2,455	80,0	0,984	0,0155	0,578	0,52
14.	HNO ₃ , 250	0,340	97,2	1,196	0,0188	0,06	0,16
15.	HNO ₃ , 400	0,45	96,2	1,169	0,0184	0,612	0,56
16.	HNO ₃ , 500	0,83	93,1	1,131	0,0178	1,135	1,86

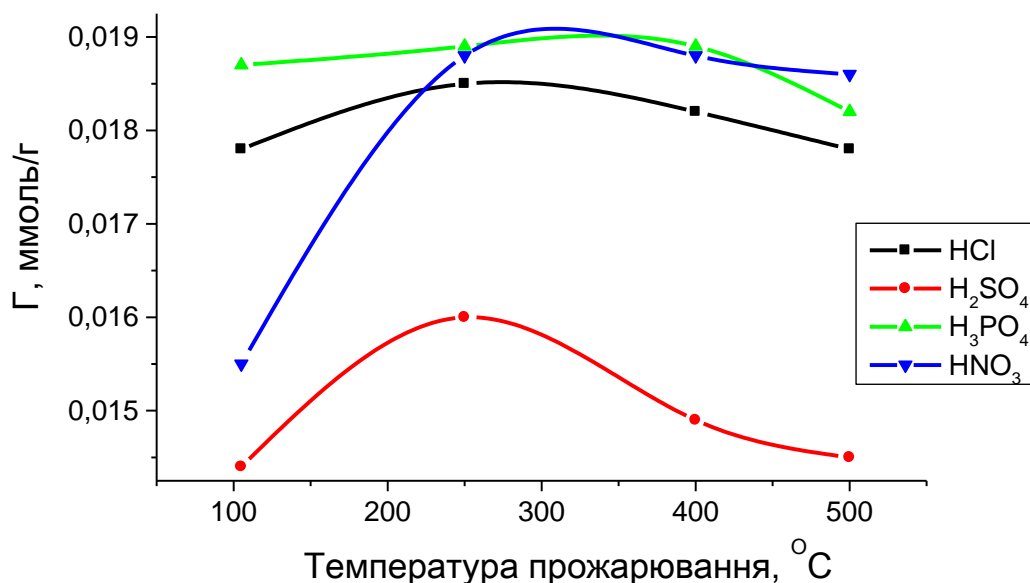


Рис. 4.21. Вплив температури прожарювання кислотно модифікованих зразків БТ на величину сорбції йонів Cu²⁺

Проаналізувавши дані таблиці 4.18 та рис. 4.21 ми бачимо, що температура прожарювання кислотно модифікованих зразків базальтового туфу суттєво впливає на величину сорбції йонів Cu²⁺. Найбільша величина сорбції для всіх кислотно модифікованих зразків БТ спостерігається при температурі 250–300 °C. Найкращими модифікаторами в поєднанні з термічною обробкою є розчини хлоридної, фосфатної та нітратної кислот. Сульфатна кислота в поєднанні з термообробкою знижує адсорбційні властивості БТ по відношенню до йонів Cu²⁺.

Сорбція іонів Zn^{2+} (час сорбції 24 години, $m/V = 1 : 100$)

№ з/п	Модифікатор і температура прожарювання, °C	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH	Величина сорбції йону H^+ , ммоль/г
1.	HCl, 105	2,295	82,1	1,050	0,0160	1,571	1,69
2.	HCl, 250	1,190	90,7	1,161	0,0178	0,916	0,39
3.	HCl, 400	1,261	90,1	1,154	0,0175	1,211	0,74
4.	HCl, 500	2,297	82,1	1,050	0,0161	1,321	0,93
5.	H ₂ SO ₄ , 105	7,4	42,2	0,540	0,0083	0,339	0,099
6.	H ₂ SO ₄ , 250	5,50	57,0	0,730	0,0112	1,174	0,69
7.	H ₂ SO ₄ , 400	5,96	53,4	0,684	0,0104	1,086	0,56
8.	H ₂ SO ₄ , 500	7,43	41,9	0,537	0,0082	1,006	0,47
9.	H ₃ PO ₄ , 105	1,54	87,9	1,126	0,0172	1,332	0,99
10.	H ₃ PO ₄ , 250	1,40	89,1	1,140	0,0174	1,124	0,61
11.	H ₃ PO ₄ , 400	1,49	88,4	1,131	0,0173	1,287	0,93
12.	H ₃ PO ₄ , 500	1,59	87,6	1,121	0,0171	1,486	1,42
13.	HNO ₃ , 105	4,75	62,8	0,805	0,0129	0,817	0,30
14.	HNO ₃ , 250	2,78	78,3	1,002	0,0153	0,911	0,38
15.	HNO ₃ , 400	3,45	73,1	0,936	0,0143	1,112	0,60
16.	HNO ₃ , 500	3,81	70,3	0,900	0,0138	1,214	0,76

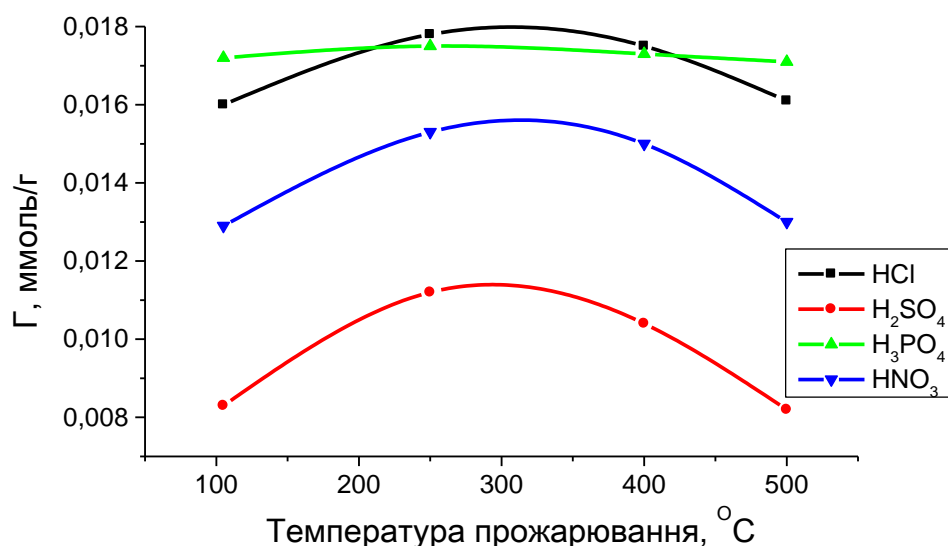


Рис. 4.22. Вплив температури прожарювання кислотно модифікованих зразків БТ на величину сорбції іонів Zn^{2+}

Проаналізувавши дані таблиці 4.19 та рис. 4.22 ми бачимо, що температура прожарювання кислотно модифікованих зразків базальтового туфу суттєво впливає на величину сорбції іонів Zn^{2+} . Найбільша величина сорбції для всіх кислотно модифікованих зразків БТ спостерігається при температурі 250–350 °С. Всі ізотери сорбції мають дугоподібну форму, крім ізотери сорбції зразка БТ, модифікованого H_3PO_4 , котра має форму прямої лінії. Найкращими модифікаторами в поєднанні з термічною обробкою є розчини хлоридної та фосфатної кислот. Сульфатна кислота в поєднанні з термообробкою є найгіршим модифікатором і знижує адсорбційні властивості БТ.

Таблиця 4.20

Сорбція іонів Mn^{2+} (час сорбції 24 години, $m/V = 1: 100$)

№ з/п	Модифікатор і температура прожарювання, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH	Величина сорбції йону H^+ , ммоль/г
1.	HCl, 105	3,22	80,7	1,348	0,0246	1,221	1,7
2.	HCl, 250	1,14	93,2	1,556	0,0283	1,328	2,19
3.	HCl, 400	3,46	79,3	1,324	0,0241	1,292	1,99
4.	HCl, 500	4,11	75,4	1,259	0,0229	1,281	1,95
5.	H ₂ SO ₄ , 105	6,40	61,7	1,030	0,0188	0,239	0,18
6.	H ₂ SO ₄ , 250	3,90	76,6	1,280	0,0233	0,458	0,29
7.	H ₂ SO ₄ , 400	5,16	69,1	1,154	0,0210	1,087	1,25
8.	H ₂ SO ₄ , 500	6,38	61,7	1,032	0,0187	1,141	1,42
9.	H ₃ PO ₄ , 105	3,90	76,6	1,280	0,0223	1,411	2,63
10.	H ₃ PO ₄ , 250	1,91	88,6	1,479	0,0269	0,988	1,0
11.	H ₃ PO ₄ , 400	3,88	76,8	1,282	0,0234	1,281	1,95
12.	H ₃ PO ₄ , 500	4,61	72,3	1,209	0,0220	1,308	2,04
13.	HNO ₃ , 105	6,57	60,6	1,013	0,0185	0,775	0,6
14.	HNO ₃ , 250	4,45	73,3	1,225	0,0223	0,812	0,66
15.	HNO ₃ , 400	4,91	70,5	1,176	0,0214	1,077	1,22
16.	HNO ₃ , 500	6,39	61,7	1,028	0,0187	1,151	1,44

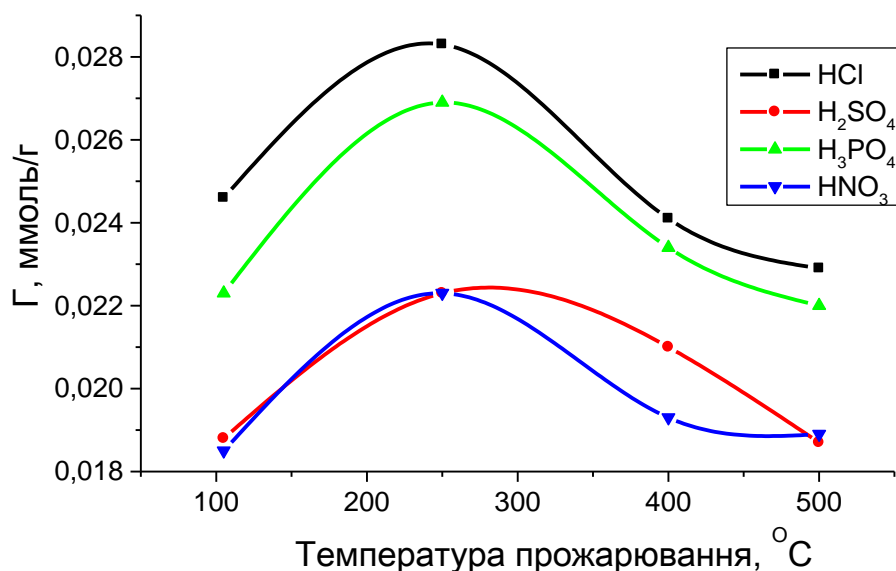


Рис. 4.23. Вплив температури прожарювання кислотно модифікованих зразків БТ на величину сорбції йонів Mn^{2+}

Проаналізувавши дані табл. 4.20 та рис. 4.23 ми бачимо, що температура прожарювання кислотно модифікованих зразків базальтового туфу суттєво впливає на величину сорбції йонів Mn^{2+} . Найбільша величина сорбції для всіх кислотно модифікованих зразків БТ спостерігається при температурі 250–280 °C. Найкращими модифікаторами в поєднанні з термічною обробкою є розчини хлоридної та фосфатної кислот. Сульфатна та нітратна кислота знижує адсорбційні властивості БТ.

Таблица 4.21

Сорбція йонів Pb^{2+} (час сорбції 24 години, $m/V = 1 : 100$)

№ з/п	Модифікатор і температура прожарювання, °C	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH	Величина сорбції йону H^+ , ммоль/г
1.	HCl, 105	4,175	83,2	2,063	0,0099	0,477	3,26
2.	HCl, 250	1,35	94,6	2,345	0,0113	0,698	5,43
3.	HCl, 400	3,251	86,8	2,155	0,0104	0,601	4,33
4.	HCl, 500	4,118	83,4	2,068	0,0099	0,478	3,19
5.	H ₂ SO ₄ , 105	5,95	76,0	1,885	0,0091	0,453	3,02
6.	H ₂ SO ₄ , 250	2,8	88,7	2,200	0,0106	1,554	38,6

Продовження табл. 4.21

7.	H ₂ SO ₄ , 400	7,7	68,9	1,710	0,0083	0,125	1,45
8.	H ₂ SO ₄ , 500	8,5	65,6	1,630	0,0078	0,204	1,69
9.	H ₃ PO ₄ , 105	2,05	91,7	2,275	0,0109	0,202	1,73
10.	H ₃ PO ₄ , 250	1,05	95,8	2,375	0,0115	1,034	11,75
11.	H ₃ PO ₄ , 400	2,35	90,5	2,245	0,0108	0,193	1,69
12.	H ₃ PO ₄ , 500	4,30	82,7	2,050	0,0099	1,014	11,23
13.	HNO ₃ , 105	2,65	89,3	2,215	0,0107	0,212	1,73
14.	HNO ₃ , 250	2,05	91,7	2,275	0,0109	1,136	14,53
15.	HNO ₃ , 400	3,01	87,8	2,168	0,0105	0,183	1,62
16.	HNO ₃ , 500	4,31	82,5	2,038	0,0098	1,026	11,28
6.	H ₂ SO ₄ , 250	2,8	88,7	2,200	0,0106	1,554	38,6
7.	H ₂ SO ₄ , 400	7,7	68,9	1,710	0,0083	0,125	1,45
8.	H ₂ SO ₄ , 500	8,5	65,6	1,630	0,0078	0,204	1,69
9.	H ₃ PO ₄ , 105	2,05	91,7	2,275	0,0109	0,202	1,73
10.	H ₃ PO ₄ , 250	1,05	95,8	2,375	0,0115	1,034	11,75

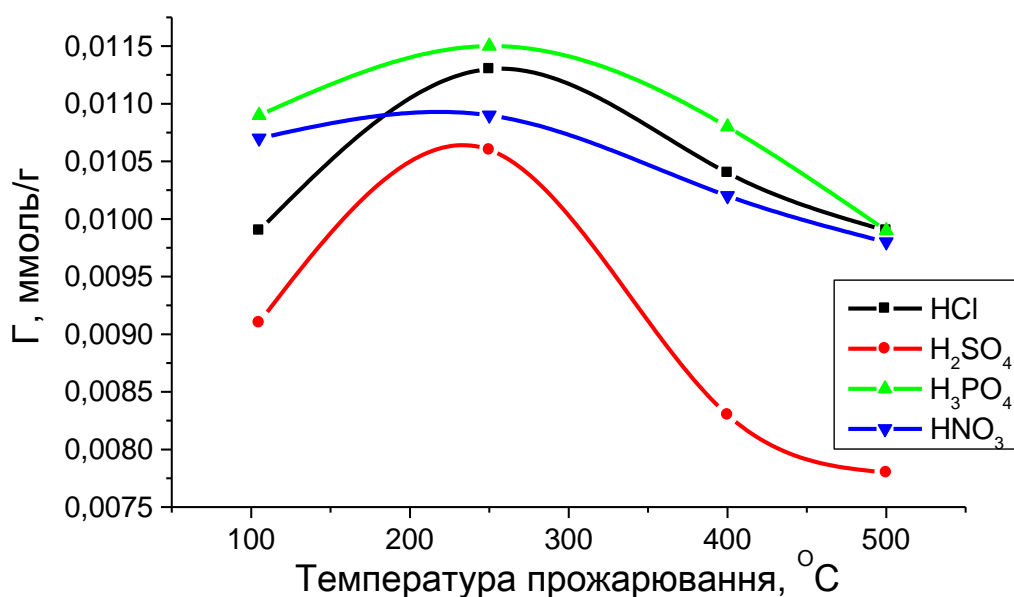


Рис. 4.24. Вплив температури прожарювання кислотно модифікованих зразків БТ на величину сорбції йонів Рb²⁺

Проаналізувавши дані таблиці 4.21 та рис. 4.24 ми бачимо, що температура прожарювання кислотно модифікованих зразків базальтового туфу суттєво впливає на величину сорбції йонів Рb²⁺. Найбільша величина сорбції для всіх кислотно модифікованих зразків БТ спостерігається при температурі 250–280 °С. Найкращими

модифікаторами в поєднанні з термічною обробкою є розчини хлоридної та фосфатної кислот. Сульфатна кислота знижує адсорбційні властивості БТ.

Таблиця 4.22

Сорбція іонів Ni^{2+} (час сорбції 24 години, $m/V = 1 : 100$)

№ з/п	Модифікатор і температура прожарювання, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH	Величина сорбції йону H^+ , ммоль/г
1.	HCl, 105	1,021	84,2	0,545	0,0096	1,077	0,37
2.	HCl, 250	0,713	88,9	0,576	0,0098	2,334	6.65
3.	HCl, 400	1,122	82,6	0,536	0,0091	1,776	1,86
4.	HCl, 500	1,192	81,6	0,529	0,0090	1,275	0,59
5.	H ₂ SO ₄ , 105	0,740	88,6	0,574	0,0098	0,571	0,12
6.	H ₂ SO ₄ , 250	0,340	94,8	0,614	0,0105	0,111	0,04
7.	H ₂ SO ₄ , 400	0,798	87,7	0,568	0,0097	1,07	0,36
8.	H ₂ SO ₄ , 500	0,957	85,2	0,552	0,0094	0,495	0,097
9.	H ₃ PO ₄ , 105	1,5	76,8	0,498	0,0085	1,725	1,67
10.	H ₃ PO ₄ , 250	1,03	84,1	0,545	0,0096	1,611	1,27
11.	H ₃ PO ₄ , 400	1,41	78,2	0,507	0,0086	1,38	0,75
12.	H ₃ PO ₄ , 500	2,095	67,7	0,438	0,0075	1,362	0,71
13.	HNO ₃ , 105	2,125	67,2	0,435	0,0074	1,499	0,98
14.	HNO ₃ , 250	1,210	81,3	0,527	0,0089	0,2	0,049
15.	HNO ₃ , 400	1,61	75,1	0,483	0,0081	1,391	0,77
16.	HNO ₃ , 500	2,095	67,7	0,438	0,0075	1,362	0,71

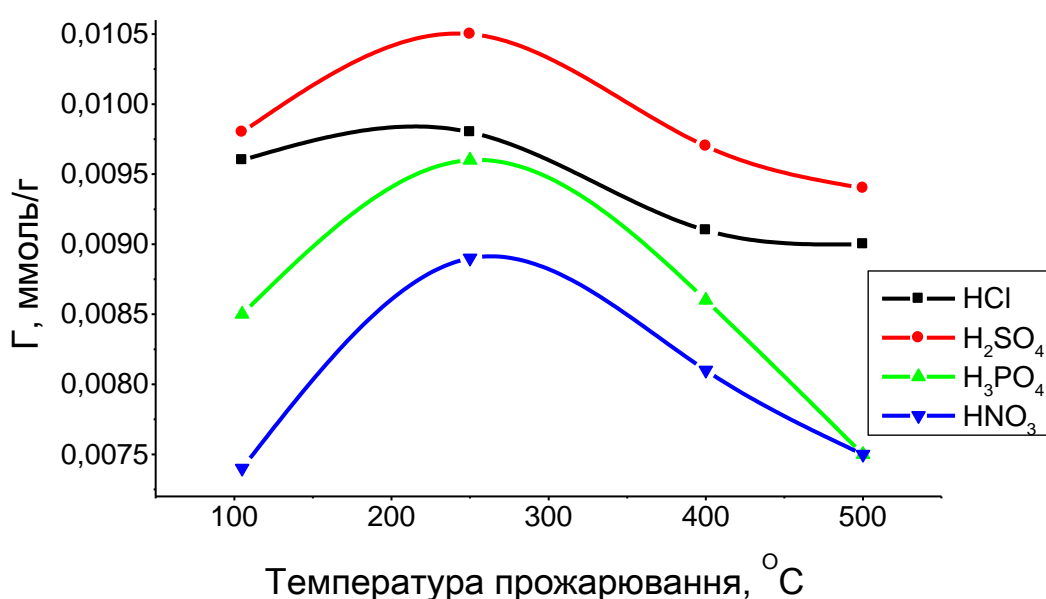


Рис. 4.25. Вплив температури прожарювання кислотно модифікованих зразків БТ на величину сорбції йонів Ni^{2+}

Проаналізувавши дані таблиці 4.22 та рис. 4.25 ми бачимо, що температура прожарювання кислотно модифікованих зразків базальтового туфу суттєво впливає на величину сорбції іонів Ni^{2+} . Найбільша величина сорбції для всіх кислотно модифікованих зразків БТ спостерігається при температурі 250–280 °С. На відміну від попередніх випадків, де сульфатна кислота виступала у ролі найгіршого модифікатора, при сорбції іонів ніколу сульфатна та хлоридна кислоти є найкращими модифікаторами в поєднанні з термічною обробкою. Найгіршим модифікатором є розчин нітратної кислоти.

Отримані результати свідчать про те, що хіміко-термічне модифікування по відношенню до БТ є специфічним (рис. 4.26).

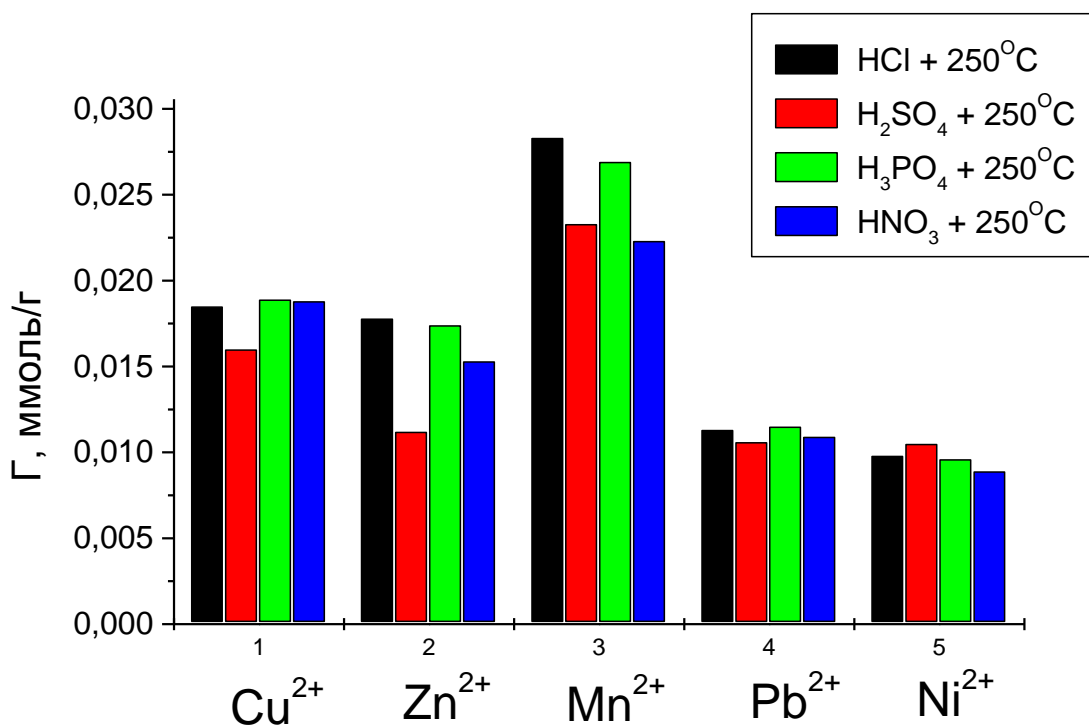


Рис. 4.26. Порівняння ефективності модифікаторів при сорбції іонів важких металів на хіміко-термічно модифікованих зразках БТ

Такі кислоти, як хлоридна та фосфатна в поєднанні з термічною обробкою активують адсорбційну здатність БТ, а обробка в розчині сульфатної кислоти, навпаки, призводить до деякого зменшення

адсорбції досліджуваних іонів металів. Проте, у випадку сорбції іонів Ni^{2+} сульфатна кислота виступає у ролі найкращого модифікатора, а нітратна кислота, котра була посереднім модифікатором у попередніх випадках – у ролі найгіршого.

Проаналізувавши дані рисунка 4.26, ми можемо також відмітити величину сорбції іонів металів на хіміко-термічно модифікованих зразках БТ. Величина сорбції досліджуваних іонів металів зростає в ряду $Ni^{2+} < Pb^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Mn^{2+}$.

Вплив хіміко-термічної обробки на адсорбційні властивості БТ на гранулах БТ ми вивчали на прикладі іонів важких металів – Zn^{2+} , Mn^{2+} та Pb^{2+} . Аналогічно до порошкоподібних зразків БТ сорбцію іонів важких металів проводили з розчинів їх нітратів (концентрація $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) на гранулах сорбента. Отримані результати наведені в таблицях 4.23–4.25 та рисунках 4.27–4.29.

Таблиця 4.23

Сорбція іонів Zn^{2+} (час сорбції 24 години, $m/V = 1 : 100$)

№ з/п	Модифікатор і температура прожарювання, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH	Величина сорбції йону H^+ , ммоль/г
1.	HCl, 105	2,491	80,5	1,031	0,0158	1,581	2,05
2.	HCl, 250	1,328	89,6	1,147	0,0175	1,327	1,14
3.	HCl, 400	1,523	88,1	1,127	0,0172	1,421	1,42
4.	HCl, 500	7,121	44,4	0,568	0,0087	4,458	15,47
5.	H ₂ SO ₄ , 105	7,52	41,3	0,528	0,0081	0,394	0,133
6.	H ₂ SO ₄ , 250	5,71	55,4	0,709	0,0108	0,842	0,375
7.	H ₂ SO ₄ , 400	6,11	52,3	0,669	0,0102	0,913	0,441
8.	H ₂ SO ₄ , 500	7,64	40,3	0,516	0,0079	4,297	10,68
9.	H ₃ PO ₄ , 105	1,62	87,3	1,118	0,0171	1,380	1,29
10.	H ₃ PO ₄ , 250	1,52	88,1	1,128	0,0172	0,883	0,41
11.	H ₃ PO ₄ , 400	1,58	87,6	1,112	0,0170	1,126	0,72
12.	H ₃ PO ₄ , 500	6,24	51,3	0,656	0,0100	4,116	7,04
13.	HNO ₃ , 105	5,10	60,2	0,770	0,0118	3,155	77,0
14.	HNO ₃ , 250	2,91	77,3	0,989	0,0151	1,555	1,93
15.	HNO ₃ , 400	3,01	76,5	0,979	0,0150	1,846	3,78
16.	HNO ₃ , 500	7,12	44,4	0,568	0,0087	4,603	21,6

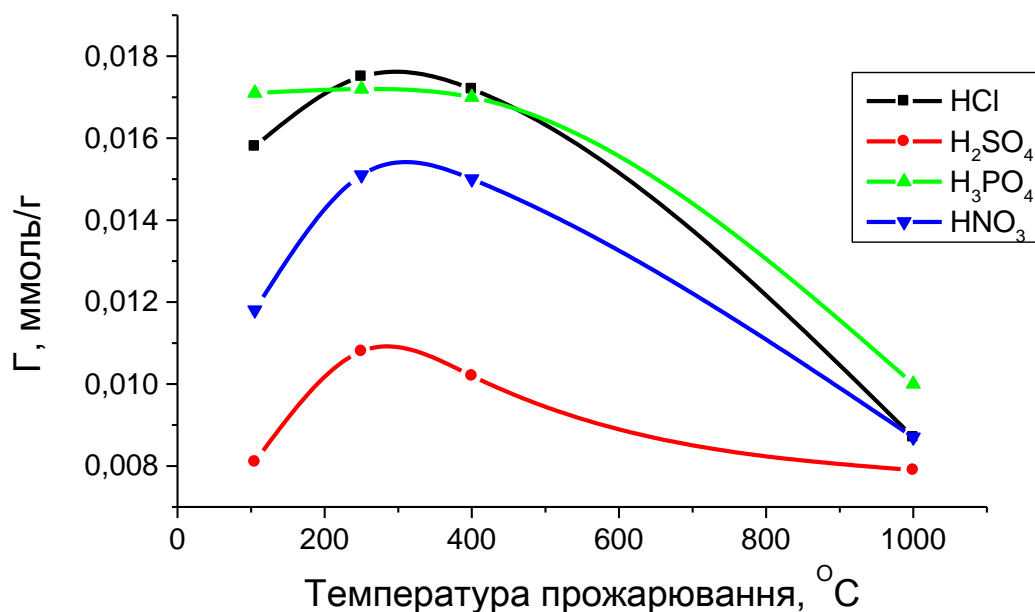


Рис. 4.27. Вплив температури прожарювання кислотно модифікованих гранул БТ на величину сорбції йонів Zn^{2+}

Аналіз даних таблиці 4.23 та рис. 4.27 показав, що температура прожарювання кислотно модифікованих гранул базальтового туфу суттєво впливає на величину сорбції йонів Zn^{2+} . Найбільша величина сорбції для всіх кислотно модифікованих зразків БТ спостерігається при температурі 250–300 °C, а далі поступово спадає з підвищенням температури. Найкращими модифікаторами у поєднанні з температурою є розчини хлоридної та фосфатної кислот. Найгіршим модифікатором є розчин сульфатної кислоти.

