

УДК 620.194

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.080>

**Світлана ГАЛАЙЧАК, Марія-Олена ДАНИЛЯК, Іван ЗІНЬ, Ольга ХЛОПІК,  
Мирослав ГОЛОВЧУК, Богдан ДАЦКО, Ярослав ЗІНЬ, Сергій КОРНІЙ**

## **ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ЦЕОЛІТІВ КАТІОНАМИ ДВОХВАЛЕНТИХ МЕТАЛІВ НА ЇХ СОРБЦІЙНІ ТА ІНГІБУВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ**

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України,  
вул. Наукова, 5, 79601 Львів, Україна  
e-mail: svitylagolovey@gmail.com*

*Досліджено адсорбційні характеристики цеолітів, попередньо-модифіковані дво-валентними металами – Ca, Mn, Zn, у середовищі кислого дощу протягом 1, 3, 20, 24, 48, 120, 144 і 168 годин. Виявлено, що найбільша кількість катіонів десорбується з цеоліту, модифікованого кальцієм. За такої взаємодії цеоліту з кислим дощем відбуваються процеси десорбції-адсорбції. Концентрація катіонів Кальцію у десорбції становить 3,5–5,0, а в адсорбції 2,0–3,0 мг/л. Концентрація десорбованих катіонів Мангану протягом 1...48 год експозиції становить ~0,13±0,02 мг/л, після 120 годин – ~0,04 мг/л. Для Цинку протягом 1 год спостерігається максимальна концентрація катіонів – 0,82 мг/л, надалі вона зменшилась у ~2 рази, і стабілізувалась після 20 годин експозиції на рівні 0,27±0,03 мг/л.*

*З'ясовано, що швидкість корозії алюмінієвого сплаву Д16Т у 0,1% розчині NaCl у разі застосування Zn-цеоліту, як інгібітора, після 30 днів експозиції зменшується у ~12 разів, а після 50 – у ~3 рази. Аналіз поверхні алюмінієвого сплаву після 30 днів витримки виявив відсутність продуктів корозії на його поверхні, а після 50 діб – їх незначне утворення. Ступінь захисту сплаву Д16Т зі збільшенням експозиції від 30 до 50 діб зменшується на ~27%.*

*Ключові слова: адсорбція, цеоліти, інгібування, модифікація, корозія.*

Цеоліти – природні або синтетичні пористі мінерали, які використовують як адсорбенти, йонообмінники, каталізатори тощо [1, 2]. Природні цеоліти, як типові катіонообмінники, беруть участь у реакціях іонного обміну [3–7]. Для активації цих реакцій потрібно послабити зв'язок катіона з кристалічною ґраткою цеоліту. Стан катіонів у цеолітному каркасі залежить від вибору умов іонного обміну і може відбуватися за різними механізмами: йонний обмін, фізична адсорбція, хемосорбція [8–11]. Якщо йонний обмін проводять в умовах повного гідролізу, то на цеолітах утворюється фаза високодисперсного оксиду відповідного металу, а якщо без гідролізу солей (pH < 5 або > 9,5), то після термообробки катіони існують у вигляді асоціатів зі слабкою обмінною взаємодією через іони Оксигену цеолітового каркасу [12, 13]. Якщо в іонному обміні можливе утворення основних солей,

їхніх полімерів або гідроксоструктур, то в цьому випадку можлива взаємодія у вигляді складного катіона, а після термообробки в складі асоціатів катіонів, зв'язаних між собою йонами Оксигену, що не належать цеолітному каркасу [14, 15]. Хімічна модифікація цеоліту полягає у його взаємодії з розчинами кислот, лугів або солей [4, 16–18]. При обробці лугом з кристалічної ґратки видаляється Силіцій, кислоти – Алюміній [19]. Такий прийом можна застосовувати для збільшення мольного співвідношення  $\text{Al/Si}$ . Часткове заміщення  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  призводить до підвищення негативного заряду, який компенсується лужними та лужноземельними катіонами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  або  $\text{Mg}^{2+}$ ) [20]. До фізичних методів належать нагрів до певних температур, обробка паровою або у плазмі тліючого розряду [21–24]. Для поліпшення сорбційних властивостей цеолітів зазвичай використовують комбіновані методи: йонний обмін (наприклад, обробка розчином луку) з подальшою термічною обробкою [25–27]. Останнім часом модифіковані цеоліти використовують у лакофарбових покриттях, як іоннообмінні протикорозійні пігменти [28, 29]. Відтак комплексні дослідження сорбційних та інгібувальних властивостей модифікованих цеолітів є актуальним науково-технічним завданням.

Мета роботи – визначити сорбційні характеристики модифікованих двовалентними металами цеолітів у кислому дощі та оцінити їх захисні властивості на поверхні алюмінієвого сплаву у корозивному середовищі.

