

2. Нормативні документи з питань обстежень, паспортизації, безпечної та надійної експлуатації будівель і споруд. Спільний наказ Держкомбуду, архітектури та житлової політики і Держнагляду з охорони праці України від 27.11.97р., №32/288.

3. Гасвська В.О., Шур В.А. Функціонування ЖБК в умовах неповного ресурсного забезпечення // Коммунальное хозяйство городов: Научн.-техн. сб. Вып.23. – К.: Техніка, 2000. – С.65-71.

4. Ларичев О.И. Проблемы взаимодействия человек-ЭВМ в системах принятия решений // Процедуры оценивания многокритериальных объектов. – М.: ВНИИСИ, 1984. – С.20-28.

Получено 03.08.2000

УДК 628.16

В.В.ТРАЧЕВСЬКИЙ, канд. хім. наук

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського АН України, м.Київ*

С.В.ВЕЛІЧКО

*Київський національний технічний університет будівництва і архітектури*

### **МЕХАНІЗМ МОДИФІКУВАННЯ ТА ФУНКЦІОНУВАННЯ КОРДИЄРИТОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ПРИ ВОДООЧИЩЕННІ**

Розглядається механізм та особливості перебігу процесів реагентної модифікації кордиєриту соляною та фосфорною кислотами і гідроксидом калію. Проведено лабораторні випробування селективності модифікованого кордиєриту до іонів важких металів.

Зростаючий антропогенний вплив на водні ресурси України призвів до збільшення концентрацій важких металів та органічних сполук у питній воді. Порівняльний аналіз технологічних параметрів сучасних пристроїв доочищення води вказує на їх недостатню продуктивність (мембранні установки), велику енергоємність (дистиляція), обмежену селективність та недостатню місткість (іонообмінні й сорбційні установки). У той же час ефективність застосовуваних матеріалів можна підвищити специфічною обробкою із залученням відповідних фізико-хімічних факторів. З іншого боку, неприпустиме повне видалення з води ряду корисних компонентів [2], бо це спричинює порушення фізіологічної рівноваги в організмі людини. Так, повне видалення цинку, кобальту, молібдену, заліза, міді, магнію недоречно [3], а рівень вмісту свинцю, кадмію, ртуті, хрому та радіонуклідів мусить бути мінімальним. У зв'язку з цим розробка методів доочищення та кондиціонування питної води з урахуванням потреб організму та стану відповідних іонів у розчині є актуальною.

Темпи застосування технології керованої іонообмінної фільтрації стримує низька якість і висока вартість відомих матеріалів. Тому привабливим є використання неорганічних сорбентів як природного, так і штучного походження. Перспектива тут відкривається завдяки їх доступності, невеликій вартості, значній (порівняно з органічними іоні-

тами) стійкості до дії високих температур і окислювачів та високій селективності до іонів мікро- та макроелементів і радіонуклідів. Серед згаданих речовин важливе місце займають глинисті мінерали, цеоліти, силікагелі та матеріали на основі важкорозчинних солей багатовалентних металів.

За просторовою організацією кристалічної ґратки, фізико-хімічними властивостями та простою апаратурного спорядження технології модифікування як модельної системи для пошуку шляхів вирішення проблем водопідготовки нами вибраний кордиерит ( $Mg_2Al_3AlSi_5O_{18} \cdot H_2O$ ) – типовий представник кільцевих силікатів. В його структурі виділяються шестичленні кільця з кисневих тетраедрів, заповнених атомами кремнію та алюмінію і з'єднаних вершинами таким чином, що разом утворюють ажурний тетраедричний каркас з Al-, Mg-октаедрами і великими порожнинами, з'єднаними у канали [6].

У виконаній нами роботі з кордиериту, який синтезовано з шихти складу 42-56%  $SiO_2$ , 30-45%  $Al_2O_3$ , 12-16%  $MgO$ , виготовлене робоче тіло у вигляді поруватого матеріалу, технологічні характеристики якого наведені у табл.1.