Таблиця 4.24

Сорбція йонів Mn^{2+} (час сорбції 24 години, $m/V = 1 : 100$)

№ з/п	Модифікатор і температура прожарювання, °C	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH	Величина сорбції йону H^+ , ммоль/г
1.	HCl, 105	3,39	79,7	1,331	0,0242	1,732	0,23
2.	HCl, 250	1,28	92,3	1,542	0,0281	1,228	0,073
3.	HCl, 400	3,69	77,9	1,301	0,0237	1,741	0,24
4.	HCl, 500	10,4	37,7	0,630	0,0115	3,534	14,8
5.	H ₂ SO ₄ , 105	7,51	55,0	0,919	0,0167	0,239	0,0074

6.	H ₂ SO ₄ , 250	4,42	73,5	1,228	0,0224	0,282	0,0083
7.	H ₂ SO ₄ , 400	5,97	64,3	1,073	0,0195	0,286	0,0083
8.	H ₂ SO ₄ , 500	13,6	18,6	0,310	0,0056	2,913	3,53
9.	H ₃ PO ₄ , 105	4,44	73,4	1,226	0,0223	1,204	0,069
10.	H ₃ PO ₄ , 250	2,10	87,4	1,460	0,0266	0,676	0,02
11.	H ₃ PO ₄ , 400	4,11	75,4	1,259	0,0229	0,808	0,028
12.	H ₃ PO ₄ , 500	10,6	36,5	0,610	0,0111	2,651	1,93
13.	HNO ₃ , 105	6,87	58,9	0,983	0,0179	0,449	0,012
14.	HNO ₃ , 250	4,71	71,8	1,199	0,0218	1,496	0,14
15.	HNO ₃ , 400	5,83	65,1	1,087	0,0198	1,507	0,14
16.	HNO ₃ , 500	10,4	37,7	0,630	0,0115	2,204	0,69

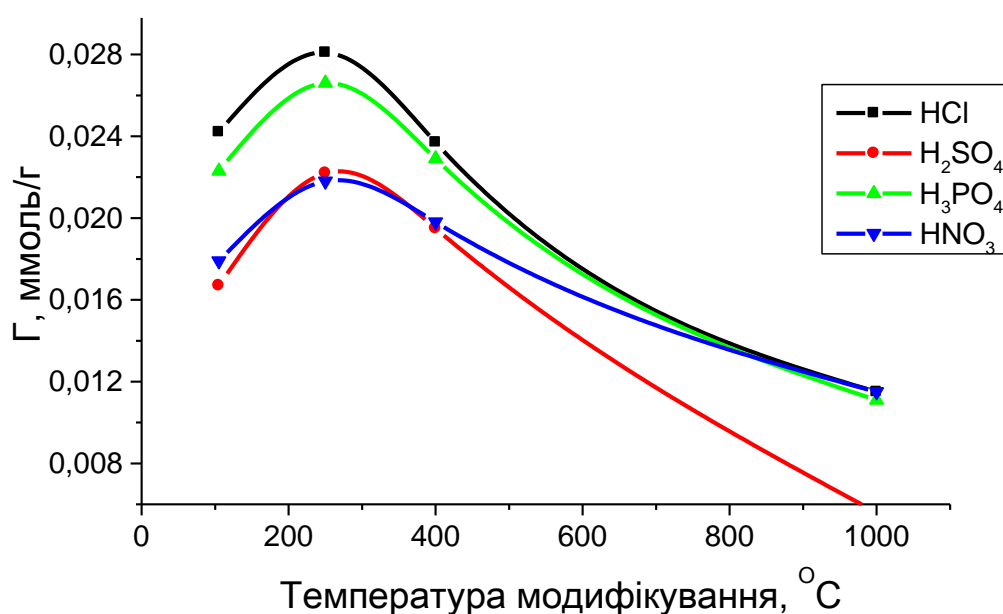


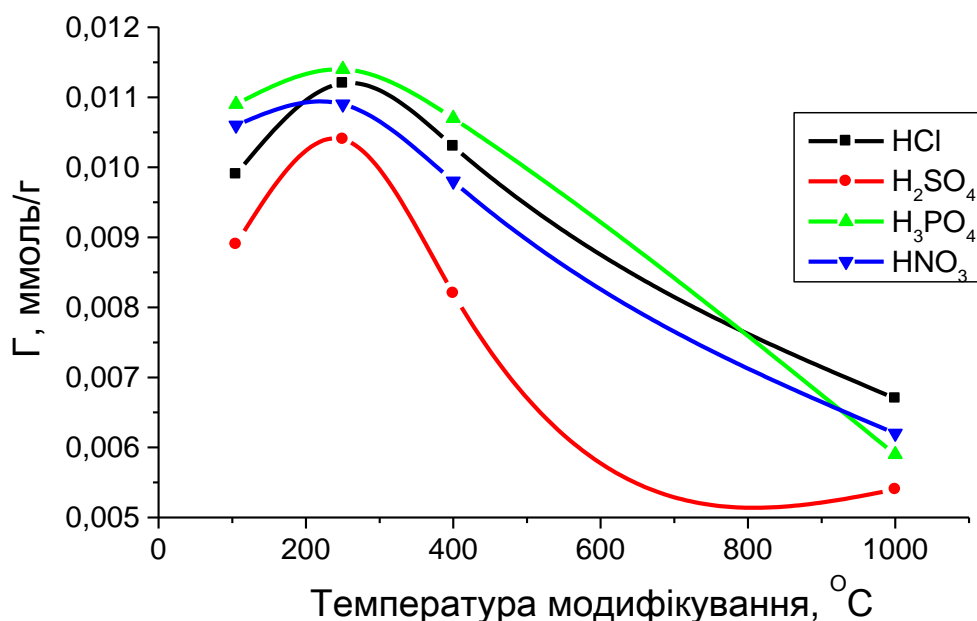
Рис. 4.28. Вплив температури прожарювання кислотно модифікованих гранул БТ на величину сорбції йонів Mn²⁺

Аналіз даних таблиці 4.24 та рис. 4.28 показав, що температура прожарювання кислотно модифікованих гранул БТ суттєво впливає на величину сорбції йонів Mn²⁺. Найбільша величина сорбції для всіх кислотно модифікованих зразків БТ спостерігається при температурі 250 °C, а потім поступово спадає з підвищенням температури. Як і у випадку йонів Zn²⁺, найкращими модифікаторами у поєднанні з температурою є розчини хлоридної та фосфатної кислот. Найгіршим модифікатором є розчин сульфатної кислоти.

Таблиця 4.25

Сорбція іонів Pb^{2+} (час сорбції 24 години, $m/V = 1 : 100$)

№ з/п	Модифікатор і температура прожарювання, °C	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH	Величина сорбції йону H^+ , ммоль/г
1.	HCl, 105	4,29	82,7	2,051	0,0099	2,108	7,81
2.	HCl, 250	1,56	93,7	2,324	0,0112	1,553	2,18
3.	HCl, 400	3,46	86,0	2,134	0,0103	2,104	7,74
4.	HCl, 500	10,93	55,9	1,387	0,0067	3,251	10,86
5.	H ₂ SO ₄ , 105	6,25	74,8	1,855	0,0089	0,376	14,5
6.	H ₂ SO ₄ , 250	3,21	87,1	2,159	0,0104	0,878	46,0
7.	H ₂ SO ₄ , 400	7,81	68,5	1,699	0,0082	0,910	49,5
8.	H ₂ SO ₄ , 500	11,49	53,7	1,331	0,0064	3,254	10,94
9.	H ₃ PO ₄ , 105	2,31	90,7	2,249	0,0109	2,154	8,69
10.	H ₃ PO ₄ , 250	1,28	94,8	2,352	0,0114	0,310	12,4
11.	H ₃ PO ₄ , 400	2,55	89,7	2,225	0,0107	2,161	8,83
12.	H ₃ PO ₄ , 500	12,54	49,4	1,226	0,0059	3,070	7,16
13.	HNO ₃ , 105	2,87	88,4	2,193	0,0106	1,896	4,79
14.	HNO ₃ , 250	2,29	90,8	2,251	0,0109	0,994	60,1
15.	HNO ₃ , 400	4,48	81,9	2,032	0,0098	2,744	3,38
16.	HNO ₃ , 500	11,97	51,7	1,283	0,0062	3,603	24,43

Рис. 4.29. Вплив температури прожарювання кислотно модифікованих гранул БТ на величину сорбції йонів Pb^{2+}

Дані таблиці 4.25 та рис. 4.29 засвідчують, що температура прожарювання кислотно модифікованих гранул БТ істотно впливає на величину сорбції іонів Pb^{2+} . Найбільша величина сорбції для всіх кислотно модифікованих зразків БТ спостерігається при температурі 250 °С, а потім поступово спадає з підвищенням температури. Як і у попередніх випадках, найкращими модифікаторами у поєднанні з температурою є розчини хлоридної та фосфатної кислот. Найгіршим модифікатором є розчин сульфатної кислоти.

Отримані результати свідчать про те, що хіміко-термічне модифікування по відношенню до БТ є специфічним (рис. 4.30).

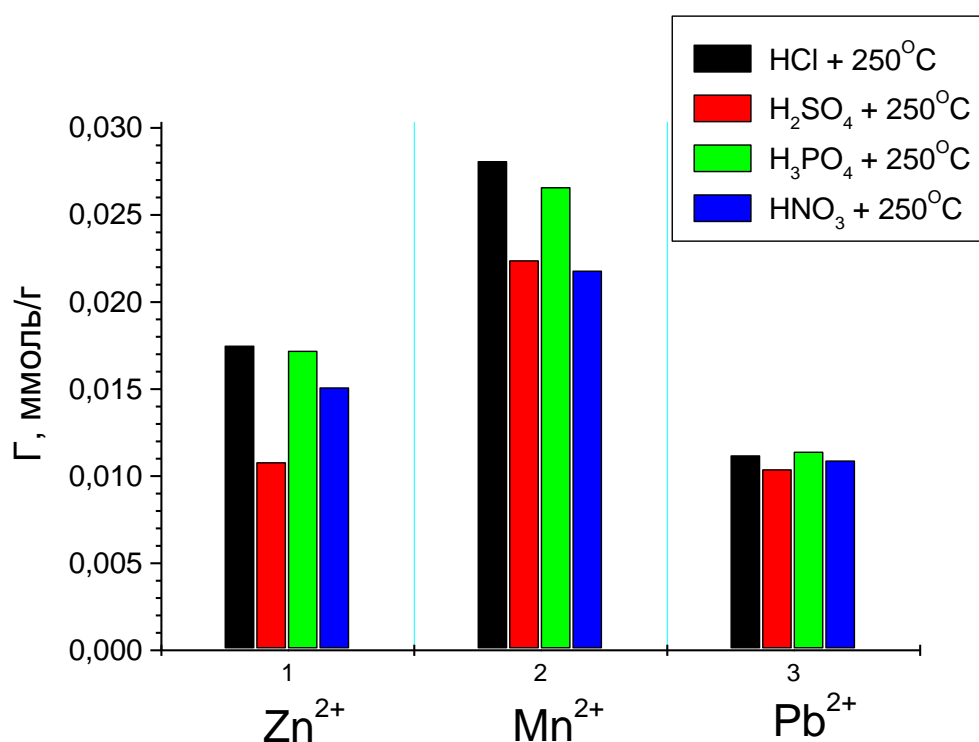


Рис. 4.30. Порівняння ефективності модифікаторів при сорбції іонів важких металів на хіміко-термічно модифікованих гранулах БТ

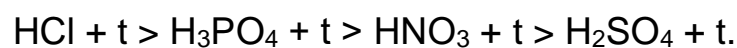
Такі кислоти, як хлоридна та фосфатна в поєднанні з термічною обробкою активують адсорбційну здатність БТ, а обробка в розчині сульфатної кислоти, навпаки, призводить до зменшення адсорбції досліджуваних іонів металів.

Проаналізувавши дані рис. 4.30, ми можемо також відмітити

величину сорбції йонів металів на хіміко-термічно модифікованих зразках БТ. Величина сорбції досліджуваних йонів металів зростає в ряду $Pb^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+}$, тобто спостерігається така ж тенденція, як і на порошкоподібних зразках БТ.

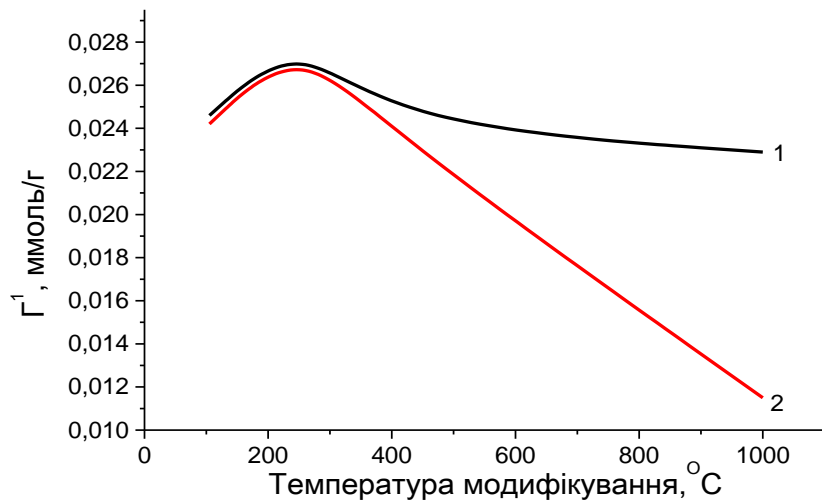
Порівнюючи величину сорбції ЙВМ на порошкоподібних зразках і гранулах БТ на прикладі йона Mn^{2+} (рис. 4.31), ми відмітили, що на порошкоподібних зразках БТ сорбція проходить інтенсивніше, ніж на гранулах, незалежно від хіміко-термічного модифікатора. Цей факт пояснюється більшою площею питомої поверхні порошкоподібних зразків БТ. Аналогічна тенденція спостерігається для решти ЙВМ.

Хіміко-термічна модифікація по відношенню до БТ є специфічною. Такі кислоти, як хлоридна та фосфатна в поєднанні з термообробкою активують адсорбційну здатність БТ, а обробка в розчині сульфатної кислоти в поєднанні з термічною модифікацією, навпаки, призводить до зменшення сорбції досліджуваних йонів. За ефективністю модифікування хіміко-термічні модифікатори можна розташувати в ряд:

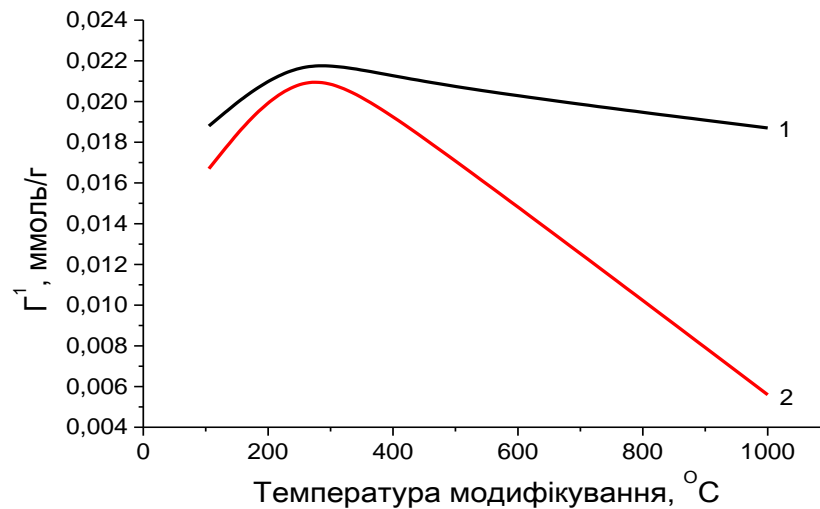


Величина сорбції досліджуваних йонів, для хіміко-термічно модифікованих зразків БТ аналогічна та практично не залежить від природи модифікатора. Величина сорбції досліджуваних йонів зростає в ряду $Ni^{2+} < Pb^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Mn^{2+}$. Аналогічна тенденція спостерігається для гранулах БТ.

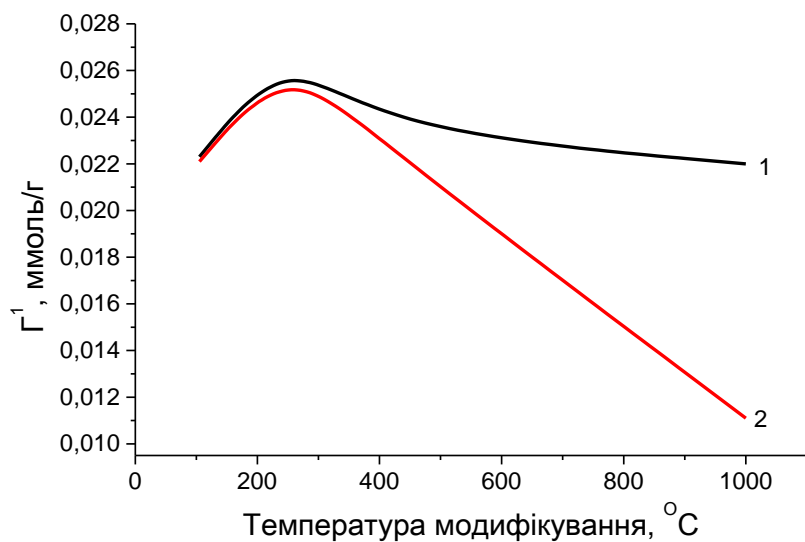
На порошкоподібних зразках БТ сорбція проходить інтенсивніше, ніж на гранулах, незалежно від хіміко-термічного модифікатора.



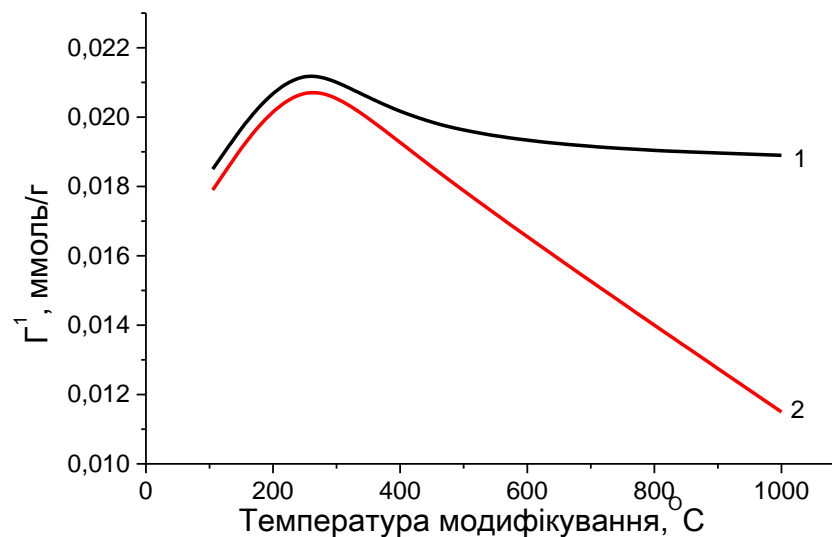
а



б



в



г

Рис. 4.31. Ізотери сорбції йонів Mn^{2+} хіміко-термічними (а) $HCl + t$; б) $H_2SO_4 + t$; в) $H_3PO_4 + t$; г) $HNO_3 + t$) зразками БТ. 1 – порошкоподібний; 2 – гранули

4.3.2. Десорбція йонів важких металів з поверхні зразків базальтового туфу

Актуальною проблемою у технологіях адсорбційної очистки води є регенерація або утилізація відпрацьованих адсорбентів. Аналіз літератури [1; 32] показує, що у випадку використання мінеральних адсорбентів найчастіше пропонується їх утилізація шляхом введення в будівельні матеріали. Однак зростання санітарно-гігієнічних вимог до будівельних матеріалів і світові тенденції щодо будівництва екологічно-чистого житла в недалекому майбутньому можуть стати на заваді застосуванню зазначеному методу. У зв'язку з цим при очищенні стічних вод на перший план виступає регенерація відпрацьованих адсорбентів з подальшою рекуперацією як цінних, так і високотоксичних інгредієнтів.

Відомим способом регенерації є десорбція. При цьому регенерується адсорбент і одночасно відбувається концентрування адсорбату, що створює оптимальні умови для подальшої його переробки.

Враховуючи вищесказане, нами були проведені дослідження по десорбційному очищенню зразків БТ, які попередньо використовували в якості адсорбентів. Суть дослідження полягала в тому, що після стадії адсорбції, зразки БТ обробляли загальноприйнятими десорбентами (дистильована вода, 0,1 М розчин HCl), а потім методом атомно-адсорбційної спектроскопії контролювали кількість адсорбованої речовини, яка перейшла в розчин. Кількість адсорбованих на поверхні зразків БТ йонів відповідала величинам адсорбції (табл. 4.26).

Ступінь десорбції обчислювали за формулою:

$$D = \frac{m_g}{m_n} \cdot 100 \% , \quad (4.4)$$

де m_g – маса речовини, що перейшла в розчин, мг;

m_n – маса речовини, що була адсорбована на поверхні зразка БТ.

Десорбція іонів металів з поверхні дисперсних зразків БТ

Зразки БТ	Десорбент	Умови десорбції		Ступінь десорбції, %				
		Час, хв	Т, °С	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Природна форма БТ	H ₂ O	30	20	57,3	58,4	39,4	44,4	52,1
		30	100	84,5	85,1	79,1	81,6	82,2
	HCl, 0,1 М	30	20	95,4	96,2	94,1	94,9	95,1
Термічно модифікований (250 °С)	H ₂ O	30	20	58,4	59,1	40,1	45,1	53,3
		30	100	85,6	85,3	80,1	83,1	84,9
	HCl, 0,1 М	30	20	98,9	99,7	97,9	98,5	99,1
Хімічно модифікований (HCl, 3 М)	H ₂ O	30	20	58,5	40,1	58,1	57,4	58,3
		30	100	88,6	86,9	87,1	86,0	88,4
	HCl, 0,1 М	30	20	99,9	99,4	99,6	99,5	99,8
Хіміко-термічно модифікований (HCl+250 °С)	H ₂ O	30	20	58,4	59,1	40,1	56,4	57,1
		30	100	84,5	85,6	86,1	88,3	87,1
	HCl, 0,1 М	30	20	98,5	99,7	97,5	98,1	98,4

Аналіз одержаних результатів дозволяє відслідкувати десорбційну здатність використаних реагентів, а також висловити певні міркування щодо механізму адсорбції іонів Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ на зразках БТ.

Найефективнішим десорбентом є 0,1 М розчин HCl, який видаляє з поверхні БТ 94,1–99,9 % попередньо адсорбованих іонів. При цьому ступінь десорбції досліджуваних іонів найнижчий у випадку немодифікованих зразків; найлегше десорбуються йони з кислотного модифікованого БТ.

Ступінь десорбції залежить від виду йона та від модифікатора. На термічно модифікованих зразках ступінь десорбції досліджуваних іонів збільшується у ряду: Mn²⁺ < Cu²⁺ < Zn²⁺ < Pb²⁺ < Ni²⁺. На хімічно модифікованих зразках ступінь десорбції досліджуваних іонів збільшується у ряду: Ni²⁺ < Cu²⁺ < Mn²⁺ < Zn²⁺ < Pb²⁺. На хіміко-термічно

модифікованих зразках ступінь десорбції досліджуваних іонів збільшується у ряду: $Mn^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Pb^{2+} < Ni^{2+}$. Варто зазначити, що десорбція зазначених іонів проходить обернено пропорційно їх сорбції на зазначених зразках БТ.

Десорбція іонів металів гарячою водою на 79,1–88,3 % вказує на фізичний характер сорбції. На туфах інших родовищ (США, Невада), клиноптилолітах (Сокирниця, Україна) теж спостерігається фізичний механізм сорбції [317].

Проведені дослідження й одержані результати вказують на те, що у випадку практичного використання БТ в якості адсорбентів для очищення води від йонних забруднень найбільш доцільним реагентом для десорбційної регенерації буде 0,1 М розчин HCl.

Аналізуючи вищесказане, варто акцентувати увагу на тому, що кількісні показники, які характеризують сорбційну здатність БТ по відношенню до іонів F^- і NH_4^+ залежать від температури модифікування та рН середовища. Термічна обробка туфу в інтервалі температур 105–400 °С активує сорбцію іонів, що пов'язане з зростанням питомої поверхні та пористості гранул. Подальше підвищення температури призводить до зниження сорбційної активності БТ. Ступінь сорбції катіонів NH_4^+ на термічно модифікованих гранулах базальтового туфу в динамічному режимі становить 16–43 %.

Дослідження сорбції ЙВМ на термічно модифікованих порошкоподібних зразках і гранулах БТ вказує на те, що термообробка в інтервалі температур 200–350 °С підвищує величину сорбції, а прожарювання зразків до вищих температур призводить до її зменшення. Величина адсорбції досліджуваних іонів зростає в ряду: $Ni^{2+} < Pb^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Mn^{2+}$. На порошкоподібних зразках БТ сорбція проходить інтенсивніше, що пояснюється більшою площею питомої поверхні [315–320].

Особливості адсорбції барвників на термічно модифікованих зразках БТ підтверджують домінуючий вплив термічної обробки на

величину адсорбції. Максимальний ступінь сорбції спостерігається для зразків БТ при 250 °С. Незалежно від початкової концентрації барвників при цій температурі величина сорбції в 4–5 разів більша, ніж на зразках термічно оброблених при 1000 °С. Виявлені особливості впливу рН на адсорбцію барвників дозволяють висловити припущення про те, що в результаті прожарювання зразків змінюється не лише їх питома поверхня, а й природа адсорбційних центрів.

Хімічна модифікація по відношенню до БТ є специфічною. За ефективністю модифікування неорганічні кислоти можна розташувати в ряд: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3$. Величина сорбції досліджуваних іонів для кислот модифікованих зразків БТ різна та залежить від природи кислоти. Ступінь і величина сорбції ЙВМ з суміші є меншою, ніж з розчину індивідуального йона. Найоптимальнішою та економічно вигідною є двократна обробка у розчині кислоти, обробка у розчині луку дезактивує сорбційні властивості БТ. Базальтовий туф (природна й хімічно модифікована форми) за сорбційною активністю по відношенню до іонів Zn^{2+} і Co^{2+} практично не поступаються відомим сорбентам, а в окремих випадках переважає їх.

Результати хіміко-термічної модифікації не співпадають з хімічною. Хлоридна та фосфатна кислоти у поєднанні з термообробкою активують адсорбційну здатність БТ, а обробка в розчині H_2SO_4 у поєднанні з термічною модифікацією, навпаки, призводить до зменшення сорбції досліджуваних іонів. Десорбція іонів металів гарячою водою на 79,1–88,3 % вказує на фізичний характер сорбції. За ефективністю модифікування хіміко-термічні модифікатори можна розташувати в ряд: $\text{HCl} + t > \text{H}_3\text{PO}_4 + t > \text{HNO}_3 + t > \text{H}_2\text{SO}_4 + t$.

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ СПОСОБУ ОБРОБКИ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ

5.1. Вплив попередньої термічної обробки на каталітичні властивості базальтового туфу

Природні та синтетичні цеоліти давно і ефективно використовуються як промислові каталізatori в реакціях крекінгу, дегідратації, дегідрування, окиснення органічних сполук, каталітичного розкладу N_2O [39]. БТ за хімічним складом і кристалічною структурою близькі до цеолітів. Однак, каталітичні властивості БТ не досліджувалися. За минулі роки з'явилась низка публікацій, в яких показана перспективність застосування БТ у якості носія металокомплексних каталізаторів [21; 22; 60].

Методами рН-метричного титрування, йонного обміну та ІЧ-спектроскопії нами було встановлено, що в залежності від умов хімічного або термічного модифікування на поверхні БТ формуються кислотно-основні центри різної природи.

Враховуючи вищесказане, проведені дослідження каталітичної активності природного та термічно модифікованого БТ в модельній реакції розкладу гідроген пероксиду. Використовували розчини системи $H_2O_2 - NaOH - H_2O$ (рН = 10) при співвідношенні каталізатор : розчин – 1 : 20, за температури 20 °С. Зміну концентрації гідроген пероксиду контролювали методом перманганатометричного титрування. Розрахункові дані для побудов діаграм та графіків (додаток Д).