### Методика експерименту

Досліджували синтетичний цеоліт структурного типу  $\text{Na-A}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , у вигляді гранул світло-оранжевого забарвлення циліндричної форми, діаметром 5,0–8,0 мм. Хімічний склад вихідного цеоліту  $\text{Na-A}$  за результатами рентгеноспектрального мікроаналізу, мас. %:  $\text{O}$  (54,10),  $\text{Si}$  (20,98),  $\text{Al}$  (14,06),  $\text{Na}$  (9,71),  $\text{Fe}$  (0,65),  $\text{Cu}$  (0,3),  $\text{K}$  (0,19).

Попередню модифікацію цеолітів виконували з 0,45 М розчинів нітратних солей ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) за температури  $70^\circ\text{C}$  тривалістю 90 хв. Десорбцію катіонів проводили за кімнатної температури протягом 1, 3, 20, 24, 48, 120, 144 і 168 год за вмісту модифікованих цеолітів у кислому розчині 1 г/л. Сорбційні властивості модифікованих цеолітів оцінювали методами атомно-абсорбційної спектрофотометрії на спектрофотометрі С-115 ПКРС та фотоелектроколориметрії на фотоелектричному колориметрі АР-120 шляхом визначення концентрації йонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$  після їхньої десорбції в середовищі кислого дощу ( $\text{pH} = 4,5$ ). Визначення катіонів мангану полягало в їх каталітичному окисненні персульфатом натрію до перманганат-іонів [30], цинку – за взаємодії його катіонів з сульфурсазеном [31] з подальшим вимірюванням оптичної густини розчину (528 і 490 нм, відповідно) в кюветах з товщиною поглинаючого світла шару 50 мм стосовно контрольної проби.

Швидкість корозії алюмінієвого сплаву Д16Т визначали у 0,1% розчині  $\text{NaCl}$  і 0,1% розчині  $\text{NaCl} + 2$  г/л  $\text{Zn}$ -цеоліт. За попередніми електрохімічними дослідженнями визначено, що за концентрації модифікованого катіонами цинку цеоліту 2 г/л протикорозійний ефект є найвищим. Гравіметричні випробування проводили на зразках з алюмінієвого сплаву прямокутної форми ( $20 \times 15$ ) мм, товщиною 0,25 мм та отвором діаметром 2 мм для закріплення на скляному держаку. Перед випробуванням поверхню зразків зачищали і полірували на шліфувальних кругах дрібнодисперсним абразивним папером. Зразки знежирювали ацетоном, сушили та витримували в ексикаторі протягом 2 год. Підготовані зразки зважували на

аналітичній вазі з точністю  $\pm 0,0004$  г та зберігали в ексикаторі не більше 24 год. Зважені зразки на скляному або іншому інертному тримачі поміщали в корозивне середовище на визначений час. Об'єм розчину готували з розрахунку  $15 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^2$  площі зразка. Після закінчення експозиції зразки висушували, видаляли продукти корозії, промивали в ацетоні, висушували та зважували.

Видалення продуктів корозії на алюмінієвому сплаві Д16Т виконували хімічним методом, а саме занурювали в 40% розчин нітратної кислоти на 10 хв за температури 20–21 °С. Потім механічно (білим ластиком) видаляли залишкові продукти корозії [32].

Швидкість корозії  $K_m$  (г/см<sup>2</sup>·год) визначали після експозиції зразків протягом певного часу. Обчислювали за формулою:

$$K_m = \Delta m / S \cdot \tau,$$

де  $\Delta m$  – зміна ваги зразка після експозиції в корозивному середовищі та усуненні продуктів корозії, г;  $S$  – площа зразка, см<sup>2</sup>;  $\tau$  – час його експозиції, год.

Ступінь інгібіторного захисту  $Z$  від корозії визначали за формулою:

$$Z = (K_m - K_{\text{інг}}) / K_m \cdot 100\%.$$

Тут  $K_m$  – швидкість корозії в неінгібованому середовищі, г/см<sup>2</sup>·год;  $K_{\text{інг}}$  – швидкість корозії в інгібованому середовищі, г/см<sup>2</sup>·год.

