

ОЦІНКА ПРИРОДИ АКТИВНИХ АДСОРБЦІЙНИХ ЦЕНТРІВ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ РОДОВИЩА «ПОЛИЦЬКЕ-2» МЕТОДОМ СУСПЕНЗІЙНОГО ЕФЕКТУ

*Цимбалюк В. В., доцент кафедри хімії, екології та методики їх
навчання*

Цимбалюк Т. В., студентка V курсу

Аналіз літератури [1; 2] показує, що ефективним інформаційним показником сорбційної активності дисперсних матеріалів є так званий «суспензійний ефект». Його величина, згідно з [1] обчислюється за формулою:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_s - \text{pH}_0,$$

де ΔpH – величина суспензійного ефекту;

pH_s – водневий показник суспензії у робочому розчині;

pH_0 – водневий показник вихідного робочого розчину.

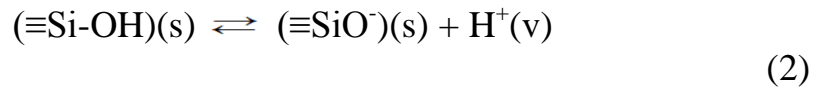
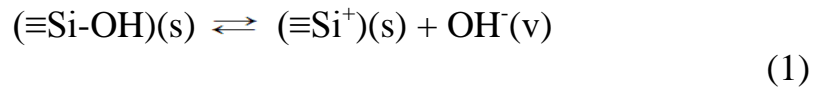
За величиною та знаком суспензійного ефекту можна встановити заряд адсорбційних поверхневих центрів й оцінити величину сорбції йонів H^+ і OH^- . У роботі [2] методами рН-метрії та сорбції кислотно-основних індикаторів досліджували природу активних центрів силохрому марки СХ-120. Було встановлено, що в ролі поверхневих активних центрів виступають центри Бернстеда ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$) та центри Льюїса ($\equiv \text{Si} \dots \text{O}(\text{H}^+)\text{H}^-$). 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 $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, 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 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ та K_2CrO_4 . Одержані результати, у вигляді кінетичних кривих $\text{pH} = f(\tau)$, відображені на рисунку 1.

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

Відомо [3], що чинником який визначає сорбційні та йонообмінні процеси в системах « $\text{Me}_x\text{O}_y-\text{H}_2\text{O}$ » 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:

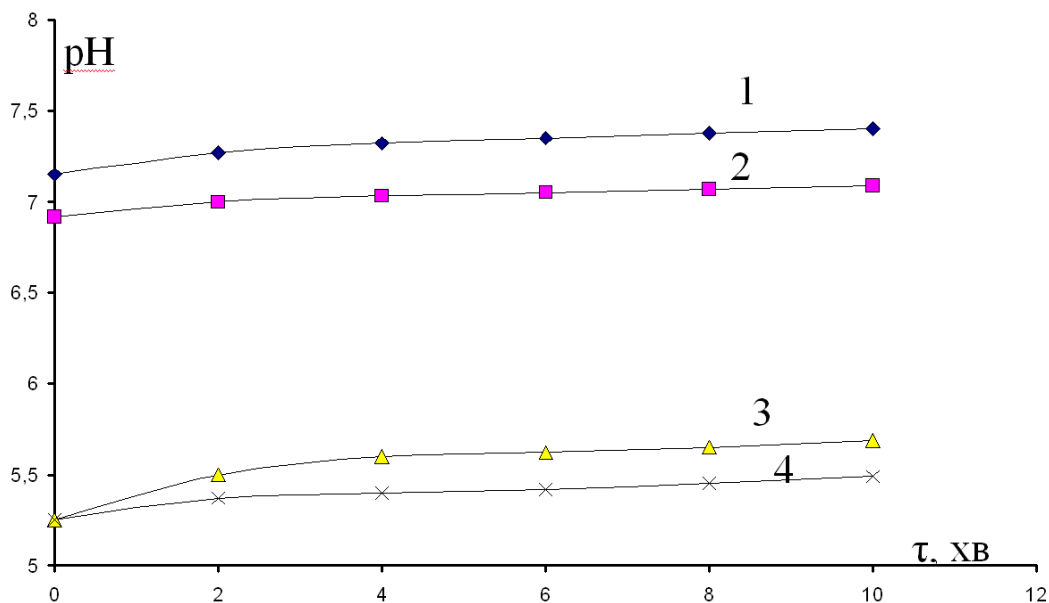
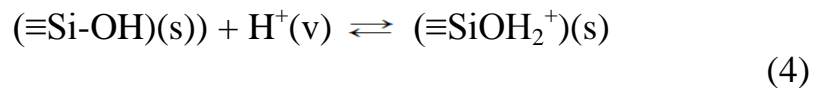
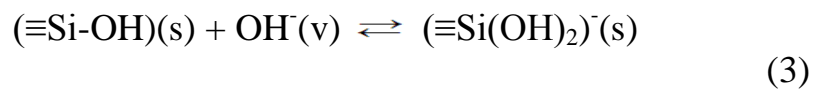


Рис. 1. Зміна рН суспензій з часом для природної форми БТ
Суспензійне середовище: 1 – H_2O ; 2 – розчин – K_2CrO_4 ; 3 – розчин $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; 4 – розчин $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Концентрація солей $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

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 – H_2O » (рис. 1, крива 1) з дисоціацією поверхневих

ОН⁻ груп БТ за схемою (2), а також з сорбцією йонів Н⁺ на поверхні дисперсної фази згідно схеми (4).

У водних розчинах К₂CrO₄, Cr(CH₃COO)₃ та Cu(CH₃COO)₂ характер кінетичних кривих рН = f(τ) залишається аналогічним суспензіям туф – Н₂O, однак рівноважні значення рН_s цих суспензій зміщуються в кислу область (рис. 1, криві 2–4). При цьому ефект «підкислення» зростає в ряду К₂CrO₄ < Cu(CH₃COO)₂ < Cr(CH₃COO)₃. Якщо додатний суспензійний ефект пов'язати з сорбцією Н⁺, то можна говорити про те, що досліджувані йони конкурують з йонами гідрогену в процесах сорбції. При цьому, для пар йонів Н⁺–Cu²⁺ і Н⁺–Cr³⁺ конкуренція відбувається на енергетичному рівні, тоді як у випадку пари Н⁺–CrO₄²⁻ має місце конкуренція стеричного плану [4]. 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 [5].

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.

Список використаних джерел

1. Айлер Р. К. Химия кремнезема : Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия / Айлер Р. К. – М. : Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с.
2. 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.
3. Танабе К. Твердые кислоты и основания / Танабе К. – М. : Мир, 1973. – 184 с.
4. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – К. : Наукова думка, 1990. – 310 с.
5. 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.