Встановлено, що КА термічно модифікованих зразків базальтового туфу в 1,6–3 рази перевищує активність не модифікованих зразків (природна форма БТ). При цьому каталітична активність залежить від температури модифікування (рис. 5.1–5.2) і, практично, для всіх досліджених концентрацій H_2O_2 зростає в ряду: природна форма < 250 °С < 400 °С < 1000 °С.

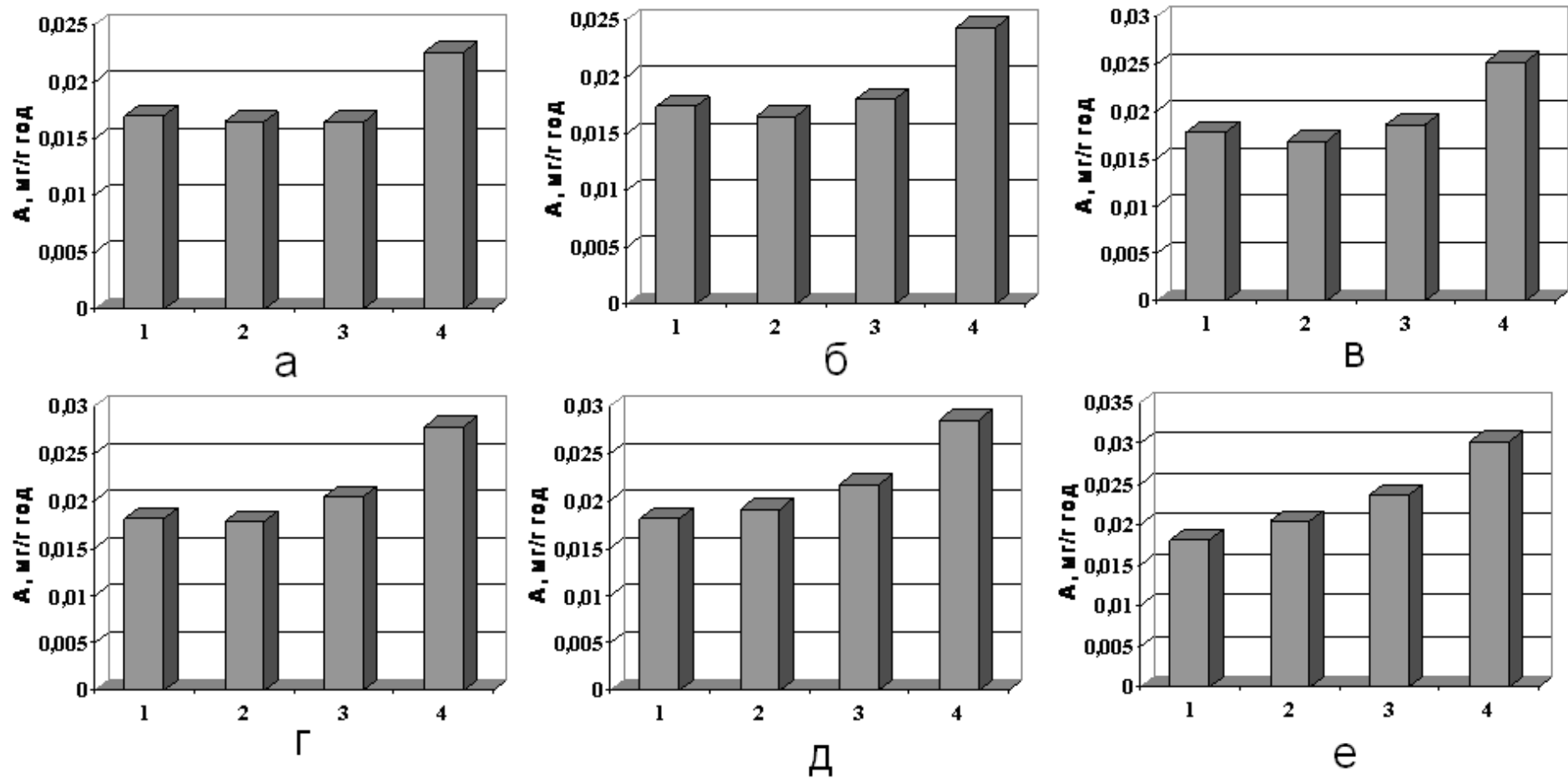


Рис. 5.1. Каталітична активність термічно модифікованих зразків БТ система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (а; б; в; г; д; е $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6$ М відповідно): 1 – природна форма БТ; 2–4 – базальтові туфи, модифіковані при температурі 250 °С, 400 °С, 1000 °С відповідно

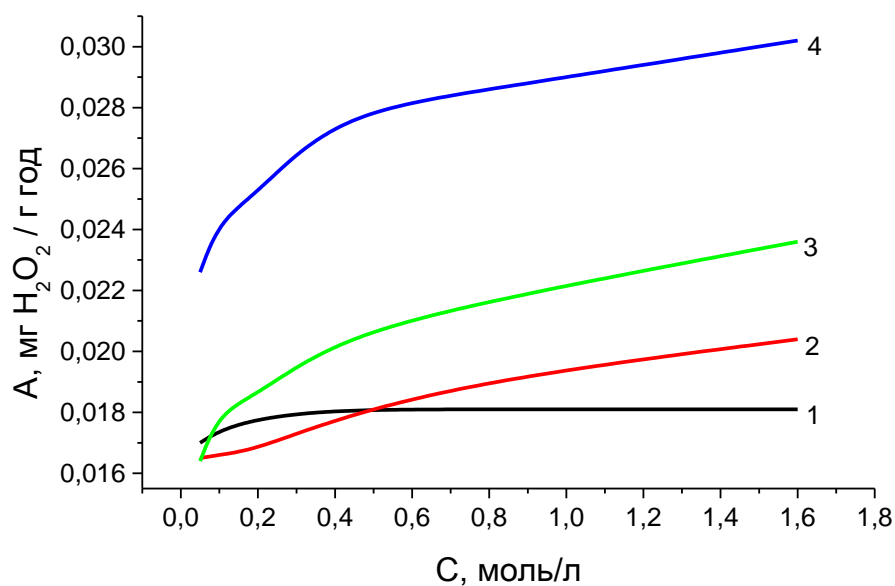


Рис. 5.2. Залежність каталітичної активності термічно модифікованого БТ від концентрації H_2O_2 : 1 – природна форма БТ; 2–4 – базальтові туфи, модифіковані при температурі 250 °С, 400 °С, 1000 °С відповідно

Отже, проведені експерименти і отримані результати дають підставу стверджувати, що виявлений вплив температури модифікування на каталітичну активність БТ зумовлений хімічним складом його поверхні, яка зазнає змін у процесі модифікування.

5.2. Вплив хімічної обробки на каталітичні властивості базальтового туфу

Як уже зазначалося, хімічна обробка природних алюмосилікатів чинить суттєвий вплив на їх адсорбційні та каталітичні властивості. У процесі хімічного модифікування змінюється якісний склад і структура алюмосилікатів, а на їх поверхні формуються нові активні центри [171–174].

Результати, які відображають вплив умов хімічного модифікування БТ на його каталітичну активність у реакції розкладу H_2O_2 в лужному середовищі наведені на рисунках 5.3–5.6 і додатках Е та Ж.

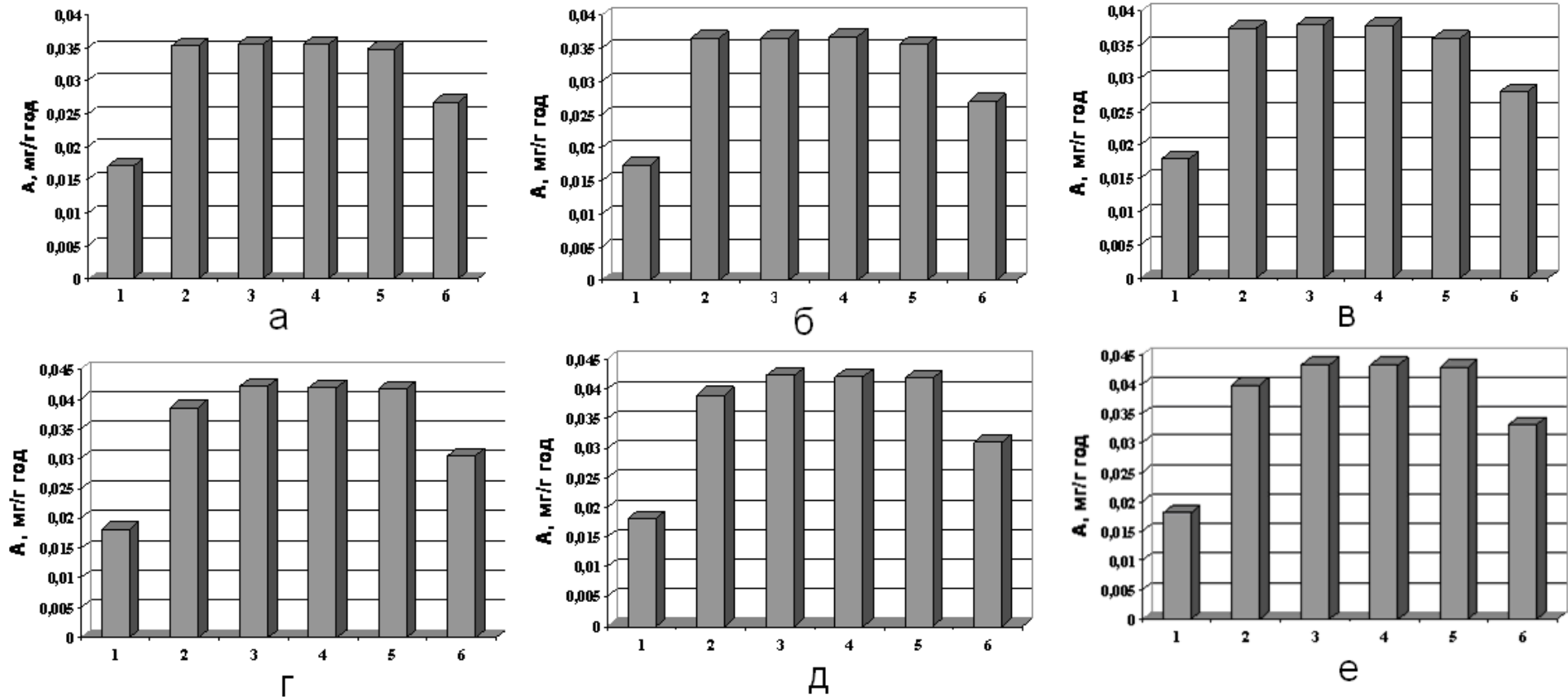


Рис. 5.3. Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (а; б; в; г; д; е $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6$ М відповідно): 1 – природна форма БТ; 2–6 – базальтові туфи, модифіковані HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH відповідно

Встановлено, що у лужному середовищі КА хімічно модифікованих зразків базальтового туфу в 1,2–4,5 рази перевищує активність не модифікованих зразків (природна форма БТ). При цьому каталітична активність залежить від природи модифікатора (рис. 5.3–5.4) і, практично, для всіх досліджених концентрацій H_2O_2 зростає в ряду: природна форма < модифікований NaOH < модифікований HNO_3 < модифікований H_3PO_4 < модифікований H_2SO_4 < модифікований HCl .

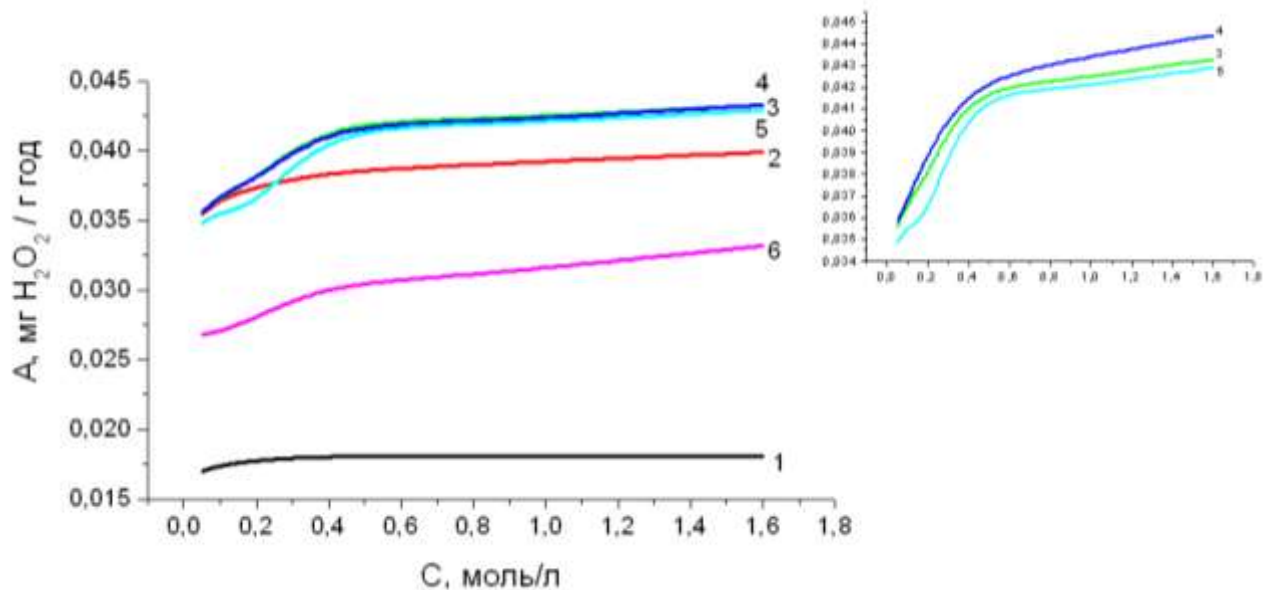


Рис. 5.4. Залежність каталітичної активності хімічно модифікованого БТ від концентрації H_2O_2 у лужному середовищі: 1 – природна форма БТ; 2–6 – базальтові туфи, модифіковані HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH відповідно

Показано, що встановлений вплив природи модифікатора на каталітичну активність БТ зумовлений хімічним складом його поверхні, яка зазнає змін у процесі модифікування. Так, попередня обробка зразків у розчині NaOH знижує відсотковий вміст SiO_2 , тоді як обробка в кислотах – підвищує його вміст. Крім цього, при обробці базальтового туфу у розчинах H_2SO_4 та H_3PO_4 на його поверхні утворюються фази важкорозчинних сульфатів і фосфатів. У лужному середовищі оптимальними модифікаторами є розчини хлоридної, сульфатної та

фосфатної кислот, але найкращим для підвищення каталітичної активності БТ у реакції розкладу H_2O_2 є розчин хлоридної кислоти.

Встановлено, що у кислому середовищі каталітична активність хімічно модифікованих зразків базальтового туфу в 1,2–2 рази перевищує активність не модифікованих зразків (природна форма БТ). При цьому каталітична активність залежить від природи модифікатора (рис. 5.5–5.6) і, практично, для всіх досліджених концентрацій H_2O_2 зростає в ряду: природна форма < модифікований H_3PO_4 < модифікований HNO_3 < модифікований NaOH < модифікований H_2SO_4 < модифікований HCl .

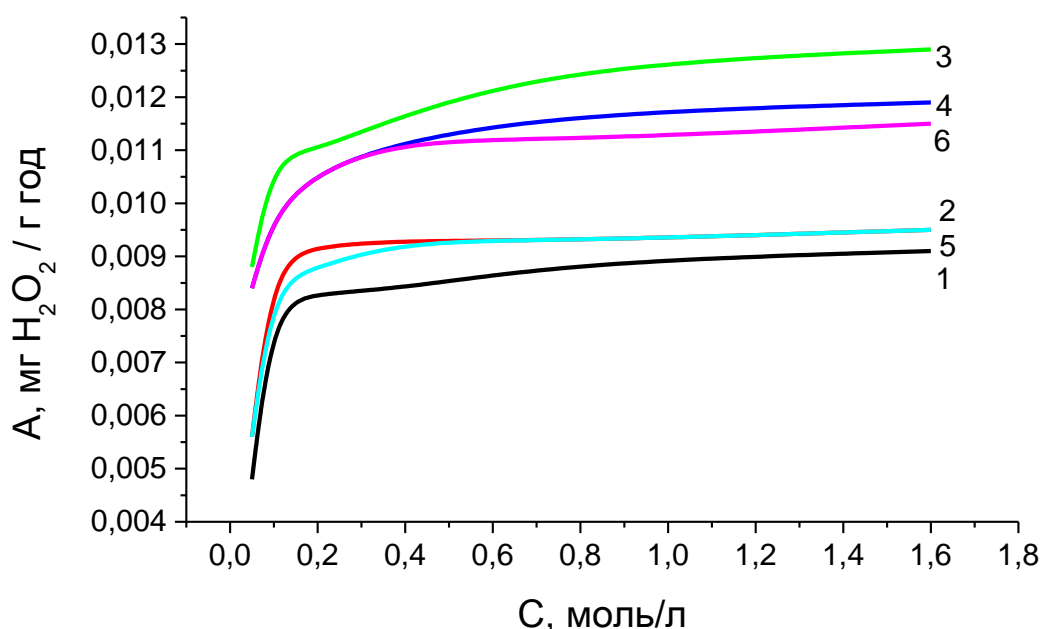


Рис. 5.5. Залежність каталітичної активності хімічно модифікованого БТ від концентрації H_2O_2 у кислому середовищі: 1 – природна форма БТ; 2–6 – базальтові туфи, модифіковані HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH відповідно

Показано, що встановлений вплив природи модифікатора на каталітичну активність БТ зумовлений хімічним складом його поверхні, яка зазнає змін у процесі модифікування.

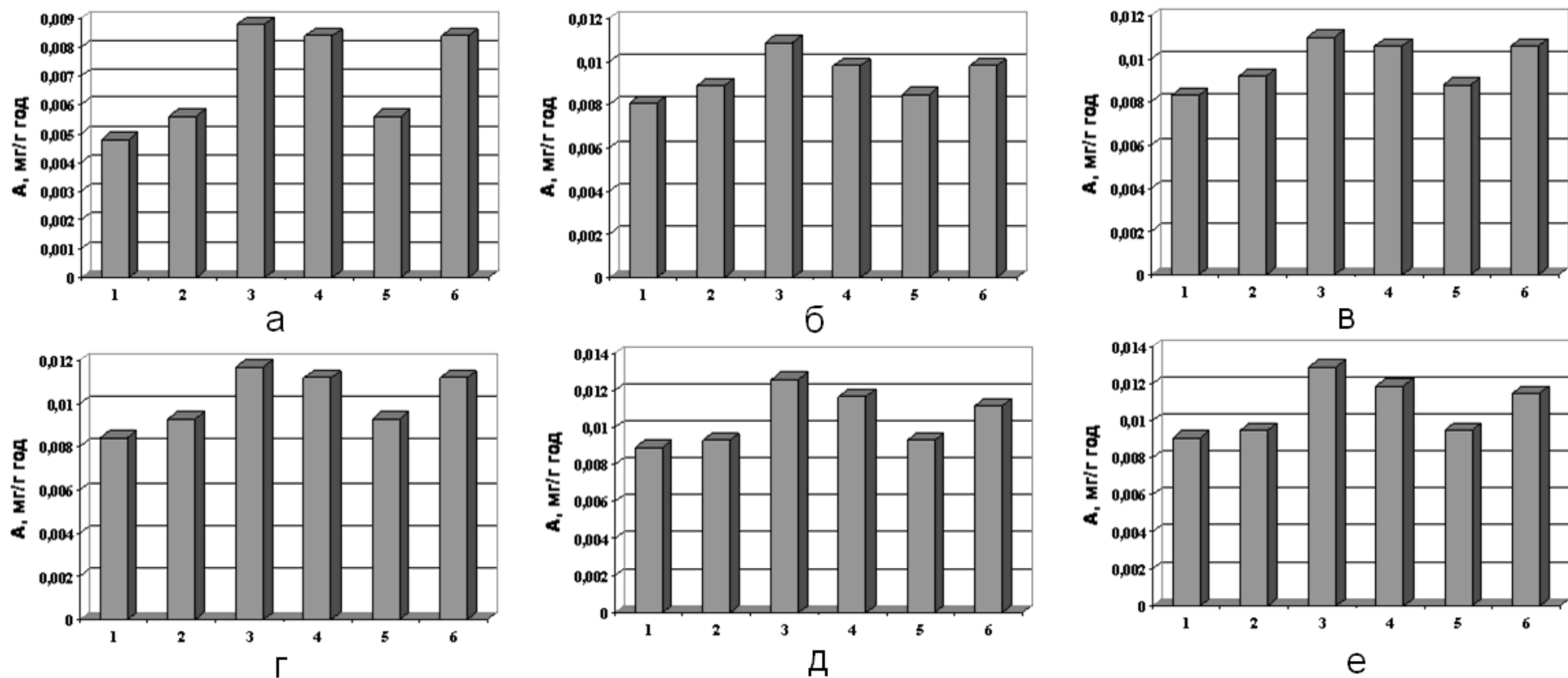


Рис. 5.6. Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ система H₂O₂ – HCl – H₂O (а; б; в; г; д; е C₀(H₂O₂) = 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6 М відповідно): 1 – природна форма БТ; 2–6 – базальтові туфи, модифіковані HNO₃, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH відповідно

На відміну від лужного середовища у кислому середовищі оптимальними модифікаторами є розчини хлоридної, сульфатної кислот та натрій гідроксиду, але найкращим, як і в попередньому випадку, для підвищення каталітичної активності БТ у реакції розкладу H_2O_2 є розчин хлоридної кислоти.

Порівнявши каталітичний розклад пероксиду водню у кислому та в лужному середовищі, варто відмітити що у лужному середовищі каталіз проходить у 1,8–2,5 рази краще, ніж у кислому. Само по собі лужне середовище не викликає розкладання пероксиду водню, але сильно сприяє його каталітичному розкладу. Навпаки, кисле середовище цей розклад ускладнює.

5.3. Дослідження впливу базальтового туфу на процес корозії сталі у водних сольових розчинах

Корозія металів і сплавів спричиняє значні матеріальні збитки у різних галузях промисловості як внаслідок безпосередніх втрат металу через його „ржавіння”, так і опосередковано – через втрати пов’язані з непередбачуваним руйнуванням обладнання, простоюванням виробництва тощо. Захист металофонду від корозії – одна з найважливіших проблем глобального масштабу [321–323].

Класичні методи уповільнення процесу корозії металевих виробів з використанням інгібіторів практично вичерпали себе [324–326].

За минулі роки в науковій літературі з’явилася інформація про використання природних мінеральних сорбентів (цеоліти, туфи, опоки) в якості інгібіторів корозії [87; 327]. У зв’язку з вищесказаним нами було проведено дослідження впливу добавок базальтового туфу на швидкість корозії низьковуглецевої сталі у водних сольових розчинах з метою

розробки ефективних методів захисту від цього негативного явища.

Для дослідження використовували зразки природного БТ (родовища „Полицьке-2”) у вигляді порошку, розмелені в лабораторному млині RETSCH ZM1. Досліджували також зразки базальтового туфу термічно модифіковані при 750 °С упродовж 2 год. Розміри частинок досліджуваних матеріалів 0,04÷0,08 мм. Для дослідження хімічного складу БТ використовували електронний мікроскоп ZEISS EVO 50 XVP [276].

Дослідження процесу корозії проводили при кімнатній температурі у 5 % розчині NaCl без добавок БТ, а також в розчинах з концентрацією базальтового туфу 0,02; 0,2; 2,0 і 7,0 г/дм³.

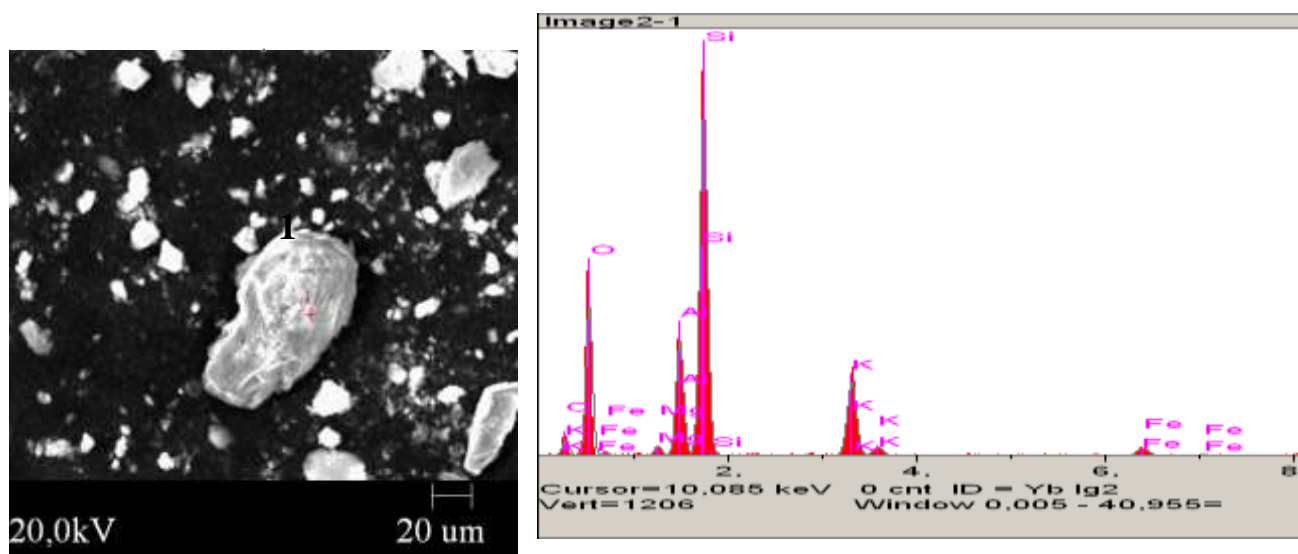
Використовували зразки низьковуглецевої сталі типу ДСО1 А у вигляді пластин розмірами 50×40×0,8 мм, які попередньо знежирювали CCl₄. Вимірювання проводили упродовж 105 днів (2520 годин). Швидкість корозії визначали гравіметричним методом [327]. Середня абсолютна похибка зважування на аналітичних терезах не перевищувала значення ±0,0002 г. Значення кислотності вихідних розчинів і суспензій БТ – HCl – NaCl – H₂O вимірювали за допомогою рН-метра марки рН-801. Величину суспензійного ефекту обчислювали за формулою $\Delta pH = pH_s - pH_0$, де: pH_s – рівноважне значення рН суспензії, pH_0 – рівноважне значення рН водного розчину.

Хімічний аналіз порошоків природного й термічно модифікованого базальтового туфу проведено також з використанням електронної скануючої мікроскопії (приставка EDS). Точковий кількісний аналіз досліджуваних зразків подано на рис. 5.7–5.8.

Результати, які відображають вплив добавок термічно модифікованого при 750 °С на швидкість корозії наведено у табл. 5.1 та рис. 5.9.