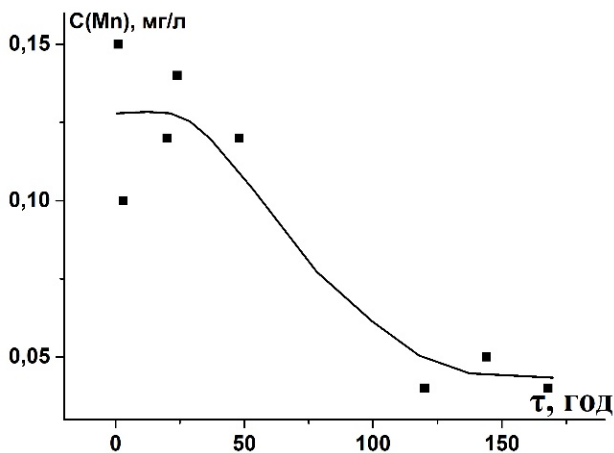
Морфологічні дослідження та енергодисперсійний аналіз цеолітів виконували на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP фірми Carl Zeiss (Німеччина) з системою мікроаналізу INCA Energy 350 Oxford Instruments (Англія).

### Результати досліджень та обговорення

Концентрація десорбованих катіонів Мангану протягом 1...48 год експозиції становить  $\sim 0,13 \pm 0,02$  мг/л, після 120 годин –  $\sim 0,04$  мг/л. Взаємодія обмінних катіонів з молекулами цеоліту визначається міцністю зв'язку катіона з кристалічною ґраткою адсорбенту: що слабший цей зв'язок, то енергійніша взаємодія. Зменшення концентрації десорбованих катіонів (рис. 1) Мангану пов'язане з перебігом процесів адсорбції. Оскільки під час десорбції катіонів на цеолітах виникає негативний заряд, то для його компенсування потрібна адсорбція катіонів Гідроксонію або металу. Зафіксовано збільшення рН і зменшення концентрації десорбованих катіонів, тому можна стверджувати, що на цеолітах відбуваються ці процеси. Подальше зменшення концентрації десорбованих катіонів може бути пов'язане з утворенням гідроксиду Мангану.

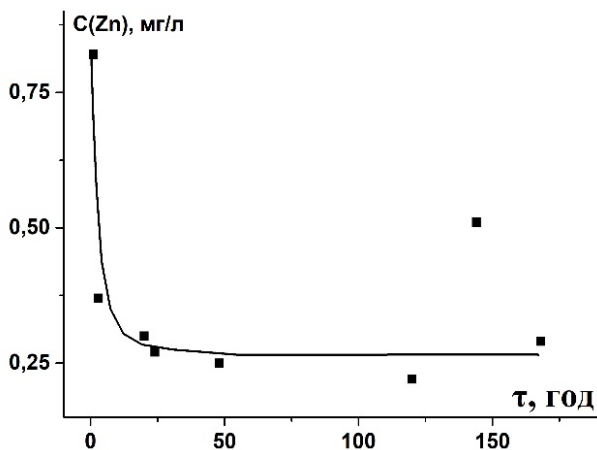
Після десорбції цеоліту, попередньо модифікованого йонами Цинку, у кислому дощі протягом 1 год, спостерігається максимальна концентрація його катіонів – 0,82 мг/л, надалі вона зменшилась у  $\sim 2$  рази, і стабілізувалась після 20 годин експозиції на рівні  $0,27 \pm 0,03$  мг/л (рис. 2). Зменшення концентрації зумовлено ростом рН десорбційного середовища і утворенням окисдно-гідроксидних сполук. У десорбції катіонів Цинку після 20 годин експозиції їхня концентрація залишається стабільною, тому такі цеоліти мають потенціал для використання як інгібіторів.

На початку експозиції концентрація десорбованих катіонів Кальцію становить 5,0 мг/л, через 3 години вона зменшується на 20% (рис. 3).



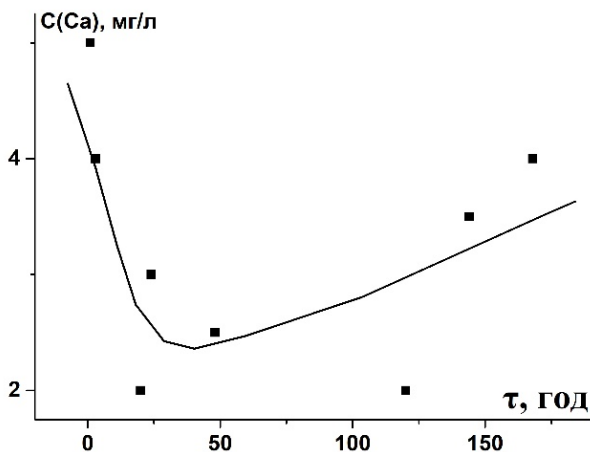
**Рис. 1.** Залежність концентрації десорбованих іонів мангану від тривалості десорбції цеоліту у середовищі кислого дощу.

**Fig. 1.** Dependence of the concentration of desorbed manganese ions on the duration of desorption of zeolite in acid rain.



