

УДК 543.544-414:554.2

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Кіосе, Л. В. Березіна, А. С. ДавтянОдеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна**ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ
ТА МОДИФІКОВАНИХ СОРБЕНТІВ**

Досліджено протолітичні властивості природних сорбентів різного хімічного та мінералогічного складу, які можуть бути використані для створення металокомплексних каталізаторів екологічного призначення.

Ключові слова: сорбенти, цеоліти, кремнеземи, протолітичні властивості.

Природні сорбенти різного мінералогічного та хімічного складу застосовуються для розв'язання деяких екологічних проблем, а саме очистки стічних вод та повітря [1, 2]. Крім робіт [3-7], практично немає даних про використання природних алюмосилікатів в якості носіїв металокомплексних каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю і розкладу озону. Проблема полягає в тому, що обґрунтований вибір носія ускладнюється змінним хімічним і фазовим складом цих сорбентів, а отже, нестабільністю фізико-хімічних властивостей поверхні, від яких залежить каталітична активність складних композицій, що містять закріплені металокомплексні сполуки.

Відомо, що результати дослідження адсорбції води всебічно характеризують фізико-хімічні властивості поверхні твердих речовин, а отже можуть бути використані для раціонального вибору матеріалів для створення каталізаторів екологічного призначення. Гідратація твердих поверхонь можлива за двома типами: кислотному та основному [8-10], що за нашими даними [3-7] суттєво впливатиме на лігандне оточення центрального атома в координаційній сполуці.

Мета роботи – зіставити протолітичні властивості поверхні деяких природних та модифікованих алюмосилікатів, шаруватих силікатів та дисперсних кремнеземів.

Методика експерименту

У якості об'єкту дослідження взято природні та модифіковані форми пористих носіїв, а саме: цеоліти – клиноптилоліт (Кл), морденіт (Морд), шаруваті силікати – бентоніти (Bent) різних родовищ та дисперсний кремнезем – трепел (Тр), які можуть використовуватись у якості носіїв металокомплексних каталізаторів розкладу озону, окиснення монооксиду вуглецю та фосфіну.

В табл. 1 наведені відомості про хімічний та фазовий склад зразків природних матеріалів та їх походження.

Модифікування природних зразків здійснювали таким чином. Бентоніти обробляли 1М HNO_3 протягом однієї години при кип'ятінні – Н-Bent-1; морденіт, клиноптилоліт та базальтовий туф обробляли 3М HNO_3 протягом 6 годин при кип'ятінні – Н-Морд-6, Н-Кл-6; Н-БТ(1)*-6; зразки трепелу прожарювали при 300 °С протягом однієї години – П-Тр-300°С; кип'ятили в 1М HNO_3 протягом

однієї години – Н-Тр-1; витримували в розчині концентрованої HNO_3 при кімнатній температурі протягом 24 годин – Н-Тр-24.

Протолітичні властивості природних та модифікованих зразків досліджували методом рН-метрії. За умови безперервного перемішування в склянку з дистильованою водою (20 мл) додавали наважку зразка масою 0,2 г фракції 0,5-1,0 мм ($d_c = 0,75$ мм). Вимірювання рН суспензії здійснювали за допомогою приладу рН-340 зі скляним електродом марки ЭСЛ 43-07 та хлорсрібним електродом марки ЭВЛ 1МЗ.