Таблиця 1 – Фізичні параметри поруватої матриці на основі кордиериту

Склад кордиериту	Відкрита пористість, %	Питома поверхня, $m^2/g$	Розмір пор, нм		
			$d_{max}$	$d_{min}$	$d_{серед}$
$2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	43	0,6	4,2	1,4	2,8

Деякі з вказаних параметрів не повністю відповідають сучасним вимогам щодо інтенсивності процесів доочищення водопровідної води. Тому крім удосконалення технології виготовлення матеріалу з більш розвиненою поверхнею та заданим розподілом пор за розмірами ми використали підхід, що полягає у модифікуванні поверхні, яка контактує з мінералізованою водою, шляхом реагентної обробки. Метою модифікування є зміна функціональної належності та концентрації активних центрів поверхні, які здатні виконувати специфічну роль у процесі кондиціювання води.

Вибір модифікуючих реагентів ґрунтувався на теорії жорстких і м'яких кислот та основ (ЖМКО) [7]. При розробці методології модифікування було вивчено вплив таких факторів: концентрація реагентів; час контактування матеріалу з розчинами модифікаторів; температурний режим впливу. Керамічні блоки модифікували 5% розчином соляної кислоти або 10% розчином гідроксиду калію з наступним відмиванням, висушуванням та випалюванням у печі при температурі  $500^{\circ}C$

протягом 1 год. чи 8% розчином фосфорної кислоти з наступним висушуванням у сушильній шафі при температурі 180 °С протягом 1 год.

Визначення питомої поверхні кордиериту методом теплової десорбції проведено за рекомендаціями Кельцева Н.В. [5]. Зміни іонного складу води в процесі сорбції сольових компонентів модифікованим кордиеритом та динаміку складу самого сорбенту контролювали методами атомно-адсорбційної спектроскопії та рентгенфлуоресцентного аналізу [4]. Здобуті результати наведені в табл.2.

Таблиця 2 – Фізико-хімічні характеристики зразків, модифікованих фосфорною і соляною кислотами, гідроксидом калію

Концентрація домішок, мг/л	Pb	Ni	Co	Cd	Cu	Cr	Zn	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
Кордиерит + Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub>	0,33	0,14	0,08	0,17	0,25	0,06	0,19	3,66
Кордиерит + КОН	0,14	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	3,64
Кордиерит + НСІ	1,08	0,6	0,65	0,29	0,55	0,39	0,59	2,39
Модельний розчин	1,27	0,6	0,65	0,29	0,58	0,39	0,59	

Враховуючи, що у процесі реагентного впливу відбувається зміна складу поверхневих шарів кордиериту, найбільш інформативним методом дослідження характеру цих процесів є метод неруйнуючого контролю зміни стану елементів матриці та реагентів. Тому нами методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР) були вивчені процеси взаємодії зразків кордиериту із заданим ступенем дисперсності і, відповідно, величиною питомої поверхні, з розчинами фосфорної і соляної кислот, гідроксиду калію.

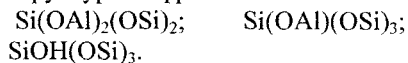
Спектри ЯМР знімали з використанням універсального спектрометра СХР-200 “Bruker” і застосуванням методик низької чи високої роздільної здатності з обертанням зразків під магнічним кутом. При цьому були реалізовані одноімпульсні послідовності в режимі накопичення на частотах 200,13 (<sup>1</sup>H); 52,12 (<sup>27</sup>Al); 39,73 (<sup>29</sup>Si) та 81,01 (<sup>31</sup>P) МГц. При зніманні спектрів ЯМР порошки зразків вміщували в тефлонові ампули діаметром 5,10 мм і довжиною 40 мм. Для обертання під магнічним кутом використовували ебонітові ротори. У складі вибраних матеріалів відсутній або обмежений вміст ядер, що можуть резонувати і таким чином ускладнювати спектри. Фонової кількості враховували порівняльними вимірюваннями з наступним коригуванням.

У спектрі ЯМР <sup>1</sup>H повітряносухого кордиериту спостерігається широка малоінтенсивна лінія з  $\Delta\nu=17,6$  кГц, що належить в основному матеріалові матриці, і лінія сорбованих матрицею молекул води (крива 1 на рис.1). Дійсно, введення у полікристалічний зразок ампули з відомою кількістю води приводить до збільшення інтенсивності сигналу води. Цю ампулу було використано як кількісний репер для розрахун-

ку вмісту атомів водню у всіх досліджуваних зразках. За вмістом атомів водню зразки кордиериту можна розташувати у такій послідовності: "Кордиерит +  $H_3PO_4$ " > "Кордиерит +  $HCl$ " > "Кордиерит +  $KOH$ ".

