

СЕКЦІЯ 1
ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА ДОВКІЛЛЯ
ECOLOGY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION
SESSION 1

**Sorption of ions of heavy metals
in thermommodified samples
of basaltic tuff**

Valentyna Tsymbalyuk¹, Anatoliy Woloshuk²,
Igor Kobasa²

¹Chemistry and Ecology Department,
Uman named by PavloTychyna State Pedagogical University,
UKRAINE, Cherkasy region, Uman, Sadova street 2,
E-mail: wwala@yandex.ru

²Analytical Chemistry Department,
Yuri Fedkovich Chernivtsi National University,
UKRAINE, Chernivtsi, Kotsubinsky street 2,
E-mail: ikobasa@rambler.ru

The paper presents the results, which reflect the influence of preliminary heat treatment of basaltic tuff on its sorption activity as regards heavy metal ions.

Basalt tuffs have polyfunctional sorption properties and can be used for water purification from ionic and molecular pollutants. However, due to insufficient study, basaltic tuffs are not widely used in our country and abroad.

Sorption value depends on the cation nature and is the temperature function of preliminary heat treatment of basaltic tuff (table 1). Sorption value of ions under research, for thermommodified samples of basaltic tuff, increases in the row $Ni^{2+} < Pb^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Mn^{2+}$.

Meanwhile, heat treatment of basaltic tuff within temperature range 105-400°C slightly increases the adsorption amount, and the calcination of samples at higher temperatures leads to its reduction. Basaltic tuffs are characterized by active surface centers of the same nature. Such centers are groups $\equiv Si-OH$ та групи $\equiv Al-OH$. During heat treatment, these groups undergo dissociation, the mechanism of which depends on the aluminosilicate calcination temperature. With the help of IR-spectroscopy it was established that at temperatures 100-400°C, during the dissociation, H^+ ions are cleaved and negatively charged centers ($\equiv Si-O^-$ та $\equiv Al-O^-$) are formed on the surface, as a result positively charged centers ($\equiv Si-O^+$ та $\equiv Al-O^+$) are formed on the aluminosilicates surfaces.

Results of pH-metrical analysis of basaltic tuff water suspensions indicate that such processes can occur.

The research provides grounds to view basaltic tuff as multifunctional sorbent, which can be used for water purification from ionic and molecular pollutants.

**Сорбція йонів важких металів
на термомодифікованих
зразках базальтового туфу**

Валентина Цимбалюк¹, Анатолій Волощук²,
Ігор Кобаса²

¹Кафедра хімії та екології,
Уманський державний педагогічний університет
імені Павла Тичини,
УКРАЇНА, Черкаська обл., м. Умань, вул. Садова, 2,
E-mail: wwala@yandex.ru

²Кафедра аналітичної хімії,
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича,
УКРАЇНА, м. Чернівці, вул. Л. Українки, 25,
E-mail: ikobasa@rambler.ru

Дослідження сорбції йонів Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} на порошкоподібних зразках базальтового туфу у статичному режимі. Показано, що величина сорбції залежить від природи катіона і температури попереднього прожарювання зразків базальтового туфу.

Ключові слова – базальтовий туф, величина сорбції, термічна обробка.

Вступ

Важливе місце при розв'язанні екологічних проблем займають адсорбційні технології в процесах водоочистки та водопідготовки [1].

Природні мінерали цеоліти, бентонітові і палагорскітові глини давно та ефективно використовуються для очищення води від йонних та молекулярних забруднень [2]. Базальтові туфи, в цьому аспекті, є на сьогодні маловивченим, об'єктом [3]. Однак, наявність елементів цеолітної структури висуває базальтові туфи в розряд перспективних адсорбційних матеріалів.

У контексті вище сказаного, в цій роботі викладено результати, які відображають вплив попередньої термічної обробки базальтового туфу на його сорбційну активність по відношенню до йонів важких металів.

І. Експеримент

В експериментах по сорбції використовували порошкоподібні ($d = 80-120$ мкм) зразки базальтового туфу термомодифіковані в атмосфері повітря за температур 105, 250, 500, 750, 1000°C протягом 4 годин. Питому поверхню термомодифікованих зразків вимірювали методом БЕТ по адсорбції азоту. Сорбцію йонів Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} проводили у статичному режимі із водних розчинів їх нітратів ($C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) при співвідношенні фаз Т:Р=1:100 і кімнатній температурі.