Таблиця 1

Хімічний та фазовий склад природних сорбентів

Зразок	Родовище	Хімічний склад, мас. %			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Основні фази
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3		
Бентоніт П-Бент(D)	Дашуковське (Черкаська обл.) ТУ У 14.2-00223941-006:2010	49,6	13,5	7,2	3,67	Монтмориллоніт, α -кварц
Бентоніт П-Бент(G)	Горбське (Закарпатська обл.) ТУ У 26.8 05792908.005: 2005	60,5	12,5	5,0	5,04	Монтмориллоніт, каоолініт, α -кварц
Бентоніт П-Бент(K)	Кіровоградська обл. ТУ У 14.2-23231149-001-2002	50,0	18,5	7,6	2,70	Монтмориллоніт, α -кварц, каоолініт,
Морденіт П-Морд	Липчинське (Закарпатська обл.)	64,6	12,0	0,9	5,38	Морденіт, α - Fe_2O_3 , α -кварц
Клиноптилоліт П-Кл	Сокириницьке (Закарпатська обл.) ТУ У 14.5-00292540.001-2001	71,5	13,1	0,9	5,45	Клиноптилоліт, морденіт, α - Fe_2O_3 , α -кварц
Базальтовий туф П-БТ(1)*	Полицьке II (Рівненська обл.) Н = 20-30 м	63,6	19,6	10,5	3,25	Клиноптилоліт, морденіт, монтмориллоніт, Fe_2O_3 , α -кварц
Трепел П-Тр	Коноплянське (Кіровоградська обл.) ТУ У 14.2-00374485-04:2005	80,2	3,6-10	1,1-7,8	8,84-21,06	α -кварц, α -тридиміт, β - і α -кри-стобаліт

Величину суспензійного ефекту (ΔpH_s) розраховували за рівнянням:

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

де pH_0 , $\text{pH}_{\text{ст}}$ – значення рН суспензії, які вимірювали через 15 с та після досягнення рівноваги, відповідно.

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені криві зміни величини рН суспензій природних матеріалів. Як видно з представлених даних, отримані криві відрізняються за характером і часом досягнення рівноважного значення рН суспензії та розташуванням відносно

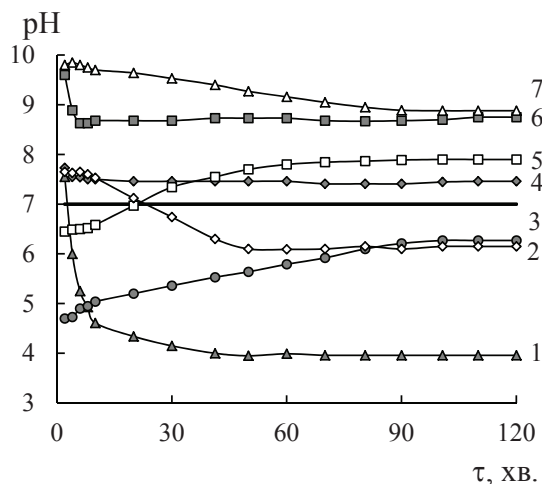


Рис. 1. Залежність величини рН водної суспензії природних сорбентів від часу (τ):
1 – П-Bent(G); 2 – П-БТ(1)*; 3 – П-Bent(K); 4 – П-Морд;
5 – П-Кл; 6 – П-Bent(D); 7 – П-Тр

лінії нейтральності. Крім того, чітко видно, що у більшості випадків найбільш різка зміна рН спостерігається в початковий період контакту води з поверхнею (~10 хв.). Подальший хід кінетичних кривих характеризується плавною зміною рН суспензії.

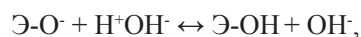
З отриманих даних (рис. 1, табл. 2) видно, що для бентонітів Дашуковського і Горбського родовищ, морденіту, базальтового туфу та трепелу спостерігається зниження рН суспензії, $\Delta \text{pH}_s < 0$; для клиноптилоліту та бентоніту Кіровоградського родовища значення рН зростає у часі, а $\Delta \text{pH}_s > 0$.