У спектрах ЯМР  $^{27}Al$  вихідного кордиериту спостерігаються два типи іонів алюмінію, включених в тетраедричне  $AlO_4$  і октаедричне  $AlO_6$  оточення, що характеризуються співвідношенням інтегральних інтенсивностей 2:1 (крива 1 на рис.2). Значення параметрів ЯМР  $^{27}Al$  вихідного кордиериту в порівнянні з параметрами  $MgAlO_4$  (хімічний зсув  $\delta=47,3$  м.д.) узгоджуються із структурними особливостями і вказують, що дійсно  $Al-O$ -тетраедри з'єднуються у каркасі за допомогою іонів  $Mg$ .

У спектрі ЯМР  $^{29}Si$  вихідного зразка спостерігаються лінії атомів кремнію з хімічним зсувом  $\delta=-101, -107, -109$  м.д., що перебувають в тетраедричному кисневому оточенні, у другій координаційній сфері яких знаходяться два або один атоми алюмінію і відповідна тетраедричному оточенню кількість атомів магнію чи кремнію (крива 1 на рис.4). Як показує порівняння з модельними зразками й розрахунки інкрементів величин хімічного зсуву при наявності у другій сфері кремнію різної чисельності атомів  $Si, Al$  чи  $Mg$ , експериментальні значення відповідають існуванню таких структурних фрагментів:



Після взаємодії порошку кордиериту з соляною кислотою у вихідного (1), модифікованого  $HCl$  (2), спектрі ЯМР  $^1H$  крім лінії води,

сигнал якої зменшився за інтенсивністю у порівнянні з вихідним кордиеритом, спостерігається поява нової лінії з  $\Delta\nu=8,6$  кГц, що зміщена в сильне поле. Це може свідчити про утворення кінцевих груп  $OH$ , зв'язаних з атомами кремнію, які знаходяться у позиціях з різною структурною локалізацією після заміни в їх оточенні атомів  $Al$  та  $Mg$

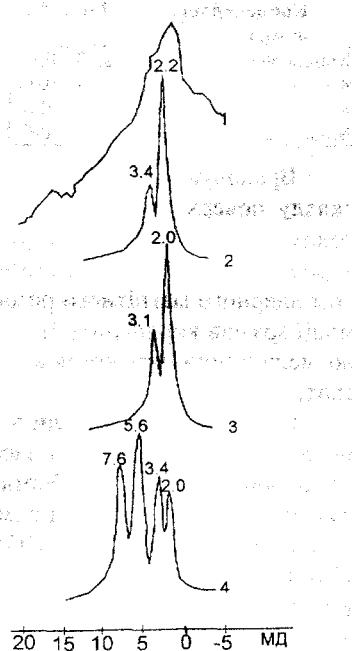


Рис.1 – Спектри ЯМР  $^1H$  кордиериту вихідного (1), модифікованого  $HCl$  (2),  $KOH$  (3),  $H_3PO_4$  (4)

на атоми водню. Враховуючи, що основний внесок у сигнал зумовлений залишковою кількістю молекул води для підвищення інформативності спектрів ЯМР  $^1\text{H}$ , застосували спосіб видалення з композиції зайвої води нагріванням зразків при  $170\text{ }^\circ\text{C}$  у вакуумі (крива 2 на рис.1).

У спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  за рахунок утворення розчинних комплексів  $\text{AlCl}_4^-$  відбувається в першу чергу зменшення інтенсивності сигналів, що відповідають за наявність фрагментів октаедричного алюмінію (крива 2 на рис.2). При цьому із структури видаляється магній.

У спектрі ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (крива 2 на рис.3) здійснюється перерозподіл інтегральних інтенсивностей ліній з хімічним зсувом  $\delta = -101, -105, -95$  м.д., одночасно з'являються лінії з  $\delta = -103, -108$  м.д., інтенсивність яких зростає антибатно, що свідчить про суттєву перебудову каркасу. В першу чергу відбувається руйнування фрагментів  $-\text{Si}-(\text{O}-\text{Al})_2$  та  $-\text{Si}-(\text{O}-\text{Mg})_2$ , а потім  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  та  $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ . Зіставлення параметрів спектрів силікагелей та оводнених кисневмісних кремнієвих кислот з отриманими спектрами кінцевих продуктів обробки вказує на можливість формування фрагментів  $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2$ .