Швидкості корозії зразків сталі типу ДСО1 А

Середовище	Швидкість корозії, мм/рік						
	Час, год						
	360	720	1080	1440	1800	2160	2520
NaCl ($\omega = 5\%$)	0,0013	0,0022	0,0026	0,0025	0,0015	0,0019	0,0016
NaCl + 0,02 г/дм ³ БТ	0,0027	0,0026	0,0021	0,0021	0,0018	0,0017	0,0015
NaCl + 0,2 г/дм ³ БТ	0,0029	0,0027	0,0021	0,0018	0,0017	0,0012	0,0011
NaCl + 2 г/дм ³ БТ	0,0029	0,0024	0,0023	0,0021	0,0020	0,0017	0,0012
NaCl + 7 г/дм ³ БТ	0,0026	0,0024	0,0021	0,0020	0,0018	0,0016	0,0014



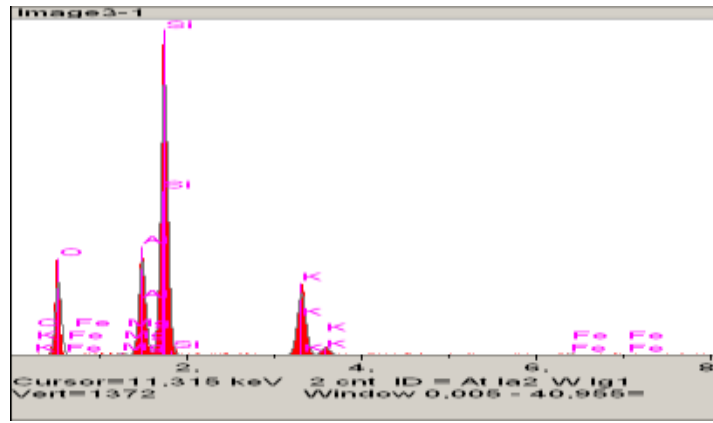
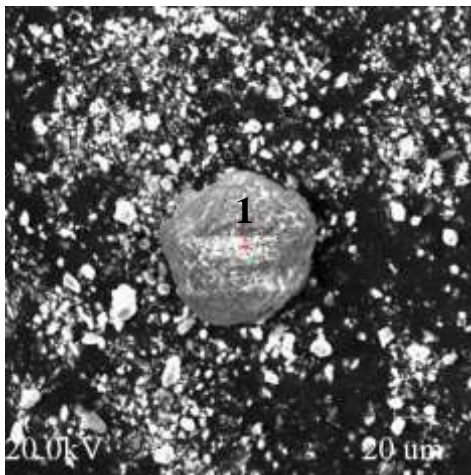
А

Б

Елемент	Лінія	Інтенсивність, імп./с	Похибка 2σ	Концентрація, % ваг.
C	Ka	13,01	1,32	27,8
O	Ka	120,20	4,00	51,2
Mg	Ka	7,95	1,03	0,4
Al	Ka	106,84	3,77	4,3
Si	Ka	335,84	6,69	12,3
K	Ka	84,15	3,35	3,3
Fe	Ka	9,78	1,14	0,7
Разом				100,0

Рис. 5.7. Точковий кількісний аналіз природного БТ:

А – зображення поверхні; Б – фрагмент рентгенограми



А

Б

Елемент	Лінія	Інтенсивність, імп./с	Похибка 2σ	Концентрація, % ваг.
C	Ka	0,00	0,00	0,0
O	Ka	84,77	3,36	54,1
Mg	Ka	2,24	0,55	0,2
Al	Ka	127,29	4,12	9,3
Si	Ka	389,12	7,20	28,0
K	Ka	103,93	3,72	8,2
Fe	Ka	1,46	0,44	0,2
				100,000

Рис. 5.8. Точковий кількісний аналіз термічно модифікованого при 750 °С

БТ А – зображення поверхні; Б – фрагмент рентгенограми

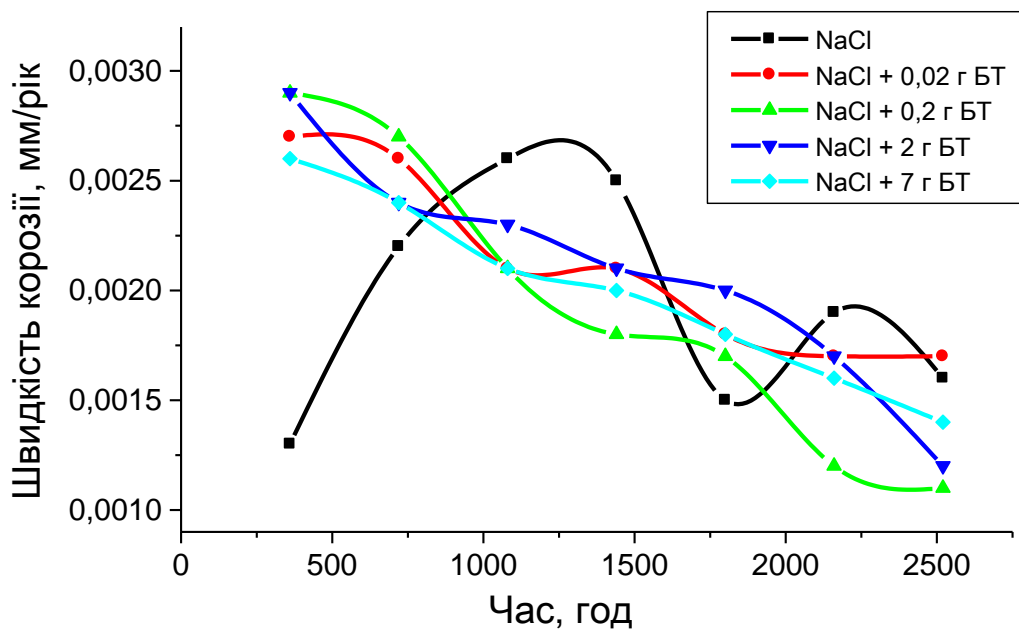


Рис. 5.9. Вплив БТ на швидкості корозії зразків сталі типу ДСО1 А

Як у природних, так і термічно модифікованих зразках базальтового

туфу підтверджено присутність елементів, які входять до складу біотиту (алюмосилікат Калію, Магнію і Феруму) та кремнезему, а також Карбону, який утворюється під час розкладу карбонату (рис. 5.7, 5.8). Установлено, що прожарювання базальтового туфу при температурі 750 °С призводить до перерозподілу вмісту елементів у зразку, а саме, концентрації Mg, K, Fe зменшуються, а Al і Si збільшуються. Враховуючи вищесказане, а також результати рН метричного дослідження можна очікувати зростання адсорбційної ємності базальтового туфу зумовлене процесами гідролізу поверхневих активних центрів, які зазнали структурних змін у результаті попередньої термічної обробки адсорбента.

Відомо [194], що суспензійний ефект (ΔpH), який кількісно є різницею значень рН суспензії та рН чистого розчинника (pH_0), ефективно використовується при дослідженні електроповерхневих й адсорбційних властивостей дисперсних матеріалів. На сьогодні загальноприйнятим є те, що знак суспензійного ефекту дозволяє визначити заряд активного поверхневого центру, а за його величиною можна оцінити кількість таких центрів.

Додатне значення суспензійного ефекту вказує на зниження кислотності дисперсійного середовища і свідчить про те, що на поверхні дисперсної фази домінують негативно заряджені активні центри. Відповідно, від'ємне значення суспензійного ефекту вказує на підвищення кислотності і позитивний заряд активних центрів. Закономірно, що у водному середовищі додатний СЕ пов'язують з адсорбцією іонів H^+ , а від'ємний – з адсорбцією груп OH^- [328].

Проведені нами дослідження показали, що у кислих і нейтральних середовищах суспензійний ефект природної форми БТ характеризується додатними значеннями (табл. 5.2). З цієї таблиці слідує, що внесення в розчин системи $(\text{HCl})_{1-x} - (\text{NaCl})_x - \text{H}_2\text{O}$ прожареного при 750 °С базальтового туфу викликає підвищення значень рН, що є

беззаперечним доказом зниження хімічної агресивності середовища. Додатні значення СЕ вказують також на підвищення у дисперсійному середовищі концентрації груп OH^- , які сприяють пасивації поверхні металу [372]:



Таблиця 5.2

Залежність суспензійного ефекту системи „БТ– $(\text{HCl})_{1-x}$ – $(\text{NaCl})_x$ – H_2O ” від початкового значення рН дисперсійного середовища.

Співвідношення базальтовий туф: дисперсійне середовище 1 : 100

Початкове значення рН	рН суспензії	Суспензійний ефект	Величина адсорбції йонів H^+ , моль/г
1,11	1,26	0,15	$2,6 \cdot 10^{-4}$
3,39	6,50	3,11	$4,1 \cdot 10^{-5}$
3,86	7,96	4,10	$1,4 \cdot 10^{-5}$
4,68	8,63	3,95	$2,1 \cdot 10^{-6}$
6,16	8,68	2,52	$6,7 \cdot 10^{-8}$
7,00	8,70	1,70	$1,4 \cdot 10^{-8}$

Отже, зниження кислотності дисперсійного середовища, яке зумовлене адсорбцією йонів H^+ на поверхні дисперсного БТ і пов'язане з ним підвищення концентрації груп OH^- , можна розглядати як один із можливих варіантів інгібування корозії металевих виробів у кислих середовищах.

Результати, які відображають вплив добавок термічно модифікованого БТ при 750°C на швидкість корозії сталі у 5 % розчині NaCl , наведені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Вплив добавок термічно модифікованого БТ на швидкість корозії сталі у 5% розчині NaCl (750°C)

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 нами були розраховані

коефіцієнти інгібіторної ефективності суспензій термічно модифікованого БТ (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Вплив концентрації БТ в суспензії на коефіцієнт інгібіторної активності

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 сталевих пластинок у 5 % розчині NaCl без добавки базальтового туфу на початку експозиції зростає (720 год), потім зменшується (2160 год) і знову зростає. Додавання БТ як інгібітора у 5 % розчин NaCl 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.

Отже, дослідження каталітичної активності природного, термічно та хімічно модифікованого БТ досліджували в модельній реакції розкладу гідроген пероксиду. Каталітична активність термічно модифікованих зразків БТ у 1,6–3 рази перевищує активність природної форми базальтового туфу та зростає у ряду: природна форма < 250 °С < 400 °С < 1000 °С.

У лужному середовищі для системи H₂O₂ – NaOH – H₂O каталітична активність хімічно модифікованих зразків базальтового туфу в 1,2–4 рази перевищує активність природної форми БТ і для всіх досліджених концентрацій гідроген пероксиду зростає у ряду: природна форма < модифікований NaOH < модифікований HNO₃ < модифікований H₃PO₄ < модифікований H₂SO₄ < модифікований HCl. У кислому середовищі для системи H₂O₂ – HCl – H₂O каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ у 1,2–2 рази перевищує активність природної форми і зростає в ряду: природна форма < модифікований H₃PO₄ <

модифікований HNO_3 < модифікований NaOH < модифікований H_2SO_4 < модифікований HCl . У лужному середовищі каталіз проходить у 1,8–2,5 рази краще, ніж у кислому.

Базальтовий туф є чудовим інгібітором корозії металів. Дослідження добавок базальтового туфу на швидкість корозії показало, що в 5 % розчині NaCl з добавкою туфу (інгібітора корозії) остання повільно зменшується в часі (1440 год, 1800 год і 2160 год) у залежності від його вмісту. Найвищий ступінь гальмування корозії упродовж 2520 год експлуатації ($\alpha = 45,5 \%$) досягається в розчині, що містить 0,2 г термічно модифікованого базальтового туфу.

РОЗДІЛ 6

АПРОБАЦІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ В ТЕХНОЛОГІЇ ВОДООЧИЩЕННЯ

6.1. Оцінка можливості використання сорбентів на основі базальтового туфу в процесах водоочистки

В умовах інтенсивного антропогенного навантаження на водні об'єкти проблема очищення питних і стічних вод була й завжди буде актуальною для нашої держави. Закон України „Про питну воду та питне водопостачання” розділяє питне водопостачання на етапи виробництва й транспортування води, кожен з яких може бути централізованим або нецентралізованим і встановлює, що виробництво питної води – це забір води з джерела водопостачання та доведення її якості до вимог на питну воду [329].

Разом з тим відомо, що якість питної води в крані споживача залежить від багатьох чинників, основними з яких є:

- стан джерел водопостачання;
- стан засобів, споруд, устаткування для очищення питної води, в першу чергу технічний та технологічний стан водозаборів і фільтрувальних станцій, їх технічна спроможність доводити якість питної води до встановлених стандартів;
- стан мереж централізованого водопостачання та їх спроможність доводити питну воду до споживача без погіршення її якості.

Екологічна ситуація, що склалася зараз на Україні призвела до значного погіршення стану як поверхневих, так і підземних вод. У воді в небезпечних кількостях можуть міститися нафтопродукти, феноли, барвники, поверхнево-активні речовини, солі важких металів та інші забрудники. У таких умовах для забезпечення населення якісною питною водою технології її очистки повинні бути досконалыми та забезпечувати

надійний захист від забрудників.

Сучасні технології виробництва питної води можна розділити на очищення, до яких відносяться технології знезараження, осадження (перший ступінь очищення), фільтрування (другий ступінь очищення), та кондиціонування, а саме стабілізація і доочищення води (третій ступінь очищення) [330].

У багатьох випадках фільтрування, в порівнянні з іншими засобами очищення, дозволяє найбільш ефективно, з економічно оптимальними затратами очищати середовища, що фільтруються [331]. При фільтруванні необхідно забезпечити максимальне відділення речовини від середовища та максимальну швидкість процесу [330; 332; 333].

У якості адсорбентів на фільтрах в процесах водоочищення використовують активоване вугілля, буре вугілля, синтетичні адсорбенти, природні мінерали (цеоліти, мармурову крихту тощо) [332–334]. Найбільш поширеним сорбентом у вітчизняній та зарубіжній практиці для глибокого очищення господарсько-питних вод є АВ: гранульоване та порошкоподібне. Разом з тим, сорбційні властивості активованого вугілля виявляються лише по відношенню до органічних забрудників, а їх широке використання на практиці обмежується високою вартістю. Для очищення води зараз також широко використовують адсорбенти на основі титану, алюмінію, цирконію, феруму та мангану [335; 336].

При оцінці можливості та доцільності використання БТ при очистці реальних питних і стічних вод, насамперед, слід звернути увагу на те, що всі ПМС значною мірою гідрофільні. У забрудненій воді містяться як органічні, так і неорганічні речовини. Із сорбційним вилученням неорганічних речовин особливих труднощів не виникатиме, оскільки їх молекули мають, як правило, невеликі розміри. Органічні речовин навпаки мають молекули великих розмірів, що певною мірою не завжди відповідатиме розмірам пор ПМС. На поверхні ПМС знаходяться

функціональні групи, які утворюють з молекулами води міцні водневі зв'язки. Середня енергія таких зв'язків становить близько 30–40 кДж/моль. Така сама величина характерна й для енергії адсорбції молекул води з водного розчину оксидним, гідроксидним або алюмосилікатним матеріалом. Відомо, що молекули органічних речовин утримуються біля поверхні адсорбентів переважно завдяки дисперсійній взаємодії кожного з атомів Карбону молекули, які межують з атомами поверхні адсорбенту, і ця енергія за різними оцінками становить 2,4–3,0 кДж/моль. Тому, для молекул, які мають 6–10 вуглецевих атомів, що контактують з адсорбентом, загальна енергія взаємодії може бути оцінена в 24–30 кДж/моль. Порівняння цієї величини з середньою енергією водневих зв'язків свідчить, що не можна очікувати виштовхування молекул адсорбованої води молекулами органічних речовин з адсорбційного об'єму гідрофільних мінеральних адсорбентів. З цієї причини не можна розраховувати й на вибірккову адсорбцію органічних речовин з водних розчинів оксидами, гідроксидами та алюмосилікатами [337]. Помітна адсорбція органічних речовин з водних розчинів на гідрофільних матеріалах може бути результатом прояву й інших сил, крім дисперсійних, наприклад електростатичних, як при йонному обміні. Крім того, помітну адсорбцію можна спостерігати в тому випадку, коли сумарна енергія адсорбційної взаємодії всіх атомів молекули з атомами адсорбенту набагато вища 40 кДж/моль. Це досягається лише при структурі молекул, які утворені 20–30 вуглецевими атомами (наприклад, поверхнево-активні речовини).

З усієї кількості ПМС для очищення питних і стічних вод як адсорбент широко використовуються цеоліти та клиноптилоліти. Дослідження, виконані авторами [4; 117; 123; 338–242], дозволили встановити, що адсорбційні властивості у цеолітів та КЛ проявляються не тільки по відношенню до органічних забруднень, але і по відношенню до ряду важких металів і радіонуклідів. Цінність цеолітів як фільтруючих матеріалів визначається їх високою пористістю, завдяки чому проходить

очищення води не тільки від завислих часточок, а й від розчинених компонентів. Окрім того, цеоліти мають йонообмінні, каталітичні та інші властивості. При випробуванні нової технології очистки води з допомогою цеолітів звертає на себе увагу ефективність процесу очищення та сталість технологічного режиму обробки [4; 339–343].

6.2. Технологія застосування композиційних сорбентів у процесах очищення реальних і стічних природних вод

Попередніми дослідниками [3–5; 10; 16; 28; 60; 93; 111; 114; 118; 130; 136; 139; 143; 160; 301; 339–343] була встановлена висока ефективність використання природного цеоліту й КЛ в процесах водопідготовки та водоочищення. БТ має в своїй структурі елементи як клиноптилолітної, так і цеолітної структури, тому аналогічно може бути використаний для очистки питних і стічних вод.

Використання КЛ [2] замість кварцового піску покращує технологічні параметри роботи фільтрів – брудоемність фільтрів збільшується на 30–40 %, це в свою чергу дозволяє збільшити фільтроцикл на 4–16 год. Застосування клиноптилолітових фільтрів дозволяє збільшити лінійну швидкість фільтрування води з 5–7 до 7–9 м/год без погіршення якості фільтрату та скоротити витрату води на промивку [122].

Ціна 1 кг активованого вугілля становить 72–97 грн., а вартість 1 кг природного БТ – 3–5 грн., тобто в 19–24 разів менше. Крім того, для активації природного БТ можна використовувати відпрацьовані розчини кислот, що дозволить зменшити витрати на виготовлення розчинів для активації сорбенту. Незважаючи на те, що проведення активації вимагатиме встановлення нового додаткового обладнання, ці затрати окупляться, оскільки БТ на відміну від АВ можна багаторазово використовувати.

Враховуючи досвід окремих авторів [299; 339–342], нами була розроблена та апробована схема очищення питної води з допомогою комплексного сорбенту на основі БТ (рис. 6.1) на комунальному підприємстві „Уманьводоканал” м. Умані Черкаської області.

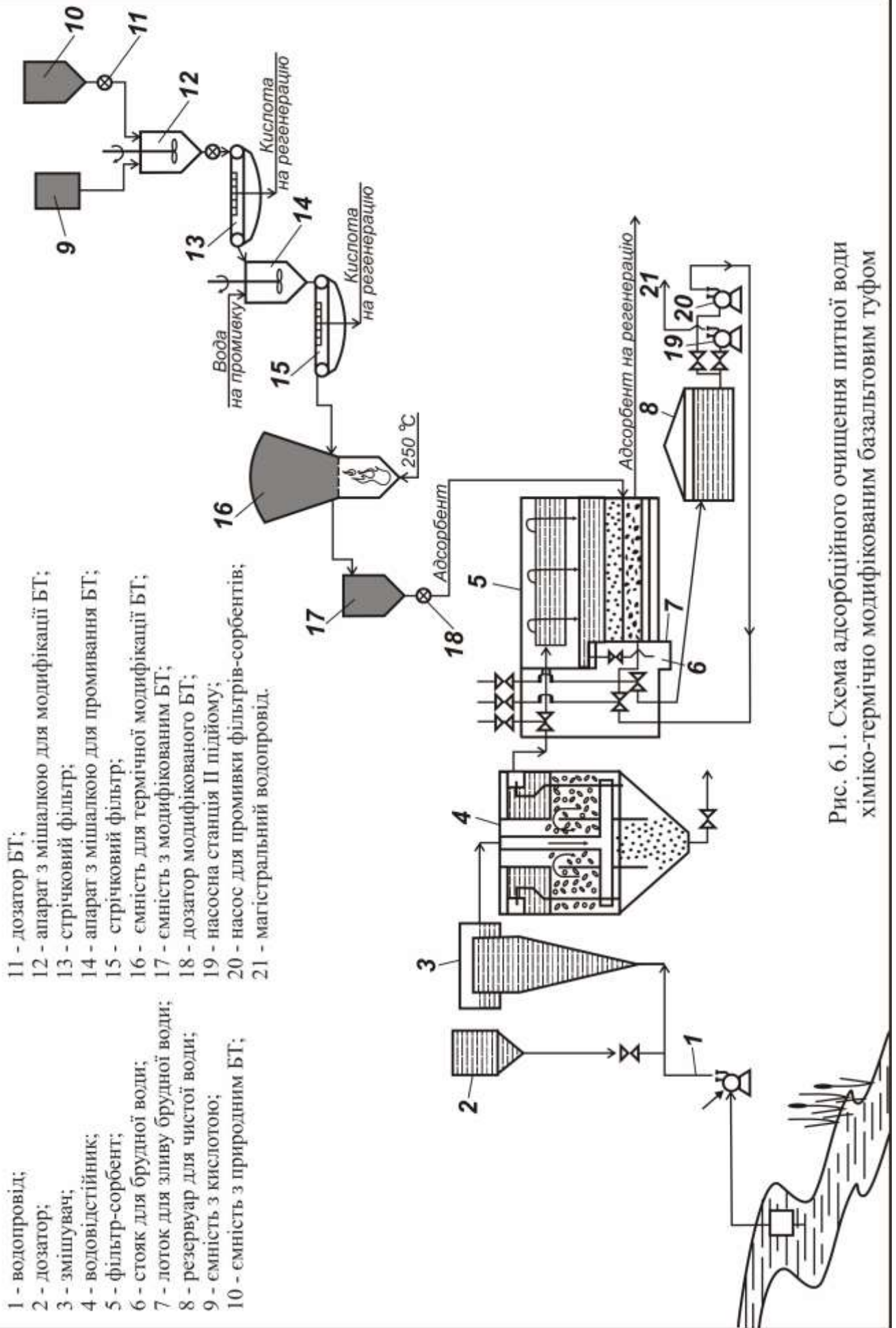


Рис. 6.1. Схема адсорбційного очищення питної води хіміко-термічно модифікованим базальтовим туфом

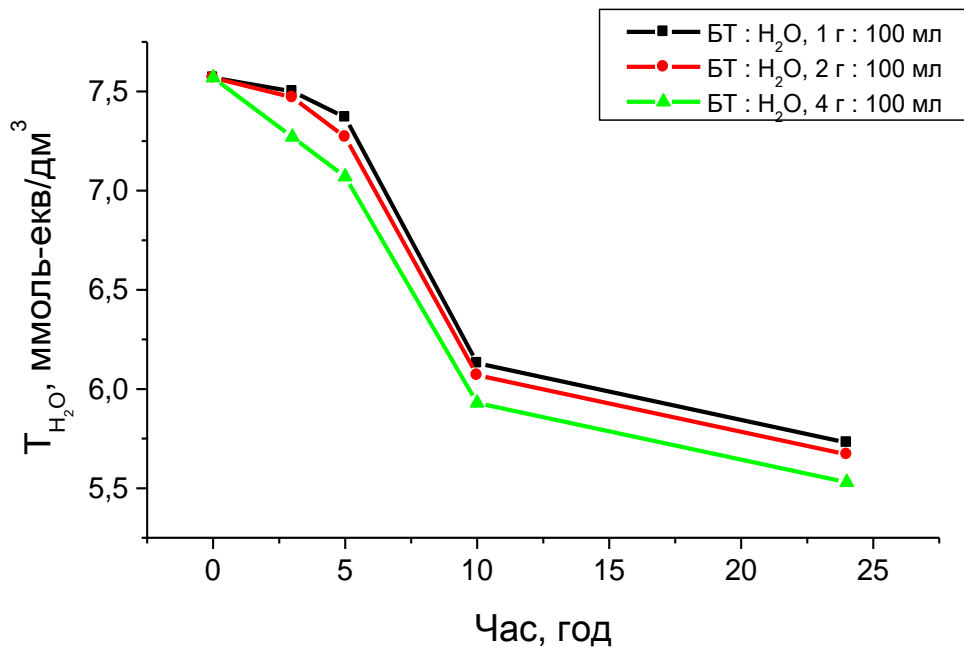
Суть схеми полягає у наступному: в бункер 10 завантажуюмо попередньо подрібнений БТ, кількість якого регулюємо дозатором 11, а в ємність 9 заливаємо 3 М розчин кислоти (хлоридної). У ємності 12 відбувається процес змішування та хімічної взаємодії БТ з кислотою. Пізніше одержану пульпу модифікованого БТ з кислотою через дозатор спрямовуємо на стрічковий фільтр 13, де проходить процес відділення кислоти від БТ. Відпрацьований розчин кислоти поступає на регенерацію. Підготовлений БТ промиваємо від залишків кислоти в ємності 14 (до настання нейтральної реакції), після якої БТ знову направляємо на стрічковий фільтр. Розчин, що утворився на стадії промивання сорбенту, також направляємо на стадію регенерації кислоти, а БТ поступає в ємність для термічної модифікації БТ 16. Температура в ній має становити 250 °С, оскільки саме в таких умовах БТ володіє максимальною сорбційною ємністю. Висушений БТ накопичують в ємності 17, після чого дозатором 18, направляють на трьохступеневу установку з протитечійним рухом сорбенту та очищеної води. Відпрацьований БТ поступає на стадію регенерації сорбенту, а очищена вода у резервуар для чистої води 8. Запропоновану схему адсорбційного очищення питної води хіміко-термічно модифікованим БТ можна спростити, якщо використовувати лише термічно модифікований, або лише хімічно модифікований БТ.

Цінність БТ як адсорбенту в процесі очистки питної води полягає ще і в тому, що під дією БТ проходить пом'якшення води, котре доводиться результатами проведених нами досліджень. Для визначення брали тверду воду з двох джерел і визначали її загальну твердість за результатами трьох титрувань:

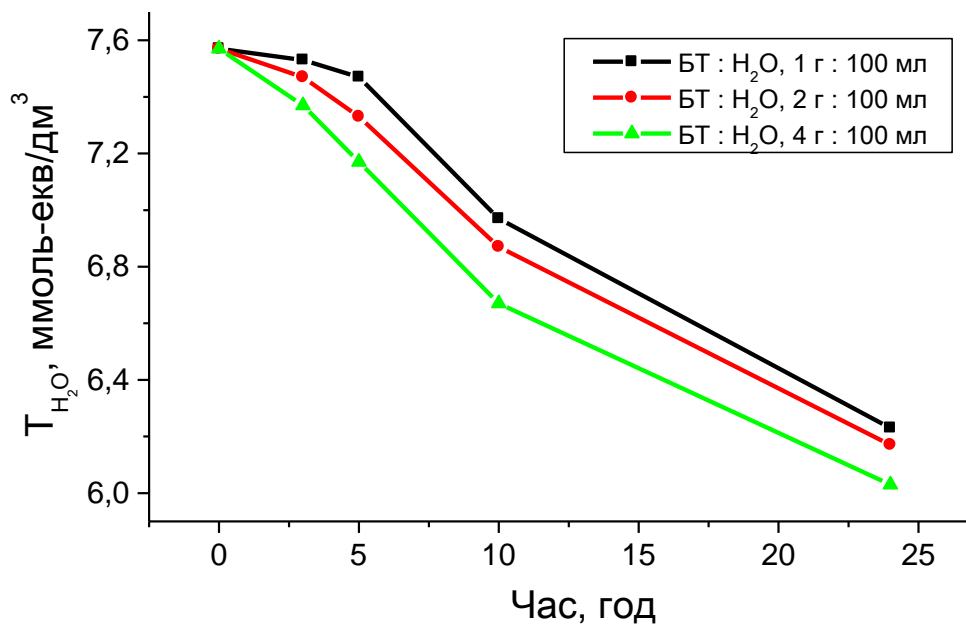
$$T^1_{H_2O} = \frac{0,05 \cdot 7,57 \cdot 1000}{50} = 7,57 \text{ ммоль} - \text{екв} / \text{дм}^3;$$

$$T^2_{H_2O} = \frac{0,05 \cdot 9,07 \cdot 1000}{50} = 9,07 \text{ ммоль} - \text{екв} / \text{дм}^3.$$

Використовуючи гранули та порошкоподібну природну форму БТ, приготували адсорбційні системи із різним співвідношенням маси БТ та об'єму води. Потім твердість води визначали через певний проміжок часу (додаток 3; рис. 6.2–6.3).