Таблиця 2

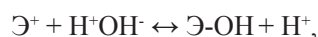
Характеристики кислотності поверхні природних носіїв

Зразок	pH_0	$\text{pH}_{\text{ст}}$	ΔpH_s
П-Bent(D)	9,60	8,75	-0,85
П-Bent(G)	7,55	3,96	-3,59
П-Bent(K)	4,70	6,27	1,57
П-Морд	7,73	7,46	-0,27
П-Кл	6,45	7,90	1,45
П-БТ(1)*	7,65	6,15	-1,50
П-Тр	9,80	8,75	-1,05

Зміна величини рН у відповідному напрямку вказує на тип апротонних центрів, що переважають на поверхні носія [8, 11, 12]. Позитивне значення ΔpH_s вказує на протонування поверхні П-Кл та П-Bent(K) при взаємодії з дистильованою водою за кислотним механізмом



що вказує на перевагу центрів Льюїса основного характеру. На поверхні П-Тр, П-Морд, П-Bent(D), П-Bent(G) та П-БТ(1)* переважають кислотні центри Льюїса, на яких гетеролітична дисоціація води протікає за основним механізмом



що характеризується від'ємними значеннями ΔpH_s .

Таблиця 3

Характеристики кислотності поверхні модифікованих носіїв

Система	pH_0	$pH_{ст}$	ΔpH_s
H-Bent(D)	3,10	3,60	0,50
H-Bent(G)	4,05	4,30	0,25
H-Bent(K)	3,50	4,04	0,54
H-Морд-6	3,20	3,36	0,16
H-КЛ-6	4,00	4,30	0,30
H-БГ(1)*-6	5,80	5,70	-0,10
П-Тр-300oC	9,70	9,00	-0,70
H-Тр-1	9,65	8,25	-1,40
H-Тр-24	5,98	5,55	-0,43

Кислотність поверхні носіїв змінюється при їхньому хімічному та термічному модифікуванні. В табл. 3 узагальнено результати дослідження протолітичних властивостей модифікованих зразків, а в якості прикладу зіставлені залежності зміни рН у часі для природних та модифікованих бентонітів різних родовищ (рис. 2) та трепелу (рис. 3)

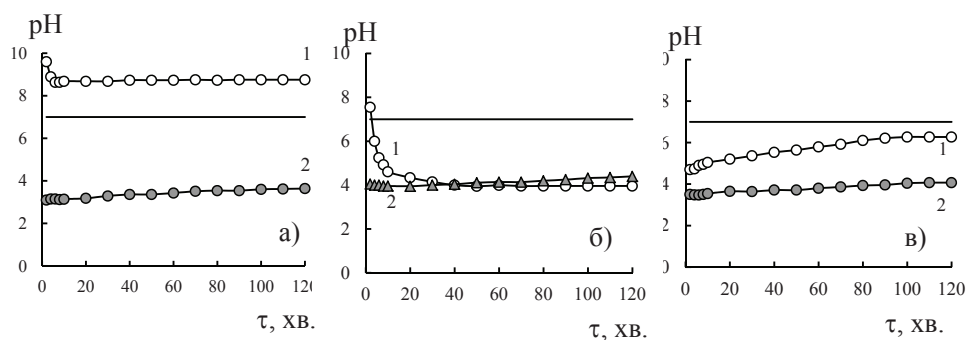
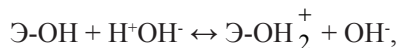


Рис. 2. Залежність величини рН водної суспензії природних (1) та модифікованих (2) бентонітів від часу (τ): а) Bent(D); б) Bent(G); в) Bent(K)

З отриманих даних витікає, що під час кислотного модифікування найбільш суттєві зміни зазнає бентоніт Дашуковського родовища: значення pH_0 і $pH_{ст}$ знижується на 6,5 та 5,1 одиниць рН, відповідно. Хоча значення рН для H-Bent(G) знижується майже на 3,5 одиниць, але в рівноважному стані значення рН близькі. Кислотне модифікування П-Bent(K) призводить до зниження рН суспензії, але не так різко, як для зразка П-Bent(D). Незважаючи на такі різкі відмінності впливу кислотного модифікування на значення рН суспензії бентонітів, механізм взаємодії молекул води з поверхневими центрами є однаковим – спостерігається збільшення рН суспензії в часі, $\Delta pH_s > 0$, тобто здійснюється кислотний механізм



в результаті якого відбувається протонування поверхневих ОН-груп.