При модифікації кордиериту фосфорною кислотою у спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  спостерігаються суттєві відмінності спектрів модифікованого та вихідного зразків: відбувається зміщення лінії у слабке поле і значне її розширення ( $\Delta\nu = 13,9$  кГц). Вакуумування з нагріванням призводить до ускладнення спектру. Лінії з  $\delta = -5, -6$  та  $-7,6$  м.д. свідчать, що відбулася іммобілізація фосфатних груп на поверхні кордиериту (крива 4 на рис.1).

Про те, що фосфатні групи прищенені до поверхні матриці, свідчить зміна значення хімічного зсуву  $^{31}\text{P}$ , що спостерігається в модифі-

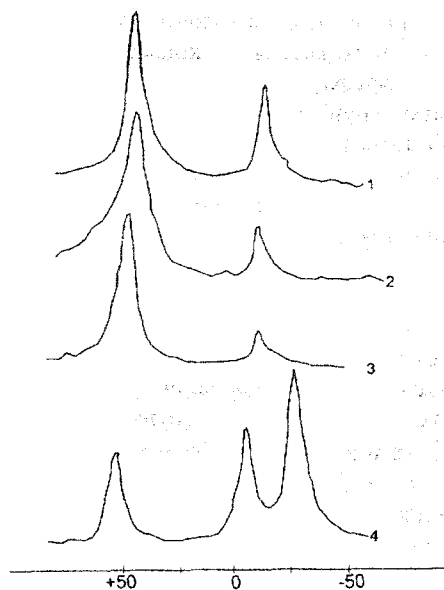


Рис.2 – Спектри ЯМР  $^{27}\text{Al}$  кордиериту вихідного (1), модифікованого  $\text{HCl}$  (2),  $\text{KOH}$  (3),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (4)

кованому зразку порівняно з сигналом вихідної фосфорної кислоти ( $\delta=0$  м.д.) (рис.4). Найбільш імовірним, враховуючи дані ЯМР  $^{31}\text{P}$ , є висновок, що в модифікованому зразку знаходяться декілька типів фосфатних функціональних груп, у складі яких зберігаються атоми водню. Тому можна констатувати, що саме їх існування спричинило збільшення вмісту сорбованої води, молекули якої беруть участь у процесах обміну між кислотними угрупованнями на поверхні. На спектрі спостерігаються дві групи сигналів: у межах хімічного зсуву  $\delta=-6...-8$  м.д. Сигнали з  $\delta=-6,1, -6,9, -7,5$  м.д. свідчать про існування в модифікованих зразках угруповань  $\text{Al-O-P}$ ,  $\text{Si-O-P}$ ,  $\text{P-O-P}$ , останні можуть переважно формуватися в оточенні іонів  $\text{Mg}^{2+}$ .

Паралельно були проведені спостереження за характером і ступенем перетворення структури модифікованого кордиериту шляхом визначення стану атомів алюмінію і кремнію.

У спектрі ЯМР  $^{27}\text{Al}$  зразків, модифікованих фосфорною кислотою, спостерігається зменшення інтегральної інтенсивності сигналу тетраедричного алюмінію і поява нових сигналів ( $-7, -26$  м.д.), обумовлених утворенням на поверхні фосфатних комплексів алюмінію (крива 4 на рис.2).

У підсумку за спектрами ЯМР  $^{27}\text{Al}$  кордиериту, модифікованого фосфорною кислотою, простежуються такі зміни:

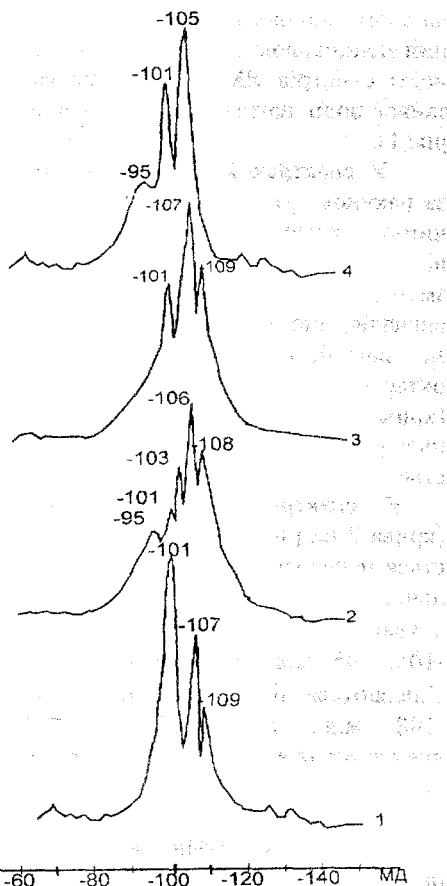


Рис.3 – Спектри ЯМР  $^{29}\text{Si}$  кордиериту вихідного (1), модифікованого  $\text{HCl}$  (2),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (3),  $\text{KOH}$  (4)

– зміщення сигналу тетраедричного алюмінію в сильне поле, яке може бути пов'язане зі зміною оточення у другій координаційній сфері, що свідчить про з'єднання іонів Mg з фосфатними аніонами і послаблення зв'язку між тетраедрами Al та Si;

– сигнали в сильному полі вказують на утворення фосфатних комплексів двох типів, що зберігають октаедричне кисневе оточення центральних атомів;

– порівняння інтегральних інтенсивностей сигналів підтверджує факт переважної витрати в реакції з фосфорною кислотою більш доступних для реагентної атаки тетраедрів Al.

У випадку дії фосфорної кислоти (крива 3 на рис.3) спостерігається також зміна співвідношення інтегральних інтенсивностей ліній спектру ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , що свідчить про формування груп Si-O-H за рахунок різного ступеня деструкції вихідного каркасу зі зменшенням чисельності атомів Mg та Al у кремнієвому оточенні.

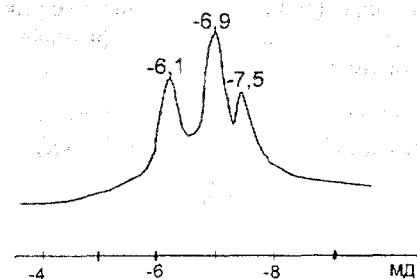


Рис.4 – Спектри ЯМР  $^{31}\text{P}$  кордиериту, модифікованого  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Після взаємодії порошку кордиериту з гідроксидом калію і проведення послідовних операцій відмивки від надлишку реагенту, переведення іонним обміном в  $\text{NH}_4^+$  форму, а потім при нагріванні у вакуумі видалення води та  $\text{NH}_3$ , що утворився при розкладанні іонів амонію, у спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  спостерігається зміна природи груп  $\text{OH}^-$ , пов'язана із зміною природи центру, що утримує групи  $\text{OH}^-$  на поверхні (крива 3 на рис.1). З цього можна зробити попередній висновок, що під дією гідроксиду калію, імовірно, відбувається вимивання катіонів алюмінію, а групи  $\text{OH}^-$ , що виявляються за сигналами у спектрах, очевидно, належать фрагментам  $\text{SiOH}$ .

Спектри ЯМР  $^{27}\text{Al}$  свідчать, що при модифікації кордиериту  $\text{KOH}$  відбулося зменшення інтенсивності сигналів, які відповідають за наявність фрагментів  $\text{AlO}_6$  (крива 3 на рис.2).

Виявляючи амфотерність, оксидні алюмінієві фрагменти при дії лугу частково переходять у розчин у вигляді гідроксокомплексів  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . До того ж, як показує порівняння інтегральних інтенсивностей відповідних сигналів, більшою мірою в реакції витрачається алюміній, що знаходиться в тетраедричному оточенні.

У спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  зразків системи кордиерит – гідроксид калію спостерігається суттєве зменшення інтенсивностей ліній з  $\delta = -95, -105$  м.д., що підтверджує руйнування алюмінійвмісних фрагментів з одночасним утворенням груп  $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2$ , яким відповідає лінія з  $\delta = -103$  м.д. (крива 4 на рис.3).

Зміну складу кордиериту в процесі очищення води контролювали на флуоресцентному спектрометрі VRA-30 (Німеччина) при послідовному проходженні 500, 1500 та 3000 л водопровідної води за складовими:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (табл.3). Слід зауважити, що при налагодженні технології масштабного виробництва кордиериту економічно вигідним є застосування вихідних речовин, які містять певну кількість заліза (III) (1,5-2,5% в перерахунку на  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Рівень присутності заліза не впливатиме на фізико-хімічні характеристики робочого матеріалу фільтрів.