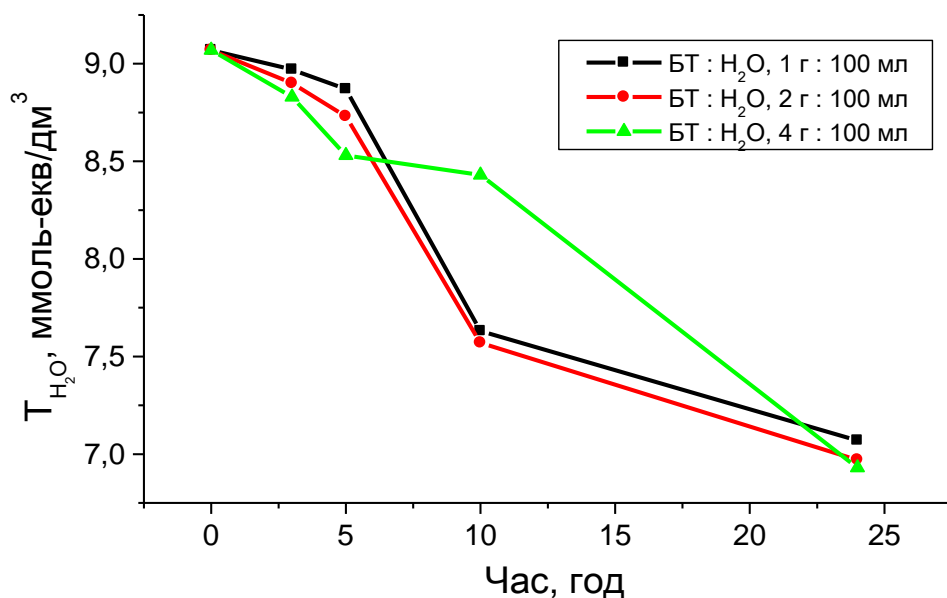


А

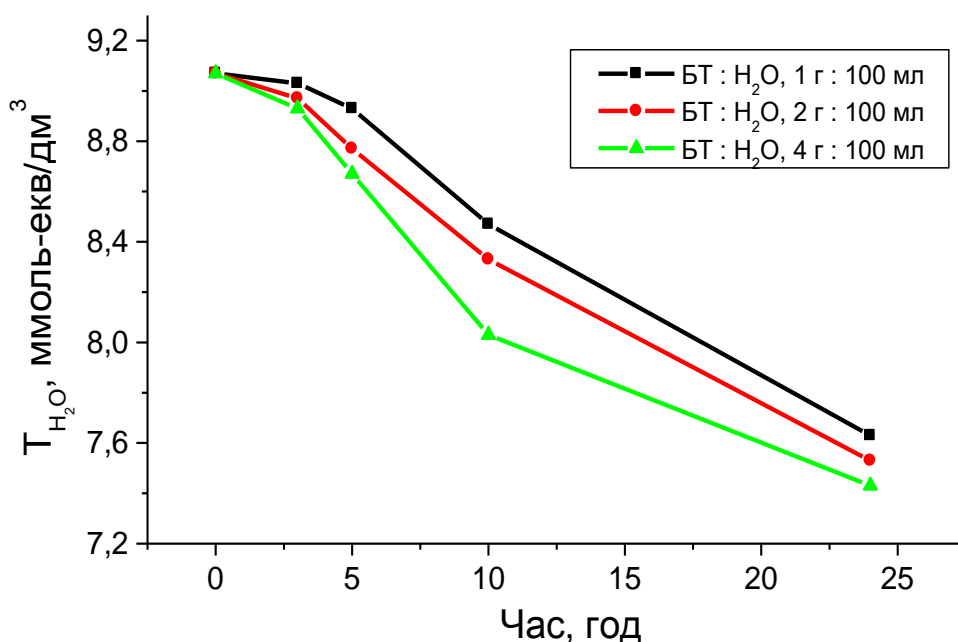


Б

Рис. 6.2. Динаміка зміни загальної твердості води в часі порошкоподібною формою (А) та гранулами (Б) базальтового туфу (проба 1)



А



Б

Рис. 6.3. Динаміка зміни загальної твердості води в часі порошкоподібною формою (А) та гранулами (Б) базальтового туфу (проба 2)

Проаналізувавши дані таблиць і графіків, ми бачимо, що порошкоподібна форма та гранули БТ зменшують загальну твердість води. Цікавим є той факт, що незалежно від початкової твердості води БТ зменшує її твердість на 2,04–2,14 ммоль-екв/дм³ (24–27%) у випадку порошкоподібної форми і на 1,54–1,64 ммоль-екв/дм³ (18–20%) – гранули.

- 1 - каналізаційний стік;
- 2 - пісковловлювачі;
- 3 - первинний водовідстійник;
- 4 - вторинний водовідстійник;
- 5 - фільтр-сорбент;
- 6 - лоток для зливу брудної води;
- 7 - сміньє з природним БТ;
- 8 - дозатор БТ;
- 9 - сміньє для термічної модифікації БТ;
- 10 - сміньє з модифікованим БТ;
- 11 - дозатор модифікованого БТ;
- 12 - пункт хлорування води;
- 13 - ставок біологічної очистки води.

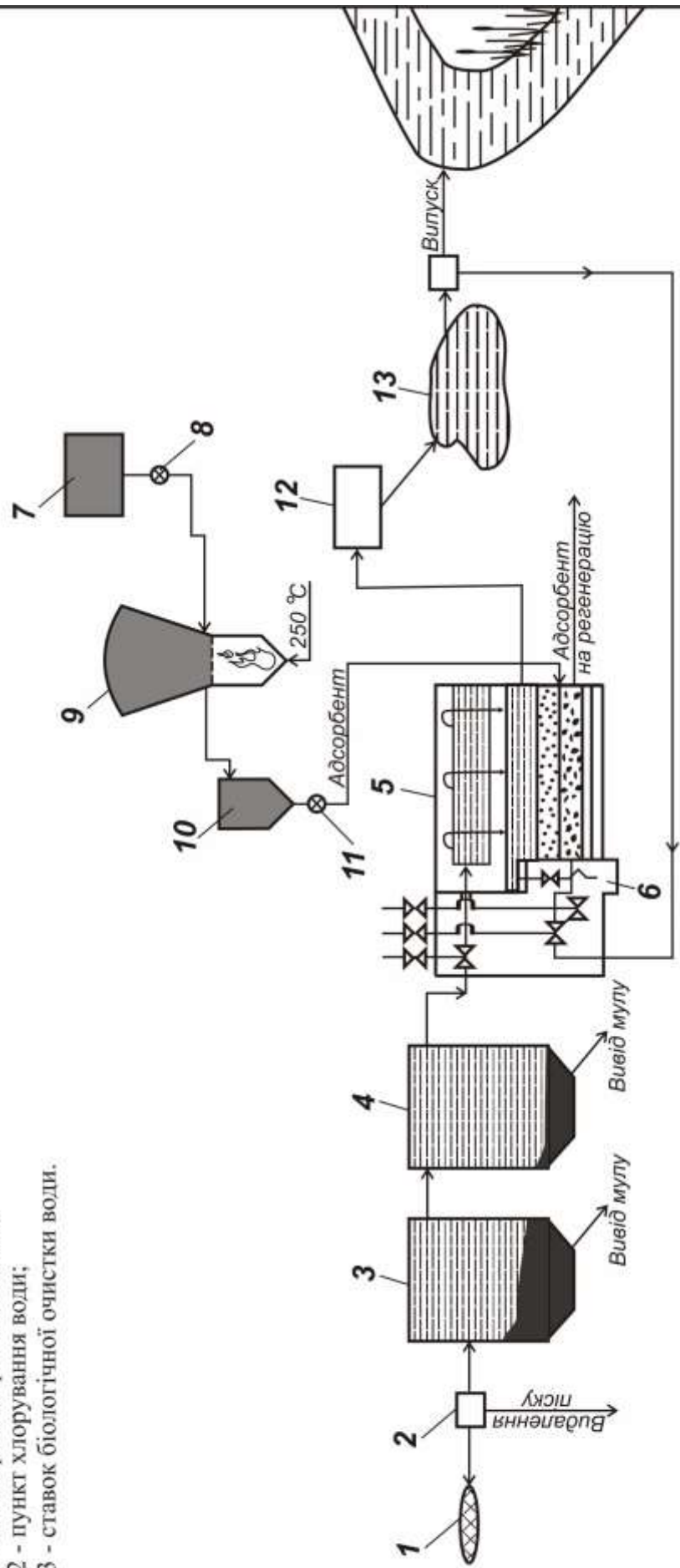


Рис. 6.4. Схема адсорбційного очищення стічних вод термічно модифікованим базальтовим туфом

ПМС використовують також для очистки стічних вод. Нами була запропонована схема, де в якості сорбента використаний термічно модифікований БТ (рис. 6.4).

У бункер 6 завантажують попередньо подрібнений БТ, кількість якого регулюють дозатором 7. БТ поступає в ємність для термічної модифікації БТ 8. Температура в ній має становити 250 °С. Висушений БТ накопичують в ємності 9, після чого дозатором 10, направляють на трьохступеневу установку з протитечійним рухом сорбенту та очищеної води. Відпрацьований БТ поступає на стадію регенерації сорбенту, а очищена вода у пункт хлорування води 11 на хлорування.

Розроблений комплексний сорбент на основі хіміко-термічно модифікованого БТ дозволяє найповніше використовувати його поглинальну здатність. Внаслідок низької вартості цього адсорбенту необхідність у його наступній регенерації може бути неактуальною, а простота апаратурного оформлення зменшує як вартість самої установки так і експлуатаційні затрати на сам процес очищення. Відпрацьований БТ можна використати у виробництві будівельних матеріалів без додаткової очистки.

БТ придатний для очистки питних і стічних вод без модифікації, пройшовши лише процес подрібнення. Беручи до уваги стійкість БТ до слабкокислого і слабколужного середовища та його механічну міцність, а також позитивні результати при очищенні як питних, так і стічних вод, можна однозначно сказати про доцільність його застосування для очищення води з великим вмістом суспензій, при цьому можна очікувати скорочення експлуатаційних витрат за рахунок суміщення операцій фільтрації і сорбції.

Значне забруднення поверхневих і підземних вод в Україні зумовлює вдосконалення існуючих та пошук нових технологій водоочищення. Природні мінеральні сорбенти є якісним і перспективним матеріалом у процесах очистки реальних питних й стічних вод. Одним з

найкращих ПМС виступають цеоліти. Їх цінність визначається високою пористістю, великим розміром пор, можливістю сорбувати речовини неорганічного та органічного походження, здатністю до регенерації.

Як можливий варіант ПМС у очистці вод є матеріали на основі базальтового туфу. Це пояснюється наявністю в складі БТ елементів цеолітної та КЛ структури, а також дешевизною та великими покладами мінералу. Схеми очистки питних і стічних вод, де у якості фільтр-сорбенту виступають модифіковані БТ є доцільними та економічно вигідними, а простота апаратурного оформлення дозволяє їх впровадження на водоочисних спорудах.

ПІСЛЯМОВА

На підставі результатів хімічного, рентгенофазового 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.

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

Модифікування базальтового туфу розчинами неорганічних кислот змінює хімічний склад поверхні й природу активних центрів. Кислотна обробка БТ – специфічна та залежить від типу кислоти-модифікатора. За ефективністю модифікування кислоти розташовуються в ряд: $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4 > HNO_3$. Показано, що кислотна активація сорбційних властивостей БТ пов'язана з перебігом на межі поділу адсорбент – адсорбат йонообмінних процесів за участю поверхневих іонів гідрогену: $nH^+(s) + Me^{n+}(v) = nH^+(v) + Me^{n+}(s)$.

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

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.

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 $0,2 \text{ г/дм}^3$ термічно модифікованого базальтового туфу.

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.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Спектральний аналіз природної форми БТ

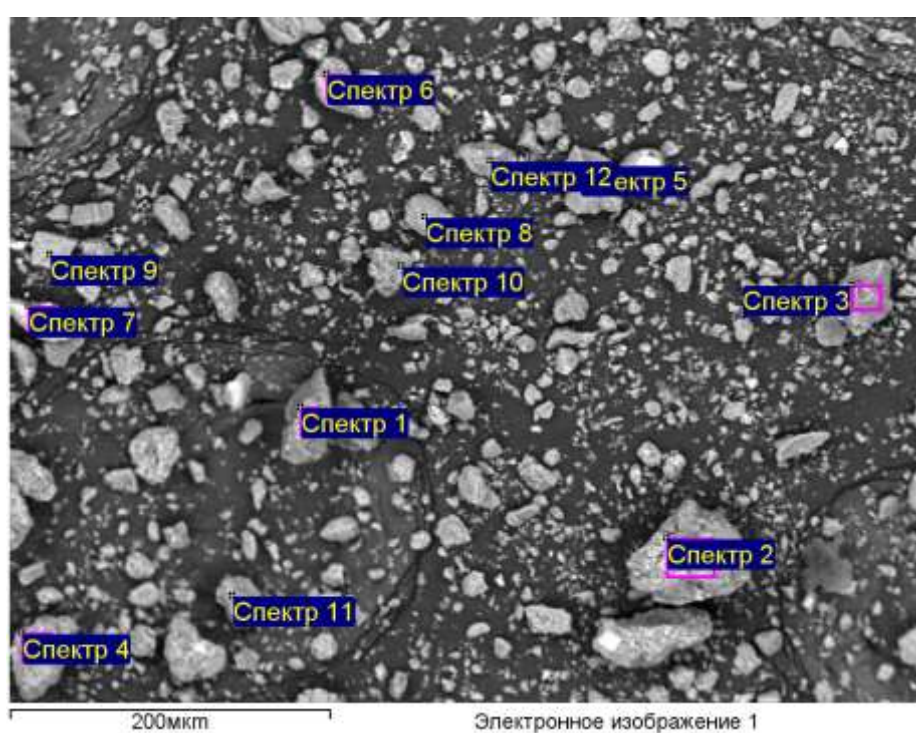


Рис. А. Спектральний аналіз природної форми БТ

Таблиця А

Результати рентгеноспектрального елементного аналізу природної форми БТ (мас. %)

Спектр	В стат.	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Підс.
Спектр 1	Да	11,60	40,69	0,38	2,24	4,05	17,36	3,03	1,95	1,07	17,62	100,00
Спектр 2	Да	7,21	48,62	0,72	3,98	4,07	17,20	1,71	3,78	1,73	10,97	100,00
Спектр 3	Да	11,25	52,75		1,21	5,47	20,46	5,96	0,32	0,16	2,41	100,00
Спектр 4	Да	13,10	28,36	0,55	1,82	3,35	17,28	7,65	2,65	2,95	22,30	100,00
Спектр 5	Да	5,75	47,58		0,32	7,30	27,07	10,38		0,15	1,45	100,00
Спектр 6	Да	7,54	50,88	0,30	3,13	3,79	16,60	2,28	2,58	1,92	10,98	100,00
Спектр 7	Да	6,28	29,63	0,83	1,28	1,31	8,21	0,36	2,10	2,08	47,92	100,00
Спектр 8	Да	2,01	37,33	0,48	6,10	5,04	26,06	2,90	1,78	0,37	17,92	100,00
Спектр 9	Да	2,39	43,34		8,68	1,10	24,93		11,23	0,27	8,05	100,00
Спектр 10	Да	1,91	49,28	5,52	0,36	6,95	26,05	2,06	0,34	0,61	6,92	100,00
Спектр 11	Да	6,36	53,27		11,29	3,58	17,64	0,24	0,97	0,16	6,50	100,00
Спектр 12	Да	3,13	51,49	0,29	2,33	5,91	22,07	5,02	1,22	0,89	7,64	100,00
Макс.		13,10	53,27	5,52	11,29	7,30	27,07	10,38	11,23	2,95	47,92	
Мін.		1,91	28,36	0,29	0,32	1,10	8,21	0,24	0,32	0,15	1,45	
Середньостат. знач.		6,54	44,43	0,76	3,56	4,33	20,08	3,47	2,41	1,03	13,39	

ДОДАТОК Б

Спектральні аналізи термічно модифікованих зразків БТ

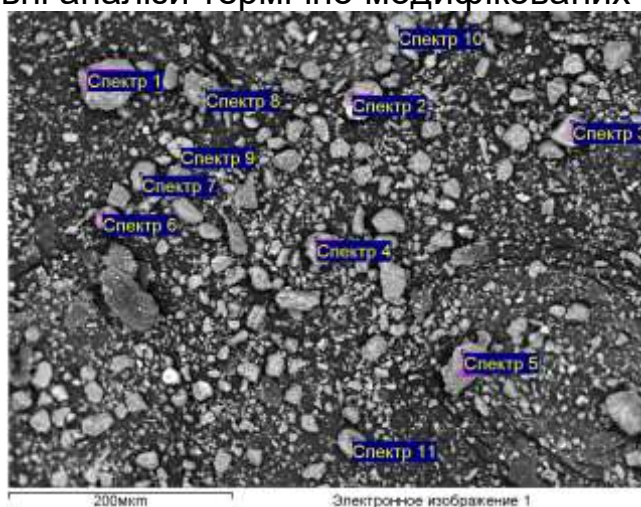


Рис. Б. 1. Спектральний аналіз БТ, модифікованого при температурі 250 °С

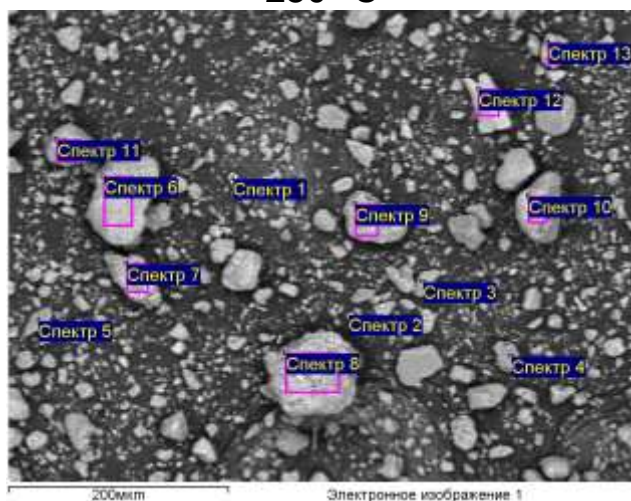


Рис. Б. 2. Спектральний аналіз БТ, модифікованого при температурі 500 °С

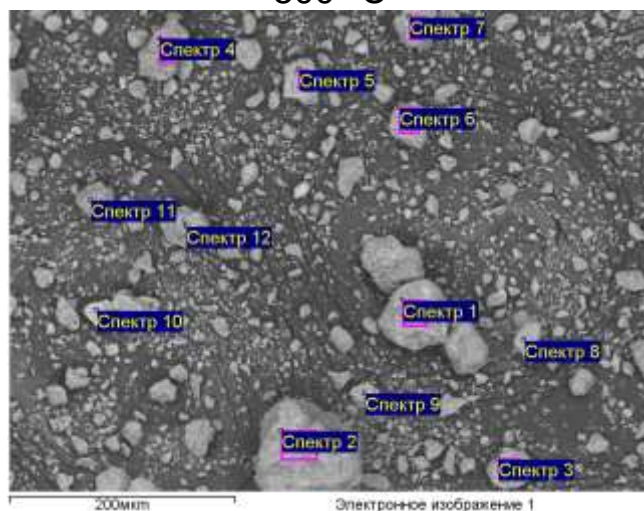


Рис. Б.3. Спектральний аналіз БТ, модифікованого при температурі 750 °С

Таблиця Б.1

Результати рентгеноспектрального елементного аналізу БТ, модифікованого при температурі 250 °С (мас. %)

Спектр	В стат.	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Підс.
Спектр 1	Да	5,75	44,02	1,29	1,60	4,64	21,07	5,79	1,86	1,71		12,28		100,00
Спектр 2	Да	8,19	29,05	0,80	2,09	3,76	20,03	4,54	2,61	1,93	0,38	26,62		100,00
Спектр 3	Да	6,07	45,53	0,35	1,82	6,78	26,40	8,13	0,47			4,45		100,00
Спектр 4	Да	5,15	54,67	1,08	3,12	4,96	19,04	2,80	1,50	1,34		6,34		100,00
Спектр 5	Да	9,45	52,91		2,84	5,30	20,01	3,27	0,67	0,29		5,27		100,00
Спектр 6	Да	7,06	47,27	2,21	1,06	5,34	20,54	3,84	1,87	0,97		9,82		100,00
Спектр 7	Да	1,65	42,59		3,34	6,52	29,13	6,99	0,47	0,20		9,11		100,00
Спектр 8	Да	7,04	54,40	2,35	3,10	3,47	17,33	0,63	4,30	0,60		6,77		100,00
Спектр 9	Да	2,95	44,43	0,77	3,27	4,92	22,84	3,03	2,00	1,11		14,67		100,00
Спектр 10	Да	3,70	48,57	1,46	1,68	6,57	25,06	6,15	0,97	0,92		4,94		100,00
Спектр 11	Да	13,4	53,31	0,18	3,14	4,06	16,85	2,71	0,58	0,23		5,23	0,29	100,00
Макс.		13,4	54,67	2,35	3,34	6,78	29,13	8,13	4,30	1,93	0,38	26,62	0,29	
Мін.		1,65	29,05	0,18	1,06	3,47	16,85	0,63	0,47	0,20	0,38	4,45	0,29	
Середньостат. знач.		6,4	46,98	0,95	2,46	5,12	21,66	4,53	1,57	0,85	0,38	9,59	0,29	

Таблиця Б.2

Результати рентгеноспектрального елементного аналізу БТ, модифікованого при температурі 500 °С (мас. %)

Спектр	В стат.	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Підс.
Спектр 1	Да	1,68	30,53		0,58	0,97	3,79	0,23	0,56	1,08	60,59	100,00
Спектр 2	Да	12,27	23,23		1,36	0,71	1,54			4,86	56,03	100,00
Спектр 3	Да	4,20	47,52		7,91	4,96	24,14	1,24	1,76		8,27	100,00
Спектр 4	Да		53,07			7,99	28,58	9,96			0,40	100,00
Спектр 5	Да	7,36	45,16	0,32	2,22	4,76	20,83	7,74	1,91	0,93	8,78	100,00
Спектр 6	Да	1,52	40,23	0,42	2,86	5,69	25,15	6,02	1,85	1,23	15,02	100,00
Спектр 7	Да	5,12	43,29	0,57	4,54	4,73	22,11	4,69	2,64	1,08	11,22	100,00
Спектр 8	Да	2,76	48,63	1,57	0,96	6,10	22,10	5,12	2,30	1,17	9,29	100,00
Спектр 9	Да	3,68	45,24		2,05	5,36	22,72	7,45	2,83	2,81	7,86	100,00
Спектр 10	Да	8,86	51,92	0,40	2,71	4,16	16,53	3,50	0,77	2,77	8,38	100,00
Спектр 11	Да	7,32	45,64	0,35	3,19	5,05	22,03	4,17	1,49	0,57	10,18	100,00
Спектр 12	Да	13,67	26,89	0,48	1,62	2,80	12,19	2,36	2,27	1,68	36,04	100,00
Спектр 13	Да	4,00	51,27	1,21	5,95	3,75	19,81	1,40	2,11	1,08	9,40	100,00
Макс.		13,67	53,07	1,57	7,91	7,99	28,58	9,96	2,83	4,86	60,59	
Мін.		1,52	23,23	0,32	0,58	0,71	1,54	0,23	0,56	0,57	0,40	
Середньостат. знач.		5,57	42,51	0,41	2,77	4,39	18,58	4,14	1,58	1,48	18,57	

Таблиця Б.3

Результати рентгеноспектрального елементного аналізу БТ, модифікованого при температурі 750 °С (мас. %)

Спектр	В стат.	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Підс.
Спектр 1	Да	2,33	36,60	1,10	3,04	4,17	19,02		3,68	1,85	1,68		26,53		100,00
Спектр 2	Да	18,6	26,74	0,53	1,44	2,85	13,66		6,11	1,63	1,26		27,22		100,00
Спектр 3	Да	1,54	46,00	0,45	3,54	5,73	23,30		5,36	0,65	0,71		12,73		100,00
Спектр 4	Да	3,88	47,74	0,44	1,48	6,81	26,54		8,70	0,70	0,33		3,38		100,00
Спектр 5	Да	2,66	36,03	1,65	0,55	6,17	27,85		6,90	1,86	1,28		15,05		100,00
Спектр 6	Да	3,97	52,89		2,72	2,28	9,52		0,73	21,7	0,35	1,1	4,78		100,00
Спектр 7	Да	3,04	46,90	0,62	2,48	5,33	22,15	1,05	5,67	4,67	1,35		6,73		100,00
Спектр 8	Да	5,25	34,57	0,43	1,92	3,55	18,37		3,43	2,93	3,52		26,03		100,00
Спектр 9	Да	7,78	31,68	0,59	1,84	2,25	15,83		1,63	1,91	1,98		34,52		100,00
Спектр 10	Да	2,52	48,05	0,41	2,69	3,84	17,74		1,96	4,11	3,72		14,95		100,00
Спектр 11	Да	28,7	27,10	0,29	1,63	3,29	16,28		4,63	1,73	1,84		14,49		100,00
Спектр 12	Да	25,1	26,69	0,36	1,89	3,49	16,23		4,24	1,50	1,22		18,46	0,77	100,00
Макс.		28,7	52,89	1,65	3,54	6,81	27,85	1,05	8,70	21,7	3,72	1,1	34,52	0,77	
Мін.		1,54	26,69	0,29	0,55	2,25	9,52	1,05	0,73	0,65	0,33	1,1	3,38	0,77	
Середньостат. знач.		8,78	38,42	0,57	2,10	4,15	18,87	1,05	4,42	3,77	1,60	1,1	17,07	0,77	

ДОДАТОК В
Сорбція іонів важких металів на порошкоподібних
термічно модифікованих зразках БТ

Таблиця В.1

Сорбція іонів Cu^{2+} на порошкоподібних термічно модифікованих зразках БТ

№ з/п	Температура модифікування, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	$\Delta p\text{H}^0$	Сорбція йону H^+ , ммоль/л
1.	105	0,36	97,1	1,194	0,0188	1,916	$11,22 \cdot 10^{-3}$
2.	250	0,11	99,1	1,219	0,0192	1,298	$2,7 \cdot 10^{-3}$
3.	400	0,15	98,7	1,215	0,0191	1,947	$12,13 \cdot 10^{-3}$
4.	500	0,22	98,2	1,208	0,0190	3,843	$9,42 \cdot 10^{-1}$

Таблиця В.2

Сорбція іонів Zn^{2+} на порошкоподібних термічно модифікованих зразках БТ

№ з/п	Температура модифікування, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	$\Delta p\text{H}^0$	Сорбція йону H^+ , ммоль/л
1.	105	0,965	92,5	1,183	0,0181	1,772	$2,68 \cdot 10^{-3}$
2.	250	0,255	98,0	1,254	0,0191	1,374	$1,07 \cdot 10^{-3}$
3.	400	0,945	92,6	1,185	0,0181	1,721	$2,39 \cdot 10^{-3}$
4.	500	2,78	78,3	1,002	0,0153	2,13	$2,24 \cdot 10^{-3}$

Таблиця В.3

Сорбція іонів Mn^{2+} на порошкоподібних термічно модифікованих зразках БТ

№ з/п	Температура модифікування, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	$\Delta p\text{H}^0$	Сорбція йону H^+ , ммоль/л
1.	105	3,70	77,8	1,300	0,0237	1,504	$3,24 \cdot 10^{-3}$
2.	250	2,46	85,6	1,424	0,0259	1,382	$2,46 \cdot 10^{-3}$
3.	400	3,12	81,3	1,358	0,0247	1,41	$2,63 \cdot 10^{-3}$
4.	500	3,88	76,8	1,282	0,0234	3,408	$2,57 \cdot 10^{-1}$

Таблиця В.4

Сорбція іонів Pb^{2+} на порошкоподібних термічно модифікованих зразках БТ

№ з/п	Температура модифікування, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	$\Delta p\text{H}^0$	Сорбція йону H^+ , ммоль/л
1.	105	0,8	96,8	2,400	0,0116	0,928	$9,25 \cdot 10^{-3}$
2.	250	0,65	97,4	2,415	0,0117	1,305	$21,69 \cdot 10^{-3}$
3.	400	2,16	91,3	2,264	0,0109	1,785	$65,5 \cdot 10^{-3}$
4.	500	3,31	86,7	2,149	0,0104	3,626	$46,4 \cdot 10^{-1}$

Таблиця В.5

Сорбція іонів Ni^{2+} на порошкоподібних термічно модифікованих зразках БТ

№ з/п	Температура модифікування, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	$\Delta p\text{H}^0$	Сорбція йону H^+ , ммоль/л
1.	105	1,030	84,1	0,545	0,0093	1,914	$2,47 \cdot 10^{-3}$
2.	250	0,815	87,4	0,566	0,0096	1,709	$1,59 \cdot 10^{-3}$
3.	400	1,130	82,6	0,535	0,0091	2,089	$3,81 \cdot 10^{-3}$
4.	500	1,191	81,6	0,528	0,0089	4,413	$8,05 \cdot 10^{-1}$

ДОДАТОК Г

Сорбція іонів важких металів на термічно модифікованих гранулах БТ

Таблиця Г.1

Сорбція іонів Zn^{2+} на термічно модифікованих гранулах БТ

№ з/п	Температура модифікування, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH^0	Сорбція йону H^+ , ммоль/л
1.	105	0,998	92,2	1,180	0,0180	1,407	$1,38 \cdot 10^{-3}$
2.	250	0,365	97,1	1,244	0,0190	1,302	$1,08 \cdot 10^{-3}$
3.	400	3,410	73,4	0,939	0,0144	1,763	$3,12 \cdot 10^{-3}$
4.	500	6,987	45,4	0,581	0,0089	4,441	$14,88 \cdot 10^{-1}$

Таблиця Г.2

Сорбція іонів Mn^{2+} на термічно модифікованих гранулах БТ

№ з/п	Температура модифікування, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH^0	Сорбція йону H^+ , ммоль/л
1.	105	4,61	72,4	1,209	0,0220	1,553	$0,154 \cdot 10^{-3}$
2.	250	2,68	83,9	1,402	0,0255	1,531	$0,147 \cdot 10^{-3}$
3.	400	6,93	58,5	0,977	0,0178	2,213	$0,71 \cdot 10^{-3}$
4.	500	11,0	34,1	0,570	0,0104	3,532	$14,69 \cdot 10^{-1}$