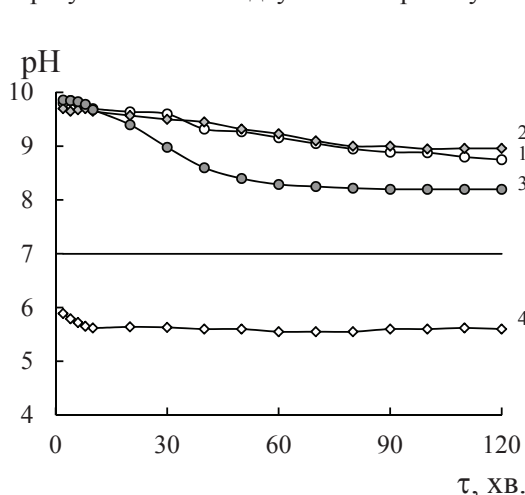


Рис. 3. Залежність величини pH водної суспензії природного та модифікованого трепелу від часу (τ): 1 – П-Тр; 2 – П-Тр-300 °С; 3 – Н-Тр-1; 4 – Н-Тр-24

У разі трепелу термічне модифікування при 300 °С не викликає зміну протолітичних властивостей поверхневих центрів (рис. 3). Спосіб кислотної обробки трепелу не впливає на характер зміни у часі pH суспензії ($\Delta \text{pH}_s < 0$), але у разі тривалої дії концентрованої азотної кислоти на трепел суттєво знижується значення pH_0 і $\text{pH}_{\text{ст}}$ для зразку Н-Тр-24.

Таким чином, встановлено, що природні сорбенти різного хімічного та мінералогічного складу значно відрізняються за протолітичними властивостями, що треба враховувати при розробці каталізаторів, які містять у своєму складі металокомплексні сполуки, закріплені на природних або модифікованих носіях.

Література

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.
2. Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite/. Acid modification // Chem. Eng. J. – 2009. – Vol. 152, N 2-3. – P. 389-395.
3. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. – 2005. – Т. 10, вип. 2. – С. 184-191.
4. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Захария А.Н. Адсорбция меди(II) природным и кислотно-модифицированным цеолитом – базальтовым туфом // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С. 183-186.
5. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 3-4. – С. 80-85.
6. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха / Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, А.Г. Волощук и др. // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 204-208.
7. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготехн. и ресурсосбережение. – 2009. – № 6. – С. 18-23.
8. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Исследование кислотности твердых поверхностей методом pH-метрии // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 60, № 9. – С. 1957-1961.

9. Алесковский В.Б., Корсаков В.Г. Физико-химические основы рационального выбора активных материалов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. – с. 76.
10. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
11. Villars D.S. Studies on Carbon Black. I. Electrometric Titration // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – Vol. 69, N 1. – P. 214-217.
12. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1981. – 286 с.

Стаття надійшла до редакції 07.03.12

Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Т. А. Киосе, Л. В. Березина, А. С. Давтян

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ

Резюме

Исследовано протолитические свойства природных сорбентов разного химического и минералогического состава, которые могут быть использованы для создания металлокомплексных катализаторов экологического назначения.

Ключевые слова: сорбенты, цеолиты, кремнеземы, протолитические свойства.

T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, T. O. Kiose, L. V. Berezina, A. S. Davtyan

Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

PROTOLYTIC PROPERTIES OF NATURAL AND MODIFIED SORBENTS

Summary

Protolytic properties of natural sorbents having different chemical and mineralogical compositions have been studied. The sorbents can be used for the development of metal-complex catalysts for ecological purposes.

Keywords: sorbents, zeolites, silicas, protolytic properties