Таблиця 3 – Хімічний склад кордиериту, % (95% - кордиерит, 5% - вода)

Об'єм води, л	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$
0	2,20	54,30	31,30	7,10
500	2,20	54,10	33,40	5,40
1500	2,34	54,40	32,80	5,50
3000	2,40	54,70	32,50	5,40

Таким чином, мінералізоване середовище сприяє частковому виносу деяких компонентів ( $\text{Mg}^{2+}$ ) матеріалу в рухливу фазу. Специфіка взаємодії сорбентів із компонентами реакційного середовища призводить до утворення на поверхні нових сполук та зміни твердої фази. Ці сполуки змінюють властивості сорбенту, склад і структуру активних фрагментів його поверхні. У процесі очищення води на поверхні сорбенту накопичуються поліядерні гідросокомплекси заліза (III) і алюмінію (табл.3). У той же час з аналітичної та технологічної практики відомо, що такі сполуки самостійно можуть бути ефективними сорбентами іонів металів різної природи. Тому слід враховувати їх внесок у загальну оцінку перебігу сорбційних процесів.

При модифікації соляною кислотою збільшується питома поверхня матриці і руйнується поверхнева структура кордиериту, утворюються гідроксидні групи, що робить непридатним матеріал для доочищення води від іонів важких металів.

Обробка вихідної матриці фосфорною кислотою і гідроксидом калію в меншій мірі руйнує каркас, значно збільшує поверхню кордиериту, приводить до іммобілізації на поверхні нових функціональних груп і сприяє ефективному видаленню іонів важких металів.



Отже встановлено, що найбільш ефективним матеріалом для очищення питної води від мікрокількостей іонів важких металів може бути кордиерит, модифікований фосфорною кислотою або гідроксидом калію.

1. Гончарук В.В. Научные и прикладные аспекты доочистки питьевой воды // Химия и технология воды. – 1992. – №7. – С.511-518.

2. Державні санітарні правила і норми. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. 23.12.96 р., №383.

3. Перепелиця О.П. Властивості та екологічний вплив хімічних елементів. Довідник. – К.: Вентурі, 1997. – 192 с.

4. Пелешенко В.И., Савицкий В.М. Физико-химические и физические методы анализа природных вод. – К., 1980. – 108 с.

5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 47 с.

6. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1988. – 211 с.

7. Гарновский А.Д., Садименко А.П. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. – Ростов-на-Дону, 1986.

8. Трачевский В.В., Друзенко Т.В. Растворение металлоксидов в фосфорных кислотах по данным ЯМР // Украинский химический журнал. Т.62. – 1996. – №4. – С.77.

*Отримано 10.07.2000*

УДК 628.1.147

Е.Б.СОРОКИНА

*Харьковская государственная академия городского хозяйства*

### **ИЗМЕНЕНИЕ $\xi$ -ПОТЕНЦИАЛА СУСПЕНЗИИ $\text{CaCO}_3$ , ПОДВЕРГНУТОЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

Изложены методика и результаты исследований по определению влияния магнитоэлектрической обработки на  $\xi$ -потенциал водных суспензий  $\text{CaCO}_3$ . Установлено, что при снижении  $\xi$ -потенциала наблюдается интенсификация процесса коагуляции.

Нами выполнено определение  $\xi$ -потенциала суспензии  $\text{CaCO}_3$ . При этом при измерении  $\xi$ -потенциала использовали метод подвижной границы в электрофоретической трубке. Хорошая видимость границы при исследованиях с суспензией  $\text{CaCO}_3$  достигалась путем бокового освещения трубки для электрофореза, заключенной в темной камере, лампой накаливания 500 Вт, свет которой фокусировался через узкую щель в камере. При измерениях поддерживали температуру  $+20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , в качестве источника тока применяли ламповый выпрямитель, при этом градиент потенциала не превышал 10 В/см. Электрокинетический потенциал устанавливали по формуле Гельмгольца-Смолуховского [1]:

$$\xi = \frac{4\Pi\eta^U}{E\varepsilon} 300^2. \quad (1)$$