Таблиця Г.3

Сорбція іонів Pb^{2+} на термічно модифікованих гранулах БТ

№ з/п	Температура модифікування, °С	C_k мг/дм ³	α %	Γ мг/г	Γ ммоль/г	ΔpH^0	Сорбція йону H^+ , ммоль/л
1.	105	0,91	96,3	2,389	0,0115	0,711	$31,3 \cdot 10^{-3}$
2.	250	0,81	96,7	2,399	0,0116	1,756	$34,7 \cdot 10^{-2}$
3.	400	2,47	90,0	2,233	0,0108	2,892	$47,52 \cdot 10^{-1}$
4.	500	9,87	60,2	1,493	0,0072	3,625	$256,9 \cdot 10^{-1}$

ДОДАТОК Д

Каталітична активність термічно модифікованих зразків БТ при різних концентраціях H_2O_2
Таблиця Д.1

Каталітична активність термічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,05 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,111	9,97	2,47	0,0170
БТ 250 °С	- 0,109	9,97	6,17	0,0165
БТ 400 °С	- 0,194	9,97	6,2	0,0164
БТ 1000 °С	- 0,286	9,97	4,77	0,0226

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (9,97 - 7,83) = 0,01177 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{г} \cdot \text{год}$$

Таблиця Д.2

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,1 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 1,075	11,97	4,73	0,0174
БТ 250 °С	- 0,108	11,97	7,72	0,0166
БТ 400 °С	- 0,186	11,97	7,36	0,0180
БТ 1000 °С	- 0,239	11,97	5,75	0,0243

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (11,97 - 8,53) = 0,01892 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{г} \cdot \text{год}$$

Таблиця Д.3

Каталітична активність термічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,2 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,999	9,57	5,59	0,0178
БТ 250 °С	- 0,112	9,57	5,8	0,0168
БТ 400 °С	- 0,191	9,57	5,4	0,0186
БТ 1000 °С	- 0,242	9,57	3,9	0,0252

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (9,57 - 7,75) = 0,010 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{г} \cdot \text{год}$$

Таблиця Д.4

Каталітична активність термічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,4 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,787	9,57	5,6	0,0181
БТ 250 °С	- 0,109	9,57	5,67	0,0178
БТ 400 °С	- 0,193	9,57	5,1	0,0204
БТ 1000 °С	- 0,241	9,57	3,47	0,0278

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (9,57 - 7,97) = 0,0088 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{г} \cdot \text{год}$$

Таблиця Д.5

Каталітична активність термічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,8 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A , мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,990	9,77	5,67	0,0181
БТ 250 °С	- 0,114	9,77	5,43	0,0191
БТ 400 °С	- 0,197	9,77	4,83	0,0217
БТ 1000 °С	- 0,253	9,77	3,27	0,0286

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (9,77 - 7,77) = 0,011 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2/\text{г}\cdot\text{год}$$

Таблиця Д.6

Каталітична активність термічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 1,6 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A , мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,978	9,97	5,87	0,0181
БТ 250 °С	- 0,116	9,97	5,33	0,0204
БТ 400 °С	- 0,194	9,97	4,6	0,0236
БТ 1000 °С	- 0,361	9,97	3,1	0,0302

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (9,97 - 7,97) = 0,0088 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2/\text{г}\cdot\text{год}$$

ДОДАТОК Е

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ у лужному середовищі при різних концентраціях H_2O_2

Таблиця Е.1

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ
(система $H_2O_2 - NaOH - H_2O$; $C_0H_2O_2 = 0,05 M$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,111	9,97	2,47	0,0170
БТ, модифікований HNO_3	0,052	9,97	1,83	0,0354
БТ, модифікований HCl	- 0,2	9,97	1,77	0,0356
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,293	9,97	1,8	0,0355
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,234	9,97	3,8	0,0348
БТ, модифікований $NaOH$	- 0,701	9,97	1,96	0,0268

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (9,97 - 7,83) = 0,01177 \text{ мг } H_2O_2/\text{г}\cdot\text{год}$$

Таблиця Е.2

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ
(система $H_2O_2 - NaOH - H_2O$; $C_0H_2O_2 = 0,1 M$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 1,075	11,97	4,73	0,0174
БТ, модифікований HNO_3	- 0,931	11,97	2,62	0,0365
БТ, модифікований HCl	- 0,648	11,97	2,60	0,0366
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,39	11,97	2,55	0,0368
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,28	11,97	2,85	0,0356
БТ, модифікований $NaOH$	- 0,719	11,97	5,06	0,0270

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (11,97 - 8,53) = 0,01892 \text{ мг } H_2O_2/\text{г}\cdot\text{год}$$

Таблиця Е.3

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ
(система $H_2O_2 - NaOH - H_2O$; $C_0H_2O_2 = 0,2 M$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,999	9,57	5,59	0,0178
БТ, модифікований HNO_3	- 0,819	9,57	1,18	0,0374
БТ, модифікований HCl	- 0,64	9,57	1,04	0,0380
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,35	9,57	1,06	0,0379
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,197	9,57	1,49	0,0360
БТ, модифікований $NaOH$	- 0,814	9,57	3,28	0,0280

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (9,57 - 7,75) = 0,010 \text{ мг } H_2O_2/\text{г}\cdot\text{год}$$

Таблиця Е.4

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,4 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,787	9,57	5,6	0,0181
БТ, модифікований HNO_3	- 0,786	9,57	1,13	0,0385
БТ, модифікований HCl	- 0,615	9,57	0,35	0,0421
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,332	9,57	0,37	0,0419
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,167	9,57	0,43	0,0417
БТ, модифікований NaOH	- 0,811	9,57	2,9	0,0305

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (9,57 - 7,97) = 0,0088 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2/\text{г}\cdot\text{год}$$

Таблиця Е.5

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,8 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,990	9,77	5,67	0,0181
БТ, модифікований HNO_3	- 0,596	9,77	0,80	0,0390
БТ, модифікований HCl	- 0,686	9,77	0,08	0,0422
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,582	9,77	0,10	0,0420
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,150	9,77	0,15	0,0418
БТ, модифікований NaOH	- 0,741	9,77	2,64	0,0310

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (9,77 - 7,77) = 0,011 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2/\text{г}\cdot\text{год}$$

Таблиця Е.6

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 1,6 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,978	9,97	5,87	0,0181
БТ, модифікований HNO_3	- 0,967	9,97	0,9	0,0399
БТ, модифікований HCl	- 0,582	9,97	0,13	0,0433
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,459	9,97	0,13	0,0433
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,087	9,97	0,2	0,0429
БТ, модифікований NaOH	- 0,694	9,97	2,43	0,0332

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (9,97 - 7,97) = 0,0088 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2/\text{г}\cdot\text{год}$$

ДОДАТОК Ж

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ у кислому середовищі при різних концентраціях H_2O_2

Таблиця Ж.1

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ

(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; $C_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,05 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,105	4,1	2,9	0,0048
БТ, модифікований HNO_3	- 0,101	4,1	2,7	0,0056
БТ, модифікований HCl	- 0,099	4,1	1,9	0,0088
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,101	4,1	2,0	0,0084
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,011	4,1	2,7	0,0056
БТ, модифікований NaOH	- 0,094	4,1	2,0	0,0084

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (4,1 - 3,0) = 0,00605 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{г} \cdot \text{год}$$

Таблиця Ж.2

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ

(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; $C_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,1 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,178	7,2	5,2	0,0081
БТ, модифікований HNO_3	- 0,011	7,2	5,0	0,0089
БТ, модифікований HCl	- 0,102	7,2	4,5	0,0109
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,122	7,2	4,8	0,0098
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,113	7,2	5,1	0,0085
БТ, модифікований NaOH	- 0,109	7,2	4,8	0,0098

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (7,2 - 5,3) = 0,0105 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{г} \cdot \text{год}$$

Таблиця Ж.3

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ

(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; $C_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,2 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,032	7,9	6,0	0,0083
БТ, модифікований HNO_3	- 0,088	7,9	5,8	0,0092
БТ, модифікований HCl	- 0,102	7,9	5,4	0,0110
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,077	7,9	5,5	0,0106
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,067	7,9	5,9	0,0088
БТ, модифікований NaOH	- 0,017	7,9	5,5	0,0106

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (7,9 - 6,3) = 0,0088 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{г} \cdot \text{год}$$

Таблиця Ж.4

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,4 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,073	8,0	6,2	0,0084
БТ, модифікований HNO_3	- 0,057	8,0	6,0	0,0093
БТ, модифікований HCl	- 0,094	8,0	5,5	0,0117
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,064	8,0	5,6	0,0112
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,072	8,0	6,0	0,0093
БТ, модифікований NaOH	- 0,187	8,0	5,6	0,0112

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (8,0 - 6,8) = 0,0066 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{г} \cdot \text{год}$$

Таблиця Ж.5

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 0,8 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,084	8,2	6,3	0,0089
БТ, модифікований HNO_3	- 0,089	8,2	6,2	0,0093
БТ, модифікований HCl	- 0,046	8,2	5,5	0,0126
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,072	8,2	5,7	0,0117
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,043	8,2	6,2	0,0093
БТ, модифікований NaOH	- 0,072	8,2	5,8	0,0112

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (8,2 - 7,0) = 0,0066 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{г} \cdot \text{год}$$

Таблиця Ж.6

Каталітична активність хімічно модифікованих зразків БТ
(система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_0\text{H}_2\text{O}_2 = 1,6 \text{ M}$)

Модифікатор	ΔpH	V_0	V_K	A, мг H_2O_2 /г·год
Природна форма БТ	- 0,088	8,4	6,5	0,0091
БТ, модифікований HNO_3	- 0,070	8,4	6,4	0,0095
БТ, модифікований HCl	- 0,013	8,4	5,7	0,0129
БТ, модифікований H_2SO_4	- 0,020	8,4	5,9	0,0119
БТ, модифікований H_3PO_4	- 0,032	8,4	6,4	0,0095
БТ, модифікований NaOH	- 0,093	8,4	6,0	0,0115

$$A_{\text{вих. р-ну}} = 0,0055 \cdot (8,4 - 7,3) = 0,00605 \text{ мг } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{г} \cdot \text{год}$$

ДОДАТОК 3
Динаміка зміни твердості води у часі

Таблиця И.1

Динаміка зміни твердості води в часі (проба №1)

Адсорбційна система	Твердість води, ммоль-екв/дм ³			
	3 год	5 год	10 год	24 год
БТ _{пор.} : Н ₂ О, 1 г : 100 мл	7,50	7,37	6,13	5,73
БТ _{пор.} : Н ₂ О, 2 г : 100 мл	7,47	7,27	6,07	5,67
БТ _{пор.} : Н ₂ О, 4 г : 100 мл	7,27	7,07	5,93	5,53
БТ _{гр.} : Н ₂ О, 1 г : 100 мл	7,53	7,47	6,97	6,23
БТ _{гр.} : Н ₂ О, 2 г : 100 мл	7,47	7,33	6,87	6,17
БТ _{гр.} : Н ₂ О, 4 г : 100 мл	7,37	7,17	6,67	6,03

Таблиця И.2

Динаміка зміни твердості води в часі (проба №2)

Адсорбційна система	Твердість води, ммоль-екв/дм ³			
	3 год	5 год	10 год	24 год
БТ _{пор.} : Н ₂ О, 1 г : 100 мл	8,97	8,87	7,63	7,07
БТ _{пор.} : Н ₂ О, 2 г : 100 мл	8,90	8,73	7,57	6,97
БТ _{пор.} : Н ₂ О, 4 г : 100 мл	8,83	8,53	7,43	6,93
БТ _{гр.} : Н ₂ О, 1 г : 100 мл	9,03	8,93	8,47	7,63
БТ _{гр.} : Н ₂ О, 2 г : 100 мл	8,97	8,77	8,33	7,53
БТ _{гр.} : Н ₂ О, 4 г : 100 мл	8,93	8,67	8,03	7,43

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Тарасевич Ю. И. – К. : Наукова думка, 1981. – 302 с.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Брек Д.; [пер. с англ. А. Л. Клячко, И. В. Мишина, В. И. Якерсова]. – М. : Мир, 1976. – 782 с.
3. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / Когановский А. М. – К. : Наукова думка, 1983. – 239 с.
4. Технологія очищення стоків з застосуванням природних дисперсних сорбентів / Р. Петрусь, М. Мальований, Й. Варчол [та ін.] // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 2. – С. 20–22.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Сорбційні властивості Закарпатського КЛ / Ф. Д. Овчаренко, Н. Є. Щербатюк, Ю. І. Тарасевич [та ін.] // Доповіді АН УРСР. Серія Б. – 1974. – № 11. – С. 1026–1029.
9. Ватин Н. И. Сорбционная очистка промышленных высококонцентрированных вод природными цеолитами от иона

- аммония : монография / Н. И. Ватин, А. В. Чечевичкин, В. Н. Чечевичкин. – С.-Пб., 2007. – 36 с.
10. Рулев Н. Н. Использование тонкодисперсных сорбентов в комбинации с флокуляционной микрофлотацией для извлечения Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов / Н. Н. Рулев, Т. А. Донцова // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 6. – С. 533–540.
 11. Чернявская Н. Б. Адсорбция цеолитами катионов в зависимости от их строения / Н. Б. Чернявская // Журнал общей химии. – 1977. – Т. 47, № 9. – С. 1933–1936.
 12. Челищев Н. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Т., Володин В. Ф. – М. : Наука, 1987. – 176 с.
 13. Klading W. F. Catalysis with zeolites / W. F. Klading // Acta Cientifica Venezolana. – 1975. – № 26. – P. 40–69.
 14. Structure-acidity relationship in zeolites / F. R. Ribeiro, F. Alvarez, C. Henriques [and other] // Journal of Molecular Catalysis A : Chemical. – 1995. – № 96. – P. 245–270.
 15. Barthomeuf D. Acidity and basicity in zeolites / D. Barthomeuf // Studies in surface science and catalysis. – 1991. – V. 65. – P. 157–170.
 16. 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.
 17. Вялкина Г. С. Цеолиты, их свойства, синтез и применение / Вялкина Г. С. – М.–Л. : Наука, 1965. – 304 с.
 18. Природные цеолиты / [Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. Н., Филазова Л. Д.]. – М. : Химия. – 1985. – 223 с.
 19. Вулканічний туф // Мала гірнича енциклопедія : в 3 т. / [за ред. В. С. Білецького]. – Донецьк : Донбас, 2004. – Т. 1. : А–К. – С. 200.
 20. Тарасевич Ю. И. Пористость природных минеральных сорбентов / Ю. И. Тарасевич // Украинский химический журнал. – 1969. – Т. 35,

- № 10. – С. 1112–1113.
21. Ракитская Т. Л. Сорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов Pd (II) Cu (II) в реакции окисления монооксида углерода / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74, № 4. – С. 80–85.
 22. Кислотні та каталітичні властивості системи Pd (II)-Cu (II)-базальтовий туф / Т. Ракитська, Л. Патриляк, Т. Кіосе [та ін.] // Вісник Львівського університету. Серія : Хімія. – 2010. – Вип. 51. – С. 128–134.
 23. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – К. : Наукова думка, 1975. – 351 с.
 24. Природные сорбенты СССР / [Дистанов У. Г., Михайлов А. С., Конюхова Т. П. и др.]. – М. : Недра, 1990. – 208 с.
 25. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Кельцев Н. В. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
 26. Адсорбция органических веществ из воды / [Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода Н. П.]. – Л. : Химия. – 1990. – 256 с.
 27. Дубинин М. М. Поверхность и пористость адсорбентов / М. М. Дубинин // Успехи химии. – 1982, Т. 51, № 7. – С. 1065–1074.
 28. Когановский А. М. Адсорбционная технология очистки сточных вод / Когановский А. М. – Л. : Химия. – 1981. – 204 с.
 29. Муминов С. З. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах / С. З. Муминов, Е. А. Арипов. – Ташкент : ФАН, 1987. – 195 с.
 30. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / Неймарк И. Е. – К. : Наукова думка, 1982. – 278 с.
 31. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в

- народном хозяйстве / Петров В. П. [и др.]. – М.: Недра, 1987. – 198 с.
32. Гидрофобный вспученный перлит / [Пащенко А. А., Воронков М. Г., Крупа А. А., Свидерский В. А.]. – К. : Наукова думка, 1977. – 205 с.
33. Пайкина Л. А. Излучение химических свойств поверхности некоторых природных кремнеземов / Л. А. Пайкина, Н. Г. Ключкина, А. Е. Гаврикова // Журнал прикладной химии. – 1970. – Т. 34, № 12. – С. 507–509.
34. Васильев Н. Г. Природные силикаты: строение, свойства и реакционная способность / Н. Г. Васильев, В. В. Гончарук. – К. : Наукова думка, 1992. – 176 с.
35. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Тарасевич Ю. И. – К. : Наукова думка, 1976. – 370 с.
36. Grela A. Skład mineralny i właściwości teksturalne zeolitów z metakaolinu / Agnieszka Grela, Tomasz Bajda, Janusz Mikuła // Przemysł chemiczny. – 2015. – Т. 94, № 4. – S. 619–622.
37. Селективность ломонита и сколецита к катионам щелочных и щелочно-земельных металлов / Г. В. Цицишвили, С. Л. Уротадзе, Т. К. Квернадзе, Н. А. Осипова // Украинский химический журнал. – 2002. – Т. 68, № 9. – С. 26–28.
38. Porous structure of natural and modified clinoptilolites / Piotr Kowalczyk, Myroslav Sprynsky, Artur P. Terzyk [and other] // Journal of colloid and interface science. – 2006. – V. 297, № 1. – P. 77–85.
39. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Рабо Дж. ; [пер. с англ. Г. В. Антошина и др.]. – М. : Мир, 1980. – Т. 1. – 507 с.
40. Lercher J. A. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules / J. A. Lercher, C. Grundling, G. Eder-Mirth // Catalysis Today. – 1996. – № 27. – P. 353–376.
41. Kallo D. An IR study of the surface species present on zeolite catalysts in some simple addition reactions / D. Kallo, G. Y. Onyestyak,

- J. R. Papp // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1989. – № 51. – P. 329–340.
42. Barthomeuf D. Basicity in zeolites / D. Barthomeuf // *Acidity and Basicity of Solids*. – 1994. – P. 181–197.
43. Barthomeuf D. Basic zeolites : characterization and uses in adsorption and catalysis / D. Barthomeuf // *Catalysis reviews – science and engineering*. – 1996. – V. 38, № 4. – P. 521–612.
44. Vedrine J. C. Recent progresses in the understanding of chemical properties of zeolites / J. C. Vedrine // *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*. – 1991. – V. 22. – P. 121–143.
45. Арипов Е. А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование / Арипов Е. А. – Ташкент : Фан, 1970. – 254 с.
46. Badania nad przydatnoscia zakarpatskiego klinoptylolitu do adsorpcji chloroformu z roztworow wodnych / V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G. V. Gryshouk, R. Leboda // *Ochrona Srodowiska*. – 1998. – № 3. – S. 27–30.
47. Гумницький Я. М. Кінетичні особливості фізичної активації у млині самоподрібнення „Аерофон” / Я. М. Гумницький, М. С. Мальований, В. А. Ларин // *Хімічна промисловість України*. – 1999. – № 3. – С. 41–45.
48. Вайда М. С. Комплексная переработка цеолитового сырья / М. С. Вайда, В. А. Ларин, М. С. Мальований // *Химическая промышленность*. – 1992. – № 5. – С. 25–28.
49. Influence of adsorption column temperature and initial water concentration of alcohol on the optimization process of desiccation of alcohols on synthetic zeolites / Z. Eprikashvili, T. Kordzakhia, T. Andronikashvili, K. Amirkhanashvili [and other] // 3-й Західноукраїнський симпозиум з адсорбції та хроматографії, 23–28 трав. 2003 р. : матеріали. – Львів : Сполом. – С. 47–53.
50. Влияние кислотной активации на химический состав и строение

- слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич, О. Н. Годованая, Е. Г. Сивалов, И. И. Марцин // Украинский химический журнал. – 1976. – № 1. – С. 48–52.
51. ИК-спектры сколезита Грузии / Г. В. Цицишвили, С. Л. Уротадзе, Г. П. Цинкаладзе [и др.] // Украинский химический журнал. – 2003. – Т. 69, № 8. – С. 101–103.
52. Онищенко А. Д. Влияние кислотной обработки на физико-химические свойства морденитовых пород Закарпатья / А. Д. Онищенко, Н. В. Турунина, В. Г. Ильин // Украинский химический журнал. – 1988. – Т. 54, № 4. – С. 361–364.
53. Влияние кислотной активации на структуру и адсорбционные свойства глинистых минералов / Ф. Д. Овчаренко, Ю. И. Тарасевич, Ф. А. Белик [и др.] // Коллоидный журнал. – 1973. – Т. 35, № 3. – С. 467–475.
54. Влияние химической активации на состав, отбеливающие и адсорбционные свойства природных адсорбентов Молдавии / М. А. Кердиваренко, Н. В. Шеремет, Г. А. Кренис, В. И. Руссу // Известия АН Молдавской ССР. Серия биологические и химические науки. – 1974. – № 1. – С. 69–78.
55. Абляев Э. Ш. Редокс-центры природных минеральных сорбентов при активации / Э. Ш. Абляев // Узбекский химический журнал. – 1989. – № 2. – С. 15–18.
56. Влияние кислотной активации на структурно-сорбционные характеристики глауконита и гидрослюды / С. В. Паховчишин, Е. В. Корякина, А. К. Матковский [и др.] // Украинский химический журнал. – 2007. – Т. 73, № 4. – С. 92–95.
57. Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом / Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, М. І. Гавриленко [та ін.] // Вісник Одеського національного університету. Серія : Хімія. – 2006. – Т. 11, Вип. 4. – С. 5–12.

58. Рентгенофазовое исследование Pd (II)-Cu (II) катализатора, закрепленного на базальтовом туфе / Т. Л. Ракитская, Л. И. Резник, Т. О. Киосе [и др.] // Вісник Одеського національного університету. Серія : Хімія. – 2007. – Т. 12, Вип. 2. – С. 99–110.
59. Николаев В. М. Влияние многократных обработок кислотой на катионообменную емкость вермикулита / В. М. Николаев, В. Ф. Багрецов, Ю. А. Калмыков // Украинский химический журнал. – 1979. – № 5. – С. 692–695.
60. Киосе 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. Киосе. – Одеса, 2011. – 21 с.
61. Hernandez-Beltran N. A. Elemental composition variability of clinoptilolite-rich tuff after the treatment with acid phosphate solutions / N. A. Hernandez-Beltran, M. T. Olguin // Hydrometallurgy. – 2007. – V. 89, № 3–4. – P. 374–378.
62. Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples / T. L. Rakytskaya, T. A. Kiose, A. S. Truba [et al.] // Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2012. – V. 3, № 4. – P. 455–462.
63. Физико-химическое исследование модифицированного клиноптилолита / Э. Н. Халилов, Х. Т. Кахраманова, Я. М. Елчиев, Л. Н. Юзбашева // Журнал химических проблем. – 2006. – № 4. – С. 707–709.
64. 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.
65. Ионообменная сорбция никеля цеолитами / В. И. Староста, Ф. М. Бобонич, Б. М. Ершов [и др.] // Украинский химический журнал. – 1997. – Т. 63, № 7. – С. 23–27.

66. Бельчинская Л. И. Влияние термообработки клиноптилолита на процесс сорбции формальдегида из газовой фазы / Л. И. Бельчинская, Н. А. Ходосова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, № 4. – С. 564–570.
67. Влияние фактора температуры на адсорбционные свойства клиноптилолита и его катионмодифицированных форм / Н. А. Кахидзе, М. Г. Самхарадзе, Н. Н. Купаташвили [и др.] // Химический журнал Грузии. – 2007. – Т. 7, № 2. – С. 187–189.
68. Thermal behaviour of a zeolitic tuff / O. Duvarci Caglar, Y. Akdeniz, F. Ozmihci [and other] // Ceramics International. – 2007. – V. 33, № 5. – P. 795–801.
69. Żmudka S. Wpływ obciążeń zmiennych w czasie na właściwości mechaniczne kompozytów poliamidu 6 modyfikowanych wulkanicznym tufem / S. Żmudka, J. Mikuła, St. Kuciel // Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. Seria: Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją. – Poznań, 2007. – № 4. – S. 299–304.
70. Żmudka S. Composites Based on Polyethylene Filled with Mineral – Tuff / S. Żmudka, St. Kuciel, J. Mikuła // Modern Polymeric Materials for Environmental Applicatijns. – 2008. – V. 3. – S. 253–256.
71. Tuf – nowy napelniaz polimerów termoplastycznych / S. Żmudka, J. Mikuła, St. Kuciel, A. Liber-Kneć // Czasopismo Techniczne. Mechanika. – 2006. – R. 103, z. 6–M. – S. 531–536.
72. Исследование ионообменной способности природного цеолита типа клиноптилолита / Н. В. Такаишвили, Ц. А. Бериашвили, Т. А. Хеладзе [и др.] // Химический журнал Грузии. – 2007. – Т. 7, № 3. – С. 304–307.
73. Elizalde-Gonzalez M. P. Interaction between organic vapors and clinoptilolite-mordenite rich tuffs in parent, decationized, and lead exchanged forms / M. P. Elizalde-Gonzalez, M. A. Perez-Cruz // Journal of colloid and interface science. – 2007. – V. 312, № 2. –

- P. 317–325.
74. Juoi J. M. The effect of waste loading on the microstructure of glass composite waste forms for the immobilisation of spent clinoptilolite / J. M. Juoi, M. I. Ojovan // *Glass Technology*. – 2007. – V. 48, № 3. – P. 124–129.
75. Исследование сорбции катионов цезия на природном клиноптилолите / Ц. А. Беруашвили, Н. В. Такаишвили, Ш. И. Сидамонидзе, Т. А. Хеладзе // *Химический журнал Грузии*. – 2007. – Т. 7, № 3. – С. 307–308.
76. Адсорбція европію на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Грищук, М. Дерев'янку [та ін.] // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2008. – Вип. 49, Ч. 1. – С. 170–179.
77. Влияние dealюминирования природного цеолита на активность Pd (II)-Cu (II) – катализатора окисления монооксида углерода кислородом / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, А. Г. Волощук // *Вісник Одеського національного університету. Серія : Хімія*. – 2005. – Т. 10, Вип. 2. – С. 184–191.
78. Швець О. М. Вплив термічної обробки на хімічний склад, структуру та адсорбційні властивості базальтового туфу / О. М. Швець, А. Г. Волощук // *Вісник Одеського національного університету. Серія : Хімія*. – 2004. – Т. 9, Вип. 7. – С. 138–145.
79. Сорбційні властивості базальтового туфу та можливості його застосування в медицині / А. Є. Петрюк, А. Г. Волощук, Є. П. Пастушенко, М. В. Юрійчук // *Клінічна та експериментальна патологія*. – 2010. – Т. IX, № 2 (32). – С. 78–82.
80. 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.

81. Цимбалюк В. В. Вплив термічної обробки на сорбційні властивості базальтового туфу / В. В. Цимбалюк, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Український хімічний журнал. – 2009. – Т. 75, № 12. – С. 85–90.
82. 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.
83. 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.
84. Tsymbalyuk V. Sorption of ions of heavy metals in thermomodified samples of basalt tuff / Valentyna Tsymbalyuk, 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.
85. Цимбалюк В. В. Сорбція йонів важких металів на кислотномодифікованих 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.
86. 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.
87. 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.
88. 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.
89. 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.
90. 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.
91. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / [Запольский А. К., Клименко І. М., Астерелін В. І. та ін.]. – К. : Лібра, 2000. – 552 с.
92. Аксельруд Г. А. Массообмен в системе твердое тело – жидкость / Аксельруд Г. А. – Львов : Изд-во Львов. ун-та. – 1970. – 182 с.
93. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды / Смирнов А. Д. – Л : Химия, 1982. – 168 с.
94. Зонхаева Э. Л. Кинетика сорбции Se (IV) на природных цеолитсодержащих туфах Забайкалья / Э. Л. Зонхаева, С. С. Санжанова // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78,

№ 12. – С. 2236–2240.