Рівновага в системі сорбент-сорбат встановлювалася за 15–24 год. Контроль за зміною концентрації досліджуваних йонів здійснювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

II. Результати та їх обговорення

Поведені дослідження показали (табл. 1), що величина сорбції залежить від природи катіона і є функцією температури попередньої термічної обробки базальтового туфу.

Таблиця 1

Вплив температури попереднього прожарювання зразків базальтового туфу на величину сорбції йонів

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

Як слідує із таблиці величина сорбції досліджуваних йонів, для термомодифікованих зразків базальтового туфу, зростає в ряду Ni²⁺ < Pb²⁺ < Zn²⁺ < Cu²⁺ < Mn²⁺.

При цьому термообробка базальтового туфу в інтервалі температур 105–400°C дещо підвищує величину сорбції, а прожарювання зразків за вищих температур призводить до її зменшення. Співставлення визначених величин сорбції з питомою поверхнею досліджуваних зразків (табл. 2) виявляє симпатну кореляцію між цими показниками, що є характерним для дисперсних сорбентів.

Таблиця 2

Питома поверхня термомодифікованих зразків базальтового туфу

Температура, °C	105	250	500	750	1000
Пит. поверх., мг/г	7,25	7,81	7,65	4,54	1,82

Крім цього, варто відмітити, що досліджуючи сорбційні властивості вулканічних туфів Сибіру, автори [4] виявили подібну закономірність у зміні величини сорбції йонів. Отже можна говорити про те, що незалежно від місця знаходження родовищ базальтові туфи характеризуються активними поверхневими центрами однакової природи. Згідно [5] на природних алюмосилікатах такими центрами є групи ≡ Si-OH та групи ≡ Al-OH. При термічній обробці ці групи взнають дисоціації, причому механізм дисоціації залежить від температури прожарювання алюмосилікату. Методами ІЧ-спектроскопії було встановлено, що за температур 100–400°C дисоціація протікає з відщепленням йонів H⁺ і утворенням на поверхні негативно заряджених центрів (≡ Si-O⁻ та ≡ Al-O⁻) та супроводжується відщепленням груп OH, в результаті чого на поверхні алюмосилікатів формуються позитивно заряджені центри (≡ Si⁺ і ≡ Al⁺).

На можливість перебігу таких процесів, у випадку базальтового туфу, вказують результати рН-метричного дослідження його водних суспензій (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив температури прожарювання базальтового туфу на величину суспензійного ефекту

Суспензійне середовище	Величина суспензійного ефекту					
	Температура, °C					
	105	250	400	500	750	1000
Підщип. дист. 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

Суспензійний ефект досліджуваних систем (ΔрН) є додатним, що свідчить про наявність на поверхні базальтового туфу негативно заряджених активних центрів і, відповідно, про можливість конкурентної сорбції йонів H⁺ та Mn²⁺. Останнє підтверджується тим експериментальним фактором, що для всіх термомодифікованих зразків базальтового туфу (Табл. 3) величина ΔрН, за присутності в суспензії йонів Cu²⁺, є меншою.

Отже, проведені дослідження дають підстави розглядати базальтовий туф як поліфункціональний сорбент, що може застосовуватися для очищення води від йонних і молекулярних забрудників.

Висновки

1. Встановлено, що величина сорбції та активність термомодифікованого базальтового туфу залежать від природи катіона, температури попереднього прожарювання зразків і збільшується в ряду Ni²⁺ < Pb²⁺ < Zn²⁺ < Cu²⁺ < Mn²⁺.
2. Зменшення величини сорбції зумовлене термічною обробкою базальтового туфу симпатно корелює із питомою поверхнею досліджуваних зразків і пов'язане з процесами дисоціації активних поверхневих груп.

Література

- [1] Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
- [2] Тарасевич Ю.М. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Тарасевич Ю.М. – К.: Наук. думка, 1981. – 302 с.
- [3] Шляхи використання базальтового туфу. Дослідження сорбційних властивостей / Волощук А.Г., Пастушенко Є.П., Волощук К.О., Юрійчук М.В. // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 5. – С.19–22.
- [4] Альтшулер Г.Н. Селективность сорбции катионов переходных металлов цеолитсодержащими туфами Кемеровской области / Г.Н. Альтшулер, Е.Д. Козлова // Природные цеолиты в народном хозяйстве. – Новосибирск, 1990. – С.9–10.
- [5] Чуйко А.А. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции / А.А. Чуйко, Ю.М. Горлов. – К.: Наук. думка, 1992. – 248 с.