95. Никашина В. А. Об особенностях ионного обмена и математическом моделировании и расчете динамических ионообменных процессов на природных клиноптилолитах / В. А. Никашина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 227–240.
96. Comparative study of ion-exchange properties in natural clinoptilolites of the USSR and Bulgaria with the aim of purifying liquid sewage from atomic power stations. Part 2. Kinetics of strontium sorption by clinoptilolites of different cationic forms / M. M. Senyavin, V. A. Nikashina, V. A. Novikova [and other] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1989. – V. 130, № 2. – P. 293–298.
97. Brown L. M. Mechanism and kinetics of Isotopic Exchange in Zeolites. Theory / L. M. Brown, H. S. Sherry, F. J. Krambek // The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – V. 75, № 25. – P. 3846–3855.
98. Thompson P. W. Phenomenological interpretation of two-step uptake behaviour by zeolites / P. W. Thompson, M. A. Tassopoulos // Zeolites. – 1986. – V. 6, № 1. – P. 12–20.
99. Толмачев А. М. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов / А. М. Толмачев, В. А. Никашина, Н. Ф. Челищев // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1979. – № 1. – С. 45–63.
100. Хейфец Л. И. Многофазные процессы в пористых средах / Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк. – М. : Химия, 1982. – 320 с.
101. Аксельруд Г. А. Кинетика сорбции из раствора / Г. А. Аксельруд // Журнал физической химии. – 1963. – № 6. – С. 1251–1258.
102. Кожевникова Н. М. Исследование сорбции ионов самария (III) природным клиноптилолитсодержащим туфом / Н. М. Кожевникова, Е. П. Ермакова // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 12. – С. 1981–1984.

103. Кожевникова Н. М. Сорбция самария модернистсодержащим туфом / Н. М. Кожевникова, Е. П. Ермакова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – № 16. – С. 403–407.
104. Wen D. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite / Donghui Wen, Yuh-Shan Ho, Xiaoyan Tang // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – V. 133, № 1–3. – P. 252–256.
105. Дослідження кінетики іонів магнію на деяких цеолітах / О. Г. Воронич, В. М. Дзямко, Б. М. Єршов [та ін.] // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. – 2006. – Вип. 15. – С. 54–55.
106. Кожевникова Н. М. Исследование сорбции неодима природным клиноптилолитовым туфом / Н. М. Кожевникова, Н. Л. Цыбикова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – № 15. – С. 347–350.
107. Кожевникова Н. М. Сорбция ионов неодима природным модернистсодержащим туфом / Н. М. Кожевникова, Н. Л. Цыбикова // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 1. – С. 46–49.
108. Гончарук В. В. Последние уникальные достижения в науке о воде / В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2015. – Т. 37, № 1. – С. 3–4.
109. Гончарук В. В. Наука о воде / Гончарук В. В. – К. : Наукова думка, 2010. – 512 с.
110. Гончарук В.В. Концепция выбора перечня показателей и их нормативных значений для определения гигиенических требований и контроля за качеством питьевой воды в Украины. Химия и технология воды. – 2008. – Спец. вып., часть II. – С. 52 – 111
111. Запольский А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води / Запольский А. К. – К. : Вища школа, 2005. – 671 с.
112. Гончарук В. В. Влияние адсорбционной очистки на молекулярно-

- динамическое состояние воды / В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 7, № 6. – С. 528–539.
113. Тарасевич Ю. И. Высокодисперсные адсорбенты / Ю. И. Тарасевич // Журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1989. – № 2. – С. 61–68.
114. Поляков В. Е. Ионнообменная сорбция аммония и калия клиноптололитом и разработка технологии их извлечения из сточных вод / В. Е. Поляков, Ю. И. Тарасевич, М. И. Медведев // Химия и технология воды. – 1979. – Т. 1, № 2. – С. 19–25.
115. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite / Yuqiu Wang, Shijun Liu, Ze Xu [and other] // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – V. 136, № 3. – P. 735–740.
116. Гончарук В. В. Обесфторивание природных вод фильтрованием через глауконит, обработанный солями алюминия / В. В. Гончарук, Г. Н. Пшинко, Т. Г. Тимошенко // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 6. – С. 615–626.
117. 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.
118. Матвієнко В. М. Вплив модифікованого природного цеоліту на йонний склад знефторюваної питної води / В. М. Матвієнко, В. О. Терновцев // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2003. – Вип. 1. – С. 30–35.
119. Верещагина Т. А. Адсорбционные свойства природного морденита в отношении хлорида водорода / Т. А. Верещагина, А. М. Ковалев, А. Г. Апшиц // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 4. – С. 711–714.
120. Аюкаев Р. И. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды : [справ. пособ.] / Р. И. Аюкаев, В. З. Мельцер. – Л. : Стройиздат, 1985. – 120 с.

121. Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод : підруч. / Запольський А. К. – К. : Лібра, 2000. – 552 с.
122. Исследование физико-химических свойств цеолитов новых месторождений Сибири и Якутии и возможности их применения для очистки воды / С. И. Хорунжина, В. Е. Поляков, Ю. И. Тарасевич [и др.] // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14, № 11. – С. 832–838.
123. Ким А. М. Исследование физико-химических и технологических свойств фильтровально-сорбционного материала – цеолита Холинского месторождения Бурятии / А. М. Ким, И. В. Колодкин, Ч. О. Шаравин // Вода и экология. – 2006. – № 1. – С. 9–15.
124. Альтшулер Г. Н. Равновесие катионного обмена на природном гейландите / Г. Н. Альтшулер, Г. Ю. Шкуренко // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1990. – № 7. – С. 1474–1477.
125. Альтшулер Г. Н. Катионный обмен на гейландите / Г. Н. Альтшулер, Г. Ю. Шкуренко // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71, № 2. – С. 334–336.
126. Литвиненко В. Г. Извлечение ионов тяжелых металлов из растворов цеолитами Шивиртуйского месторождения / В. Г. Литвиненко, Л. Т. Верентенова // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 4. – С. 304–307.
127. Сорбционная очистка воды от ^{90}Sr и его иммобилизация в керамических матрицах / Г. Н. Пшинко, Т. Г. Тимошенко, Б. Ю. Корнилович, Е. В. Терликовский // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 3. – С. 262–274.
128. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных карбонатосодержащих трепелов / И. Л. Шашкова, А. И. Ратько, И. В. Мильвит [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 6. – С. 914–919.
129. Герасимова В. Н. Природные цеолиты как адсорбенты

- нефтепродуктов / В. Н. Герасимова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11, № 11. – С. 481–488.
130. Глазкова Е. А. Применение природных цеолитов месторождения Хонгуруу (Якутия) для очистки нефтесодержащих сточных вод / Е. А. Глазкова, Е. Б. Стрельникова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11, № 11. – С. 849–854.
131. Тарасевич Ю. И. Применение природных сорбентов в технологии очистки пластовых вод газовых месторождений / Ю. И. Тарасевич, Г. М. Климова // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 5. – С. 481–490.
132. Ефимов К. М. Органоминеральный сорбент ЦЕОПАГ в очистке питьевых и сточных вод / К. М. Ефимов, П. А. Гембицкий, В. А. Никашина // Водоснабжение и санитарная техника. – 2002. – № 7. – С. 12–15.
133. Структурно-сорбційні характеристики українського сапоніту / І. І. Марцин, В. В. Манк, М. І. Лебовка, М. В. Вигорницький // Украинский химический журнал. – 2001. – Т. 67, № 2. – С. 98–101.
134. Вяткина О. В. Адсорбция и окислительная деструкция фенолов на монтмориллонитах в водных средах в присутствии перекиси водорода / О. В. Вяткина // Украинский химический журнал. – 2006. – Т. 72, № 1. – С. 44–47.
135. Пшинко Г. Н. Влияние комплексообразователей на процессы сорбционной очистки вод, содержащих кобальт / Г. Н. Пшинко // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 4. – С. 358–365.
136. Застосування сокирницького КЛ для очистки води від іонів міді (II) / В. І. Гомонай, С. С. Мільович, Л. Ю. Гораєвський, П. В. Гомонай // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 3. – С. 55–57.
137. The potential application of natural zeolite for greywater treatment / Nurul Widiastuti, Hongwei Wu, Ming Ang, Dong-ke Zhang // Desalination. – 2008. – V. 218, № 1–3. – P. 271–280.

138. Гончарик В. П. Использование ракушечника для обезвреживания сернокислых хром- и железосодержащих промышленных стоков / В. П. Гончарик, И. Г. Черныш, Л. И. Кожара // Химическая технология. – 1989. – № 1. – С. 93–96.
139. Оразова С. С. Эффективность использования природных сорбентов Восточного Казахстана в очистке воды от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}) / С. С. Оразова, В. М. Белов, В. В. Евстигнеев // Известия Томского политехнического университета. Серия : Математика и механика. Физика. – 2007. – Т. 311, № 2. – С. 150–152.
140. Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design / Mahir Alkan, Burcu Kalay, Mehmet Dogan, Ozkan Demirbas // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V. 153, № 1–2. – P. 867–876.
141. Применение молотого брусита для очистки воды / А. Н. Белевцев, С. А. Байкова, В. И. Жаворонкова [и др.] // Экология и промышленность России. – 2008. – № 2. – С. 46–47.
142. Яновська Є. С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів / Є. С. Яновська, І. В. Затовський, М. С. Слободяник // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 5. – С. 50–54.
143. Годимчук А. Ю. Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термодифицированных формах / А. Ю. Годимчук, А. П. Ильин // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, № 4. – С. 287–298.
144. Никулин А. С. Сорбционные материалы для очистки сточных вод от тяжелых металлов / А. С. Никулин, Г. П. Варюшина // Водоочистка. – 2007. – № 6. – С. 44–45.
145. Kocaoba S. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite / Sevgi Kocaoba, Yuksel Orhan, Tanil

- Akyuz // Desalination. – 2007. – V. 214, № 1–3. – P. 1–10.
146. Davila-Rengel J. I. Sorption of cobalt by two Mexican clinoptilolite rich tuffs zeolitic rocks and kaolinite / J. I. Davila-Rengel, M. Solache-Rios // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2006. – V. 270, № 2. – P. 465–471.
147. Właściwości sorpcyjne iłów neogeńskich i możliwości ich wykorzystanie do usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków / Joanna Kyzioł-Komosińska, Czesława Rosik-Dulewska, Aneta Kocela // Przemysł Chemiczny. – 2008 – V. 87, № 5. – P. 501–505.
148. Тарасевич Ю. И. Очистка воды от анионных красителей при помощи полусинтетического сорбента на основе монтмориллонита и основных солей алюминия / Ю. И. Тарасевич, В. Е. Сердобольский, В. Е. Дорошенко // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, № 3. – С. 299–305.
149. Ягубов А. И. Сорбционные процессы очистки сточных вод от метилена голубого на Fe (III) бентоните: экспериментальные исследования и моделирование / А. И. Ягубов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9, № 2. – С. 177–181.
150. Torres-Perez J. Sorption and desorption of dye remazol yellow onto a mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff and a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge / J. Torres-Perez, M. Solache-Rios, A. Colin-Cruz // Water, Air, and Soil Pollution. – 2008. – V. 187, № 1–4. – P. 303–313.
151. Поладян В. Э. Применение ракушечника, обработанного сульфатом алюминия, при обесфторивании воды / В. Э. Поладян, Л. М. Авласович, А. М. Андрианов // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, № 9–10. – С. 662–664.
152. Адсорбция органических соединений из водных растворов на каолините, модифицированном полиоксихлоридами алюминия /

- Ю. И. Тарасевич, В. В. Брутко, С. В. Бондаренко [и др.] // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 6. – С. 505–515.
153. Петров Е. Г. Физико-химические условия реализации процесса сорбционного обесцвечивания природных вод / Е. Г. Петров, Е. В. Веницианов // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 2. – С. 355–356.
154. Петров Е. Г. Глубокая очистка хромсодержащего стока алюмосиликатным сорбентом / Е. Г. Петров, А. Е. Заикин // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – № 10. – С. 33–35.
155. Адсорбция анионных красителей на монтмориллоните модифицированном полигидрокомплексами алюминия и железа / С. Ц. Ханхасаева, С. В. Бадмаева, Э. Ц. Дашинамжилова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 3. – С. 311–318.
156. Технологии приготовления высокоэффективных цеолитсодержащих адсорбентов на основе природных алюмосиликатов / М. Л. Павлов, Б. И. Кутепов, В. А. Патрикеев [и др.] // Химическая технология. – 2007. – Т. 1. – С. 230–233.
157. Евтюхов С. А. Изучение сорбционных свойств природных алюмосиликатов (глина, суглинок, супесь, цеолит) / С. А. Евтюхов, В. Г. Березюк // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 9. – С. 1454–1457.
158. Кузнецов Ю. В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Кузнецов Ю. В., Щebetовский В. Н., Трусков А. Г. – М. : Атомиздат, 1974. – 360 с.
159. Сорбционное извлечение смесей радионуклидов из природных вод и технологических растворов / И. А. Тарковская, Л. С. Антонова, В. Е. Гоба [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68, № 4. – С. 624–629.
160. Эффективность различных сорбирующих материалов для

- извлечения радионуклидов из загрязненной воды / В. Е. Гоба, С. С. Ставицкий, Т. П. Петренко, В. В. Ставицкий // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 25, № 6. – С. 574–584.
161. Шевченко М. А. Органические вещества в природной воде и методы их удаления / Шевченко М. А. – К. : Наукова думка, 1966. – 204 с.
162. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Кульский Л. А. – К. : Наукова думка, 1971. – 500 с.
163. Тарасевич Ю. И. Механизм взаимодействия гуминовых кислот со слоистыми силикатами и коагулянтами / Ю. И. Тарасевич // Химия и технология воды. – 1980. – Т. 2, № 4. – С. 297–303.
164. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust / Marina Sziban, Bogdanka Radetiz, Zarko Kevresan, Mile Klasnja // Bioresource Technology. – 2007. – V. 98, № 2. – P. 402–409.
165. Изотерма обмена катионов натрия и меди на железомарганцевых конкрециях / Д. Э. Чиркст, О. В. Черемисина, М. В. Иванов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 238–242.
166. Проскурко А. И. Минеральные ресурсы Украины. Охрана и рациональное использование / Проскурко А. И. – Львов. : Выща школа, 1989. – 180 с.
167. Цицишвили Г. В. Каталитическая активность цеолитов NaA, CaA и NH в реакциях крекинга и дегидратации / Г. В. Цицишвили, Ш. И. Сидамонидзе, Ш. А. Зедгенидзе // Доклады АН СССР. – 1963. – Т. 153, № 6. – С. 1395–1398.
168. Вклад ГрозНИИ в области синтеза и технологии цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов / Х. Х. Ахмадова, Л. Ш. Махмудова, Ж. Т. Хадисова [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15, № 2. – С. 155–156.
169. Косолапова А. П. Цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы /

- А. П. Косолапова, Н. Ф. Мегедь, Я. В. Мирский // Сборник трудов ГрозНИИ. – Грозный. – 1974. – Вып. 27, Ч. 1. – С. 32.
170. Сидамонидзе Ш. И. Исследование влияния природы замещенных катионов и структуры цеолитов на каталитическую активность / Ш. И. Сидамонидзе, Г. В. Цицишвили, Т. А. Хеладзе // Доклады АН СССР. – 1977. – Т. 234, № 6. – С. 1387–1390.
171. Якобс П. Карбонийионная активность цеолитов / Якобс П. ; [пер. с англ. М. Я. Конь, В. А. Швец]. – М. : Химия, 1983. – 142 с.
172. Tsutsumi K. Cumene cracking activity of zeolite catalysts : III. Effect of copper (II) ion exchange on the faujasite-type synthetic zeolites / Kazuo Tsutsumi, Shigeo Fuji, Hiroshi Takahashi // Journal of Catalysis. – 1972. – V. 24 (1). – P. 146–152.
173. Generation, Characterization, and Transformations of Unsaturated Carbenium Ions in Zeolites / I. Kiricsi, H. Förster, G. Tasi, J. B. Nagy // Chemical Reviews. – 1999. – V. 99 (8). – P. 2085–2114.
174. Брей В. В. Изучение механизма конверсии метанола в углеводороды на цеолитах методом десорбционной масс-спектрометрии / В. В. Брей, А. Г. Гребенюк, А. В. Бричка // Катализ и нефтехимия. – 2003. – № 11. – С. 1–8.
175. Hatado K. Reactions of Aromatic Compounds with Ammonia over Y Zeolite / K. Hatado, Y. Ono, K. Tominaga // Advances in Chemistry Series. – 1973. – V. 121. – P. 501–508.
176. Миначев Х. М. Применение синтетических цеолитов в катализе / Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков // Успехи химии. – 1966. – Т. 35, № 12. – С. 2151–2177.
177. Миначев Х. М. Катализ цеолитами / Х. М. Миначев // Кинетика и катализ. – 1970. – Т. 11, № 2. – С. 413–421.
178. Миначев Х. М. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах / Х. М. Миначев, В. В. Харламов. – М. : Наука, 1990. – 150 с.

179. Топчиева К. В. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов / К. В. Топчиева, Хо Ши Тхоанг. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 166 с.
180. Каталитические свойства цеолитов, содержащих ионы ПМ в реакциях окислительно-восстановительного типа / С. Г. Рогинский, О. В. Альтшулер, О. М. Виноградова [и др.] // Доклады АН СССР. Серия химическая. – 1971. – Т. 196, № 4. – С. 872–875.
181. Firth J. G. Catalytic oxidation of methane on zeolites containing rhodium, iridium, palladium and platinum / J. G. Firth, H. B. Holland // Transactions of the Faraday Society. – 1969. – V. 65. – P. 1891–1896.
182. Rudham R. The catalytic properties of zeolite X containing transition metal ions : Part 2–Methane oxidation / R. Rudham, M. K. Sanders // Journal of Catalysis. – 1972. – V. 27 (2). – P. 287–292.
183. Gentry S. J. The catalytic properties of zeolite X containing transition metal ions : III. Propylene oxidation / S. J. Gentry, R. Rudham, M. K. Sanders // Journal of Catalysis. – 1974. – V. 35 (3). – P. 376–382.
184. Селезнев В. А. Поверхностные соединения на цеолитах и их роль в процессах каталитического окисления / В. А. Селезнев, Л. А. Кадушин // Проблемы кинетики и катализа. – М. : Наука. – 1975. – № 16. – С. 171–188.
185. Грязнова З. В. Окислительное дегидрирование метанола на цеолитных катализаторах / З. В. Грязнова, А. Р. Нефедова, Л. Г. Ахалбедашвили // Катализ. – М. : Изд-во Моск. ун-та. – 1987. – С. 247–261.
186. Catalytic oxidation over molecular sieves ion exchanged with transition metal ions : III. Catalytic activities of molecular sieves ion exchanged with transition metal ions in the oxidation of propylene and ethylene / Isao Mochida, Shinji Hayata, Akio Kato, Tetsuro Seiyama // Journal of

- Catalysis. – 1971. – V. 23 (1). – P. 31–37.
187. Catalytic oxidation of propylene over Cu (II)-Y molecular sieve / Isao Mochida, Shinji Hayata, Akio Kato, Tetsuro Seiyama // Journal of Catalysis. – 1969. – V. 15 (3). – P. 314–316.
188. Catalytic oxidation over molecular sieves ion-exchanged with transition metal ions : VI. A kinetic study of the oxidative dehydrogenation of cyclohexane over Y sieve ion-exchanged with cupric ion / Isao Mochida, Tetsuji Jitsumatsu, Akio kato, Tetsuro Seiyama // Journal of Catalysis. – 1975. – V. 36 (3). – P. 361–370.
189. Окислительная дегидрогенизация циклогексана на цеолитах типа X / З. В. Грязнова, В. С. Смирнов, Г. П. Епишина, В. В. Крымова // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1977. – Т. 5. – С. 1000–1003.
190. Ethanol oxidation over Y-type zeolite ion-exchanged with copper (II) and cobalt (II) ions / Shigeru Tsuruya, Masaya Tsukamoto, Makoto Watanabe, Mitsuo Masai // Journal of Catalysis. – 1985. – V. 93 (2). – P. 303–311.
191. Влияние условий приготовления на каталитические свойства кобальтодержащих цеолитов типа фожазита, L и эрионита / Ш. И. Сидамонидзе, Г. В. Цицишвили, Т. А. Хеладзе, Л. М. Шарабидзе // Известия АН Грузинской ССР. Серия химическая. – 1978. – Т. 4, № 2. – С. 176–180.
192. Wichterlová B. Structural Analysis of Potential Active Sites in Metallo-Zeolites for Selective Catalytic Reduction of NO_x. An Attempt for the Structure Versus Activity Relationship / Blanka Wichterlová // Topics in Catalysis. – 2004. – V. 28, № 1–4. – P. 131–140.
193. Methanol formation on Fe/Al-MFI via the oxidation of methane by nitrous oxide / Benjamin R. Wooda, Jeffrey A. Reimera, Alexis T. Bell [and other] // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 225 (2). – P. 300–306.
194. Кубасов А. А. Цеолиты в катализе : сегодня и завтра /

- А. А. Кубасов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 6. – С. 44–51.
195. Мирзаи Дж. И. Планирование эксперимента каталитического превращения этилена на высококремнеземном цеолите / Дж. И. Мирзаи, Ч. Ш. Ибрагимов, Ф. А. Гашимов [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 3. – С. 37–39.
196. Патриляк Л. К. Коксоутворення на цеолітних каталізаторах / Л. К. Патриляк, М. В. Охріменко // Катализ и нефтехимия. – 2006. – № 14. – С. 22–32.
197. Субботина И. Р. Использование ИК-спектров адсорбированных молекул этана и пропана для характеристики силы активных центров в цеолитах и анализа активации в этих парафинах C–H-связей / И. Р. Субботина, В. Б. Казанский] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 147–156.
198. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на клиноптилоліті ацидокомплексами Cu (II) / Т. Ракитська, А. Еннан, Л. Раскола [та ін.] // Вісник Львівського університету. Серія : Хімія. – 2010. – Вип. 51. – С. 135–140.
199. Порівняльні властивості цеолітних кислотних каталізаторів різного приготування / Л. К. Патриляк, В. О. Іонін, П. І. Бартош [та ін.] // Катализ и нефтехимия. – 2003. – № 11. – С. 25–28.
200. Кублановський В. С. Електрохімія в Україні / В. С. Кублановський // Вісник Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”. Серія : Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2010. – Вип. 30. – С. 7–11.
201. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, А. А. Эннан // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 6. – С. 18–23.

202. Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd (II), Cu (II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем / Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, В. Я. Волкова, О. Л. Барбул // Вісник Одеського національного університету. Серія : Хімія. – 2008. – Т. 13, Вип. 11. – С. 5–14.
203. Довгань О. Д. Епоксидні полімерні розчини, модифіковані фурфуролом і цеолітом: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: спец. 05.23.05 „Будівельні матеріали та виробы” / О.Д. Довгань. – Одеса, 2005. – 21 с.
204. Грицик О. Б. Вплив цеолітовмісного препарату на показники загальної резистентності у телят, хворих на гіпотиреоз / О. Б. Грицик, В. Л. Романюк, М. С. Мандигра, М. М. Мірошніченко // Вісник Білоцерківського держ. аграрного університету. – Біла Церква, 1999. – Вип. 9. – С. 265–269.
205. Романюк В. Л. Вплив цеолітовмісних базальтових туфів на активність щитовидної залози у телят з симптомами гіпомікроелементозів / В. Л. Романюк, В. В. Луцик // Вісник Запорізького державного університету. – 2001. – № 2. – Режим доступу до журн. : <http://web.znu.edu.ua/herald/issues/archive/articles/2334.pdf>
206. Зотеев В. Цеолитовый туф и карбамид в кормлении бычков / В. Зоотеев, С. Воробьева, Ю. Маркин, Н. Боголюбова, М. Кирилов // Комбикорма. – 2008. – № 1. – С. 75–76.
207. Зотеев В. С. Обмен веществ и мясная продуктивность бычков при скармливанні белково-минерально-витаминных концентратов с цеолитовым туфом / В. С. Зоотеев, М. П. Кирилов // Известия Самарской государственной сельськохозяйственной академии. – 2008. – № 1. – С. 53–56.
208. Зоотеев В.С. Обмен веществ и энергия роста у телят при скармливанні комбикормов с цеолитовыми туфами / В.С. Зоотеев,

- А. В. Кириченко, А. С. Ищеряков, Г.А.Симонов // Известия Самарской государственной сельскохозяйственной академии. – 2009. – №1. – С. 112–115.
209. Сорока М. П. Використання вулканічних туфів Рівненщини в годівлі сільськогосподарських тварин / М. П. Сорока, В. М. Польовий // Вісн. аграр. науки. – 2004. – N 5. – С. 42–43.
210. Ищеряков А. С. Использование цеолитсодержащего туфа Сызранского месторождения в рационах откармливаемых свиней / А. С. Ищеряков, В. С. Зоотеев // Известия Самарской государственной сельскохозяйственной академии. – 2009. – № 1. – С. 132–134.
211. Поліщук А. А. Дослідження токсичності важких металів у свинарстві / А. А. Поліщук, Т. П. Булавкіна // Вісн. Полтав. держ. аграр. акад. – 2009. – № 1. – С. 53–56.
212. Шадрин А. М. Профилактика субклинического микотоксикоза цыплят и поросят модифицированными цеолитами / А. М. Шадрин, В. А. Синицын // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2009. – № 3. – С. 77–78.
213. Гамидов М. Г. Физиологическое обоснование оптимальной дозы цеолита для выращивания цыплят бройлеров / М. Г. Гамидов, Н. Ю. Шароватов, С. А. Цыбанков // Аграрный вестник Урала. – 2008. – № 9. – С. 65.
214. Вибранська Н. В. Прийоми підвищення м'ясної продукції птиці в умовах взаємодії „генотип times середовище” / Н. В. Вибранська // Тавр. наук. вісн. – 1999. – Вип. 11, Ч. I. – С. 179–182.
215. Харчишин В. М. Інтенсифікація біотехнології вермікультивування і шляхи оптимізації використання черв'ячної біомаси та цеолітів у виробництві м'яса і яєць перепелів: автореферат дисертації на здобуття наук ступеня канд. с/г наук: спец. 03.00.20 „Біотехнологія” / В. М. Харчишин. – Біла Церква, 2005. – 21 с.

216. Зотеев В. С. Обмен веществ и продуктивность коров при скармливанні комбикормов с цеолитовым туфом / В. С. Зоотеев, В. Н. Виноградов, М. П. Кирилов, С. В. Кумарин // Зоотехния. – 2006. – № 4. – С. 8–11.
217. Арнаутковский И.Д. Значение балансирующих БМВД и цеолитов в рационах коров для получения экологически чистого молока в условиях Приамурья / И. Д. Арнаутковский, С. А. Гусева // Зоотехния. – 2009. – № 4. – С. 9–11.
218. Хомин М. М. Вплив помірного радіаційного забруднення на фізіолого-біохімічні процеси в організмі корів, їх продуктивність і репродуктивну функцію / М. М. Хомин, Р.С. Федорук, О.Ф. Цап, Н.П. Олексюк, М. І. Храбко // Біологія тварин. – 2006. – Вип.8, № 1/2. – С. 149–154.
219. Цап О. Ф. Фізіолого-біохімічні показники крові та продуктивність корів за умов помірного радіаційного забруднення і застосування корегуючих кормових добавок / О. Ф. Цап, Р. С. Федорук, М. М. Хомин, І. І. Ковальчук, С. Й. Кропивка, А. П. Киричук // Наук.-техн. бюлетень ін-ту біології тварин та Держ. н.-д. контрол. ін-ту ветпрепаратів та корм. добавок. – 2007. – Вип. 8, № 1–2. – С. 216–220.
220. Ільніцька М. О. Вплив цеолітовмісних сполук на молочну продуктивність корів і вміст радіоцезію в молоці / М.О. Ільніцька // Вісн. аграр. науки. – 2005. – № 10. – С. 79–81.
221. Ільніцька М. О. Зоотехнічна та радіологічна ефективність використання цеоліту у виробництві молока / М. О. Ільніцька // Вісн. аграр. науки. – 2006. – № 10. – С. 84–87.
222. Грищук Г. П. Еколого-гігієнічне обґрунтування згодовування гумату натрію та цеолітів сухостійним коровам і молодняку в зоні малоінтенсивного радіаційного забруднення: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. вет. наук: спец. 16.00.06 „Гігієна

- тварин та ветеринарна санітарія” / Г. П. Грищук. – Харків, 2001. – 20 с.
223. Малимін Р. Є. Біокремнійорганічні пористі сорбенти в профілактиці акушерської патології у корів: автореферат дисертації на здобуття наук ступеня канд. вет. наук: спец. 16.00.07 „Ветеринарне акушерство і біотехніка репродукції тварин” / Р. Є. Малимін – Львів, 2000. – 20 с.
224. Герасименко В. Г. Порівняльна характеристика біотехнологій конструювання стабілізованої фітази на сапоніті та цеолітовмісному базальтовому туфі / В. Г. Герасименко, С. В. Мерзлов, Г. В. Мерзлова // Вісник БНАУ. Технологія виробництва і переробки продукції тваринництва. – 2009. – № 67 (1). – Режим доступу до журн. : http://www.btsau.kiev.ua/files/list/edition/ed_mpadldzpfh.pdf
225. Жаргалов Ц. Ж. Применение цеолитов для нормализации секреторно-моторной деятельности желудка жеребят / Ц. Ж. Жаргалов, Ю. А. Тарнуев, Б. Б. Жанчипова, Л. Даваадоржий // Ветеринария. – 2009. – № 5. – С. 38–42.
226. Поляков А.Д. Транспортировка личинок карпа с использованием цеолита / А. Д. Поляков, Г. Т. Бузмаков, С. Н. Рассолов // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 6. – С. 66–67.
227. Поляков. А. Д. Использование цеолитового туфа в качестве добавки в рацион сеголетков карпов / А. Д. Поляков, Г. Т. Бузмаков, С. Н. Рассолов // Современные наукоемкие технологии. – 2009. – № 2. – С. 35–36.
228. Зонхоева Э.Л. Получение селенезированной пшеницы с использованием природных цеолитов / Э. Л. Зонхоева, В. А. Ревенский, Г. Д. Чимитдоржиева, Д. Б. Андреева, С. С. Санжанова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – №15. – С. 437–440.

229. Мухаметдинова Г. А. Использование природных цеолитов в адаптивном земледелии степного Зауралья / Г. А. Мухаметдинова, М. Б. Суюндукова // Аграрная Россия. – 2009. – № 3. – С. 2–4.
230. Носко Б. С. Ефективне використання місцевих ресурсів – запорука підвищення родючості ґрунтів за сучасних умов / Б.С. Носко // Вісн. аграр. науки. – 1998. – № 11. – С. 5–10.
231. Кожевникова Н. М. Влияние цеолитов, модифицированных лантаном, на биологическую активность почвы и урожайность овощных культур / Н. М. Кожевникова, Б. Б. Митыпов, Н. Е. Абашева // Вестник СВНЦ ДВО РАН. – 2007. – № 3. – С. 56–60.
232. Кузнецов М.Н. Влияние цеолита на содержание тяжелых металлов в светло-серой лесной почве в условиях техногенного загрязнения / М. Н. Кузнецов, С. М. Мотылева, Е. В. Леоничева, Т. П. Уколова, М. Е. Мертвищева, О. А. Подушнова // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2009. – № 3. – С. 38–40.
233. Фещенко В. П. Вплив добрив і меліорантів на продуктивність, якість і нагромадження радіоцезію в урожаї зеленої маси кукурудзи на торфо-болотних ґрунтах Полісся України: автореферат дисертації на здобуття наук ступеня канд. с/г наук: спец. 03.00.16 „Екологія” / В. П. Фещенко – Житомир, 1998. – 16 с.
234. Ряховская Н. И. Урожай картофеля и овса в короткоротационном севообороте при внесении цеолита / Н. И. Ряховская, В. В. Гайнатулина // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2009. – № 3. – С. 16–18.
235. Гордеева Л. Н. Нетрадиционные методы защиты винограда от болезней и вредителей [применение различных форм кремния] / Л. Н. Гордеева // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. – 1999. – № 3. – С. 668.
236. Глушко Л. Т. Розробка нових консервантів, технологій зберігання і

- використання вологого зерна кукурудзи в годівлі великої рогатої худоби: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. с.-г. наук: спец. 06.02.02 „Годівля с/г тварин і технологія кормів” / Л. Т. Глушко. – Харків, 2007. – 24 с.
237. Кавун О. Ф. Експериментальне обґрунтування розробки нових консервантів для заготівлі вологого зерна, силосу і сінажу: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. с.-г. наук: спец. 06.02.02 „Годівля с/г тварин і технологія кормів” / О. Ф. Кавун. – Львів, 2003. – 24 с.
238. Чивадзе Г. О. Применение природных цеолитов для очистки промышленных газовых выбросов / Чивадзе Г. О., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. – Тбилиси: Типография АН ГССР, 1990. – 14 с.
239. Stylianou M. A., Inglezakis V. J., Moustakas K. G., Loizidou M. D. Improvement of the quality of sewage sludge compost by adding natural clinoptilolite / M. A. Stylianou, V. J. Inglezakis, K. G. Moustakas, M. D. Loizidou // *Desalination*. – 2008. – Vol.224, №1–3. – P.240–249.
240. Мельничук В. Г. Вулканічні туфи в трапах Волино-Поділля як альтернативний об'єкт для захоронення радіоактивних відходів / В. Г. Мельничук, А. М. Поліщук, Г. В. Мельничук // *Вісник НУВГП [Національного університету водного господарства та природокористування]*. – Рівне, 2007. – Вип. 3 (39), Ч. II. – С. 44–50.
241. Сулейман С. Ш. Использование сирийских природных цеолических туф в солнечных тепловых применениях / С. Ш. Сулейман, С. А. Юнусова // *Вестник Российского университета дружбы народов*. – Москва, 2008. – № 4. – С. 104–108.
242. Cetin Suna. The use of basaltic tuff as a colouring agent in the wall-tile glazes / Cetin Suna, Kilinc Mirdali Nergis, Halefoglu Yusuf Ziya // *Silicat. ind.* – 2007. – Vol.72, № 7–8. – P. 109–112.
243. Левицкий И. А. Использование базальтов и туфов в керамических

- массах для плиток внутренней облицовки стен / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк // Труды БГТУ. – 2014. – № 3. – С. 37–43.
244. Mikuła J. Wytwarzanie i właściwości geopolimerów na bazie tufu wulkanicznego / Janusz Mikuła, Michał Łach // Inżynieria Materiałowa. – 2014. – R. 35, № 3. – S. 270–276.
245. Łach M. Badania procesów spiekania i właściwości kompozytów na osnowie miedzi zawierających tuf wulkaniczny / Michał Łach, Janusz Mikuła, Marek Nykiel // Inżynieria Materiałowa. – 2015. – R. 36, № 4. – S. 176–182.
246. Свідерський В. А. Вплив цеолітів українських родовищ на фізико-механічні властивості будівельного гіпсу / В. А. Свідерський, Л. І. Куц, О. В. Булана // Наук. вісті НТУУ „КПІ”. – 2007. – № 2. – С. 118–124.
247. Дворкин Л. И. Модифицирование свойств сухих гипсовых смесей добавкой цеолитового туфа / Л. И. Дворкин, В. В. Житковский, Т. О. Полищук-Герасимчук // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов. – 2006. – С. 39–42.
248. Салл М. Введение пористого компонента в мелкозернистые дорожные бетоны / М. Салл, Г. А. Ткаченко // Строительные материалы. – 2009. – № 2. – С. 29–31.
249. Пасько Н. І. Цеоліт – перспективний інгредієнт гумових сумішей / Н. І. Пасько, Н. В. Савельєва, А. П. Піднебесний // Хім. пром-сть України. – 2008. – N 4. – С. 16–19.
250. Віхирєва Н. П. Цеоліти Сокирницького родовища. Дослідження впливу на властивості гумових сумішей / Н. П. Віхирєва, А. П. Піднебесний, Н. В. Савельєва, Н. Г. Кобилінська // Хім. пром-сть України. – 2004. – № 4. – С. 8–11.
251. Yekta B. Efterkhari, Tamizifar M., Rahimi N. Synthesis of a zircon-cadmium sulfo selenide pigment by a sol-gel technique / B. Yekta,

- Efterkhari, M Tamizifar, N. Rahimi // *Nippon seramikusu kyokai gakujutsu ronbunshi*. – 2007. – Vol. 115, № 1347. – P. 757–760.
252. Цимбалюк В. В. Перспективи використання базальтового туфу в медицині / В. В. Цимбалюк // *Kluczowe aspekty naukowej działalności* – 2011 : VII міжзар. наук.-практ. конф., 7–15 ствчзня 2011 р. : матеріали. – *Przemysł : Nauka i studia*, 2011. – V. 14. – S. 16–18.
253. 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.
254. Андреева Е. В. Влияние природного цеолита Шивыртуйского месторождения на процессы детоксикации при лечении гепатита А у детей / Е. В. Андреева // *Забайкальский медицинский вестник*. – 2008. – № 2. – С. 15–18.
255. Рибачук Д. В. Вивчення відповідності цеоліту природного вимогам до сорбентів медичного призначення / Д. В. Рибачук // *Вісник фармації*. – 2007. – № 1. – С. 32–35.
256. Рибачук Д. В. Розробка складу та технології таблеток природного цеоліту / Д. В. Рибачук, В. Д. Рибачук, П. П. Пашнев // *Фармакол.* – 2006. – № 3. – С. 63–66.
257. Донченко Н. В. Розробка складу та технології гранул цеоліту з плантаглюцидом для лікування виразкової хвороби шлунка: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. фармац. наук: спец. 15.00.01 „Технологія ліків та організація фармацевтичної справи” / Н. В. Донченко. – Харків, 2005. – 21 с.
258. Бондарев Є. В. Експериментальне обгрунтування використання нового препарату-гранул цеоліту як ентеросорбенту при патології шлунково-кишкового тракту: автореф. дис. на здобуття наукового

- ступеня канд. фармац. наук: спец. 14.03.05 „Фармакологія” / Є. В. Бондарев. – Харків, 2005. – 19 с.
259. Пушмина И. Н. Использование цеолитов Сибири в производстве напитков / И. Н. Суванова, С. И. Хорунжина, Л. В. Пермякова // Пиво и напитки. – 2009. – № 3. – С. 18–20.
260. Суванова Ф. У. Применение цеолитов для очистки хлопкового масла / Ф. У. Суванова // Масложировая промышленность. – 2009. – № 5. – С. 16–17.
261. Ключковский Г. И. Лабораторный практикум по общей технологии силикатов / Г. И. Ключковский, Л. А. Мануйлов. – М. : Стройиздат, 1975. – 271 с.
262. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. – Л. : Госхимиздат, 1959. – 505 с.
263. Барковский В. Ф. Физико-химические методы анализа / В. Ф. Барковский, С. М. Горелик, Т. Б. Городенцева. – М. : Высшая школа, 1972. – 344 с.
264. Скоробагатий Я. П. Фізико-хімічні методи аналізу / Скоробагатий Я. П. – Львів : Каменяр, 1993. – 164 с.
265. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Миркин Л. И. – М. : Физматгиз, 1961. – 863 с.
266. Чмиленко Ф. О. Спектрофотометричні методи аналізу / Ф. О. Чмиленко, Л. П. Жук. – Дніпропетровськ : РВВ ДНУ, 2002. – 80 с
267. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Аринушкина Е. В. – М. : Изв-во МГУ, 1970. – 487 с.
268. Алесковский В. Б. Физико-химические основы рационального выбора активных материалов / В. Б. Алесковский, В. Г. Корсаков. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1980. – 159 с.
269. Плаченнов Т. Т. Порометрия / Плаченнов Т. Т. – К. : Химия, 1988. – 176 с.

270. 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.
271. Галимов Ж. Ф. Методы анализа катализаторов нефтепереработки / Галимов Ж. Ф., Дубинина Г. Т., Масачутов Р. М. – М. : Химия, 1973. – 192 с.
272. Щукин Е. Д. Механические испытания катализаторов и сорбентов / Щукин Е. Д., Бессонов А. И., Паранский С. А. – М. : Наука, 1971. – 55 с.
273. Голяр Н. Г. Туфи : використання в галузях економіки / Голяр Н. Г. – Рівне, 2002. – 30 с.
274. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Полуэктов Н. С. – М. : Химия, 1987. – 307 с.
275. 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.
276. Давидович Г. Н. Электронная микроскопия / Г. Н. Давидович, А. Г. Богданов //Химическая энциклопедия : в 5 т. / редкол. : Зефиоров Н. С. (глав. ред.) [и др.]. – М. : Научное издательство „Большая Российская энциклопедия”, 1998. – Т. 5. – С. 870–874 с.
277. 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.
278. 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 матер. – Умань : СПД Жовтий, 2009. – С. 20–22.

279. Айлер Р. К. Химия кремнезема : Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия / Р. К. Айлер. – М. : Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с.
280. Нечипоренко А. П. Индикаторный метод исследования поверхностей кислотности твердых тел / А. П. Нечипоренко, Т. А. Буренина, С. И. Кольцов // Журнал общей химии. – 1985. – Т. 55, № 9. – С. 1907–1912.
281. Танабе К. Твердые кислоты и основания / Танабе К. – М. : Мир, 1973. – 184 с.
282. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – К. : Наукова думка, 1990. – 310 с.
283. Гунько В. М. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства / В. М. Гунько // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 1–29.
284. Баран Б. А. Образование и свойства водородной формы морденита / Б. А. Баран, И. М. Беленька, М. М. Дубинин // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1973. – № 8. – С. 1702–1706.
285. ІЧ-спектральні характеристики природного та хімічно-модифікованого базальтового туфу / Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, 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.
286. Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites / S. Lazarevic, I. Jankovic-Castvan, D. Jovanovic [and other] // Applied Clay Science. – 2007. – V. 37, Iss. 1–2. – P. 47–57.
287. Cakicioglu-Ozkan F. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite / F. Cakicioglu-Ozkan, S. Ulku // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – V. 77, Iss. 1. – P. 47–53.

288. Ягольник С. Г. Вплив попередньої термічної обробки на адсорбційну здатність закарпатського клиноптилоліту / С. Г. Ягольник, В. В. Кочубей, В. І. Троцький // Журнал агробіології та екології. – Львів. – 2005. – № 1–2, Т. 2. – С. 173–176.
289. 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.
290. 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.
291. Китикова Н. В. Влияние термической обработки на сорбционную активность фосфатов кальция и магния / Н. В. Китикова, И. Л. Шашкова, А. Г. Дьяченко // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, № 2. – С. 211–216.
292. Бобонич Ф. М. Регулирование адсорбционных свойств природного морденита методом рекатионирования / Ф. М. Бобонич // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 126–131.
293. 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.
294. 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.
295. Mozgawa W. Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites / W. Mozgawa, T. Bajda // Journal of Molecular Structure. – 2006. – № 792–793. – P. 170–175.
296. Чарквиани М. К. Инфракрасная спектроскопия природных

- высококремнистых цеолитов / М. К. Чарквиани, Г. В. Цицишвили, Г. П. Цинцкаладзе // Клиноптилолит. – Тбилиси : Мецниереба. – 1977. – С. 259–263.
297. 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.
298. Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів / В. Закордонський, В. Василечко, П. Стащук, Г. Грищук // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2004. – Вип. 44. – С. 247–256.
299. Ягольник С. Г. Очищення стічних вод від прямих барвників активованим клиноптилолітом : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук : спец. 21.06.01 „Екологічна безпека” / С. Г. Ягольник. – Львів, 2008. – 21 с.
300. 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.
301. Шнерх С. Кінетика очищення води від катіонів амонію цеолітами карпатських родовищ / С. Шнерх, І. Тихонова, О Мацієвська // Сучасні проблеми водопостачання і знешкодження стічних вод : укр.-польс. наук.-техн. конф., 1996 р. : матеріали. – Львів, 1996. – С. 66–73.
302. Шкуткова Е. В. Применение гидроксилпатита для обесфторивания воды / Е. В. Шкуткова, Ю. И. Тарасевич // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, № 6. – С. 556–566.
303. Государственный стандарт СССР. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов : ГОСТ 4386-89. –

- [действительный от 1989-11-27]. – М. : Изд-во стандартов, 1990. – 13 с.
304. Лурье Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова. – М. : Химия, 1974. – 336 с.
305. Ермоленко Н. Ф. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов / Н. Ф. Ермоленко, М. Д. Эфрос. – Минск : Наука и техника, 1971. – 288 с.
306. Леонов С. Б. Очистка природных и сточных вод минеральными цеолитами / Леонов С. Б., Мартынова Т. М., Черняк А. С. – Иркутск : Изд-во Иркутского ун-та, 1994. – 94 с.
307. Альтшулер Г. Н. Селективность сорбции катионов переходных металлов цеолитсодержащими туфами Кемеровской области / Г. Н. Альтшулер, Е. Э. Козлова // Природные цеолиты в народном хозяйстве. – Новосибирск, 1990. – С. 9–10.
308. Чуйко А. А. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции / А. А. Чуйко, Ю. М. Горлов. – К. : Наукова думка, 1992. – 248 с.
309. Тимофеева С. С. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод красительно-отделочных производств / С. С. Тимофеева // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 6. – С. 560–570.
310. Справочник химика : [в 6 т.] / редкол. : Никольский Б. П. (глав. ред.) [и др.]. – Л.–М. : Ленинградское отделение Госхимиздата, 1963. – Т. 2. – 1167, [1] с.
311. Ракитская Т. Л. Адсорбция меди (II) природным и кислотно модифицированным базальтовым туфом / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 183–186.
312. Рогов В. М. Особливості адсорбції іонів важких металів із стічних вод природним кліноптилолітом / В. М. Рогов, А. Я. Регуш,

- I. А. Тихонова // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”. Серія : Теорія і практика будівництва. – 2009. – № 655. – С. 242–249.
313. Мазурак О. Сорбційні матеріали на основі модифікованих природних силікатних мінералів / О. Мазурак, А. Мазурак, О. Позняк // Вісник Львівського національного аграрного університету. Серія : Архітектура і сільськогосподарське будівництво. – 2009. – Режим доступу : http://www.nbu.gov.ua/portal/Chem_Biol/Vldau/Ar/2009/files/moxnsm.pdf.
314. Адсорбция ионов 3D-металлов природным и кислотномодифицированным клиноптилолитом / Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, Т. А. Косе [и др.] // Вісник Одеського національного університету. Серія : Хімія. – 2010. – Т. 15, Вип. 3. – С. 85–91.
315. Текстуры и структурные свойства природных и модифицированных дисперсных систем (полиминеральные цеолитово-кремнистые породы) / О. А. Михайлова, Т. З. Лыгина, В. А. Гревцев, Ф. Л. Аухадеев // Структура и динамика молекулярных систем. – 2007. – Вып. 1. – С. 360–363.
316. Українські дисперсні мінерали в процесах очищення стічних вод / В. В. Співак, М. М. Бабчук, І. М. Астрелін, О. Ф. Алексеев // II Всеукр. з'їзд екологів з міжнар. участю, 23–26 вер. 2009 р. : зб. мат. – Вінниця, 2009. – Режим доступу: http://eco.com.ua/sites/eco.com.ua/files/lib1/konf/2vze/zb_m/0013_zb_m_2VZE.pdf.
317. Эффекты радиационного и высокотемпературного воздействия на диффузионную подвижность радионуклидов ^{22}Na в туфе и клиноптилолите / Н. П. Дикий, А. Н. Довбня, Е. П. Медведева [и др.] // Вісник Харківського університету. Серія фізична „Ядра, частинки, поля”. – 2011. – № 946. – С. 29–36.

318. Цимбалюк В. В. Сорбція іонів 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.
319. 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.
320. Цимбалюк В. В. Адсорбція іонів 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.
321. Похмурський В. І. Протикорозійний захист металофонду України / В. І. Похмурський // Вісник НАН України. – 2003. – № 2. – С. 32–40.
322. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія : [підручник] / Антропов Л. І. – Л. : Либідь, 1993. – 544 с.
323. Жуков А. П. Основы металловедения и теории коррозии / А. П. Жуков, А. И. Малахов. – М. : Высшая школа, 1991. – 169 с.
324. Інгібітори корозії // Мала гірнича енциклопедія: в 3 т. / [за ред. В. С. Білецького]. – Донецьк : Донбас, 2004. – Т. 1. : А–К. – С. 453.
325. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / Решетников С. М. – Л. : Химия, 1986. – 144 с.
326. Косенко О. О. Корозія та захист металів / Косенко О. О. – Маріуполь : ПДТУ, 2005. – 84 с.
327. Романов В. В. Методы исследования коррозии металлов / Романов В. В. – М. : Metallurgiya, 1965. – 280 с.
328. Чернобережный Ю. М. Использование суспензионного эффекта

- для оценки электрохимической активности и энергии активации электропроводности ионитов / Ю. М. Чернобережный, К. М. Омарова // Коллоидный журнал. – 1974. – Т. 36, № 6. – С. 1127–1130.
329. Закон України „Про питну воду та питне водопостачання”: від 10.01.2002 № 2918-III [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. Офіційний сайт. – Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi?nreg=2918-14>.
330. Загороднюк К. Ю. Стан та перспективи впровадження сучасних технологій очищення та кондиціонування води в Україні / К. Ю. Загороднюк // Український науково-медичний молодіжний журнал. – 2009. – № 3. – С. 48–54.
331. Применение природного цеолита [Электронный ресурс] // ООО „ЦЕОЛИТ-ТРЕЙД”. Официальный сайт. – Режим доступа: <http://www.zeolite.spb.ru>.
332. Winkler I. Transboundary Migration of the River Water Pollutants Between Ukraine and Romania : A Case Study of Bukovyna Region / Igor Winkler // Advanced Water Supply and Wastewater Treatment : A road to Safer Society and Environment / [Hlavinek, P.; Winkler, I.; Marsalek, J.; Mahrikova, I. (Eds.)]. – 2011. – P. 201–209.
333. Tevtul Ya. Water Supply of Chernivtsi (Ukraine) : Problems and Possible Solutions / Yarema Tevtul, Igor Winkler // Advanced Water Supply and Wastewater Treatment : A road to Safer Society and Environment / [Hlavinek, P.; Winkler, I.; Marsalek, J.; Mahrikova, I. (Eds.)]. – 2011. – P. 319–324.
334. Макаров С. В. Адсорбция / С. В. Макаров, Д. В. Белов // Очистка природных и сточных вод. – 1998. – С. 63–66.
335. Харченко П. С. Изучение неорганических сорбентов, перспективных для очистки воды / П. С. Харченко, Н. И. Исаенко // Совершенствование ассортимента и сохранение качества товаров

- народного потребления. – К., 1983. – С. 79–80.
336. Hou K. Microporus filters with oxidizing power brom, iron and magnese removal from water / K. Hou, T. L. Webster, C. P. Jerba // J. Environ. Sci and Health. – 1988. – V. 23, № 5. – P. 483–486.
337. Манцев А. И. Очистка сточных вод флотацией / Манцев А. И. – К. : Будівельник, 1976. – 132 с.
338. Гончарук В. В. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды / В. В. Гончарук, Н. А. Клименко, Л. А. Савчина // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 1. – С. 3–95.
339. Троцький В. І. Адсорбція стічних вод хімічно-активованими цеолітами / В. І. Троцький, Я. М. Ханик, С. Г. Ягольник // Науковий вісник УкрДЛТУ. – Львів : УкрДЛТУ. – 2004. – Вип. 14.4. – С. 265–268.
340. Ягольник С. Г. Розробка енергоощадної технологічної схеми по очищенню стічних вод від прямих барвників / С. Г. Ягольник, В. І. Троцький, Я. М. Ханик // ОНАХТ. Наукові праці. – Одеса. – 2006. – Вип. 28, Т. 2. – С. 34–35.
341. Ханик Я. М. Адсорбційне очищення стічних вод хімічно-активованими природними цеолітами / Я. М. Ханик, В. І. Троцький, С. Г. Ягольник // Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості: III наук.-техн. конф., 14–16 вер. 2004 р. : тези доп. – Львів, 2004. – С. 201–202.
342. Патент на корисну модель „Спосіб очищення стічних вод від прямих барвників” / Ханик Я. М., Троцький В. І., Ягольник С. Г. ; 2004032209 заявка 25.03.2004 р.; опубл в Бюл. № 1, 2005 р. № 4249.
343. Iusten R. Wasser feir labor und Betrieb / R. Iusten, Salrles Vollen // Chem.-Techn. – 1988. – V. 17, № 4. – P. 102–104.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів	3
ПЕРЕДМОВА.....	4
РОЗДІЛ 1. ПРИРОДНІ МІНЕРАЛЬНІ СОРБЕНТИ У ВИРІШЕННІ ТЕХНОЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ.....	5
1.1. Загальна характеристика природних мінеральних сорбентів...	7
1.1.1. Класифікація природних мінеральних сорбентів.....	7
1.1.2. Хімічний склад і структура природних мінеральних сорбентів.....	9
1.1.3. Вплив модифікування на сорбційні властивості природних мінеральних сорбентів.....	15
1.1.4. Фізико-хімічні аспекти адсорбційних процесів за участю природних мінеральних сорбентів.....	23
1.2. Природні мінеральні сорбенти в технологіях водопідготовки та водоочищення.....	28
1.3. Природні мінерали цеолітної структури в каталітичних процесах.....	46
1.4. Використання базальтових туфів у різних галузях народного господарства.....	49
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	61
2.1. Методика хімічного аналізу базальтового туфу та матеріалів на його основі.....	62
2.2. Методика вимірювання питомої поверхні базальтового туфу та матеріалів на його основі.....	69
2.3. Методика рентгеноструктурного аналізу базальтового туфу та матеріалів на його основі.....	74
2.4. Методика адсорбційних досліджень базальтового туфу та матеріалів на його основі.....	74
2.5. Методика ІЧ-спектроскопії базальтового туфу та матеріалів на його основі.....	75
2.6. Методика визначення ОЄ та потенціометричне титрування суспензій базальтового туфу та матеріалів на його основі.....	77
2.7. Методики визначення фізико-механічних властивостей базальтового туфу та матеріалів на його основі.....	77
2.8. Методика дослідження термічної стійкості базальтового туфу методом термогравіметричного аналізу.....	84
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ СПОСОБІВ МОДИФІКУВАННЯ НА ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА СТРУКТУРУ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ.....	86
3.1. Вплив попередньої термічної обробки на хімічний склад та структуру базальтового туфу.....	86

3.1.1.	Хімічний склад та структура природного базальтового туфу.....	86
3.1.2.	Вплив температури прожарювання на втрату маси, пористість та питому поверхню базальтового туфу.....	87
3.1.3.	Оцінка природи активних адсорбційних центрів методом суспензійного ефекту.....	92
3.1.4.	Вплив температури прожарювання на механічну міцність базальтового туфу.....	94
3.1.5.	Вплив температури попереднього прожарювання на хімічну стійкість базальтового туфу.....	96
3.1.6.	ІЧ-спектральний аналіз термічно модифікованих зразків базальтового туфу.....	98
3.2.	Вплив хімічної обробки на склад та структуру базальтового туфу	101
3.2.1.	Вплив природи кислоти на процес хімічного модифікування базальтового туфу.....	102
3.2.2.	Вплив кислотного модифікування на фазовий склад базальтового туфу.....	106
3.2.3.	ІЧ-спектральний і термографічний аналіз хімічно модифікованих зразків базальтового туфу.....	110
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ СПОСОБУ ОБРОБКИ НА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ ТА МАТЕРІАЛІВ НА ЙОГО ОСНОВІ.....		120
4.1.	Вплив попередньої термічної обробки на адсорбційні властивості базальтового туфу.....	120
4.1.1.	Сорбція йонів фтору та амонію на термомодифікованих зразках базальтового туфу.....	120
4.1.2.	Сорбція йонів важких металів на термомодифікованих зразках базальтового туфу.....	124
4.1.3.	Адсорбція барвників на термічно модифікованих зразках базальтового туфу.....	128
4.2.	Вплив хімічної обробки на адсорбційні властивості базальтового туфу.....	138
4.2.1.	Сорбція йонів важких металів на хімічно модифікованих зразках базальтового туфу.....	138
4.2.2.	Вплив кратності хімічного модифікування на адсорбційні властивості базальтового туфу.....	149
4.2.3.	Порівняльний аналіз сорбційних властивостей базальтового туфу з іншими мінеральними сорбентами..	153
4.3.	Вплив хіміко-термічної обробки на адсорбційні властивості базальтового туфу.....	157
4.3.1.	Сорбція йонів важких металів на хіміко-термічно модифікованих зразках базальтового туфу.....	157
4.3.2.	Десорбція йонів важких металів з поверхні зразків базальтового туфу.....	172

РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ СПОСОБУ ОБРОБКИ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ.....	176
5.1. Вплив попередньої термічної обробки на каталітичні властивості базальтового туфу.....	176
5.2. Вплив хімічної обробки на каталітичні властивості базальтового туфу.....	178
5.3. Дослідження впливу базальтового туфу на процес корозії сталі у водних сольових розчинах.....	183
 РОЗДІЛ 6. АПРОБАЦІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ В ТЕХНОЛОГІЇ ВОДООЧИЩЕННЯ	191
6.1. Оцінка можливості використання сорбентів на основі базальтового туфу в процесах водоочистки.....	191
6.2. Технологія застосування композиційних сорбентів у процесах очищення реальних і стічних природних вод.....	194
 ПІСЛЯМОВА.....	202
 ДОДАТКИ.....	204
 СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	219

Наукове видання

**Кобаса Ігор Михайлович,
Цимбалюк Валентина Василівна**

**ПРИРОДНИЙ МІНЕРАЛ БАЗАЛЬТОВИЙ ТУФ:
склад, властивості та використання**

Монографія

Підписано до друку
Формат 60x90/16.
Папір офсетний.
Ум. друк. арк.
Тираж 300 прим.
Замовлення