**Рис. 2.** Залежність концентрації десорбованих іонів Цинку від тривалості десорбції цеоліту у середовищі кислого дощу.

**Fig. 2.** Dependence of the concentration of desorbed zinc ions on the duration of desorption of zeolite in acid rain.



**Рис. 3.** Залежність концентрації десорбованих іонів Кальцію від тривалості десорбції цеоліту у середовищі кислого дощу.

**Fig. 3.** Dependence of the concentration of desorbed calcium ions on the duration of desorption of zeolite in acid rain.

При взаємодії цеоліту, модифікованого йонами Кальцію, з кислим дощем (рН 4,5) катіони десорбують з цеоліту, на місцях, де локалізувався Кальцій, виникає негативний заряд. Для компенсації цього заряду катіони  $H^+$  абсорбуються цеолітом, внаслідок чого рН середовища зростає, і починає утворюватись катіон  $CaOH^+$  з подальшим перетворенням у гідроксид кальцію. Тому на кривій рис. 3 концентрація катіонів Кальцію зменшується (20–120 год). Зі збільшенням рН розчинність кальцій гідроксиду починає зменшуватись, і десорбція зростає. Відтак у взаємодії цеоліту, модифікованого катіонами Кальцію, з кислим дощем відбуваються процеси десорбції-адсорбції. Концентрація катіонів Кальцію у разі десорбції становить 3,5–5,0, а у разі адсорбції 2,0–3,0 мг/л.

Оскільки за фотометричними результатами десорбційні характеристики найоптимальніші у цеолітів, модифікованих катіонами цинку, то проводили корозійні дослідження алюмінієвого сплаву Д16Т у 0,1% розчині NaCl з інгібітором корозії гравіметричним методом (табл.). Як інгібітор корозії використовували цеоліт модифікований цинком. Швидкість корозії внаслідок використання Zn-цеоліту після 30 днів експозиції зменшується у ~12 разів, що свідчить про ефективність обраного інгібітора.

Аналіз поверхні алюмінієвого сплаву після 30 днів експозиції в інгібованому 2 г/л Zn-цеолітом розчині не виявив видимих ознак корозії, зразки зберігали світло-сірий колір з характерним металевим блиском, на відміну від контрольного зразка, поверхня якого містила продукти корозії, тобто була уражена нерівномірною корозією (рис. 4).

Зі збільшенням тривалості експозиції до 50 днів швидкість корозії алюмінієвого сплаву Д16Т у 0,1% розчині NaCl сповільнюється, що очевидно пов'язано з певними дифузійними обмеженнями, через екранування поверхні продуктами корозії. У випадку експозиції у суспензії Zn-цеоліту швидкість корозії сплаву Д16Т зменшу-

ється у  $\sim 3$  рази, що очевидно пов'язано з повільним нагромадженням продуктів корозії на поверхні (рис. 5).

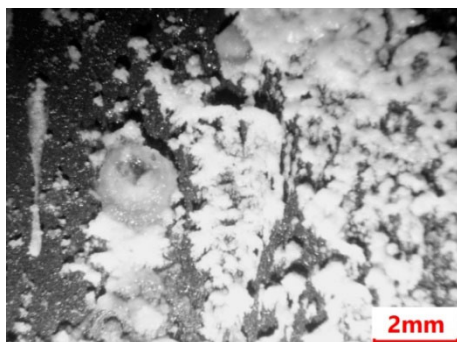
Таблиця

Швидкість корозії ( $K_m$ , г/см<sup>2</sup>·год) і ступінь захисту ( $Z$ , %) алюмінієвого сплаву Д16Т у 0,1% розчині NaCl

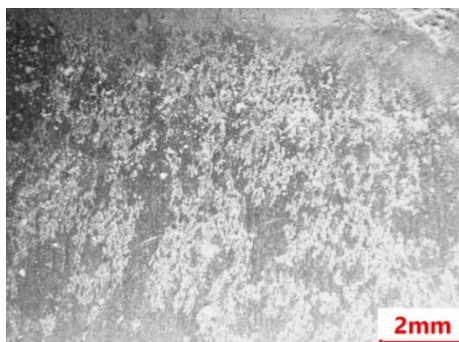
Table

Corrosion rate ( $K_m$ , g / cm<sup>2</sup>·h) and the degree of protection ( $Z$ , %) of aluminum alloy D16T in 0,1% NaCl solution

Середовище	$K_m$	$Z$	$K_m$	$Z$
	Тривалість експозиції			
	30 днів		50 днів	
0,1% розчині NaCl	$3,63 \cdot 10^{-6}$	—	$2,88 \cdot 10^{-6}$	—
0,1% розчині NaCl + 2г/л Zn-цеоліт	$2,97 \cdot 10^{-7}$	991,8	$1,02 \cdot 10^{-6}$	664,6



*a*



*б*

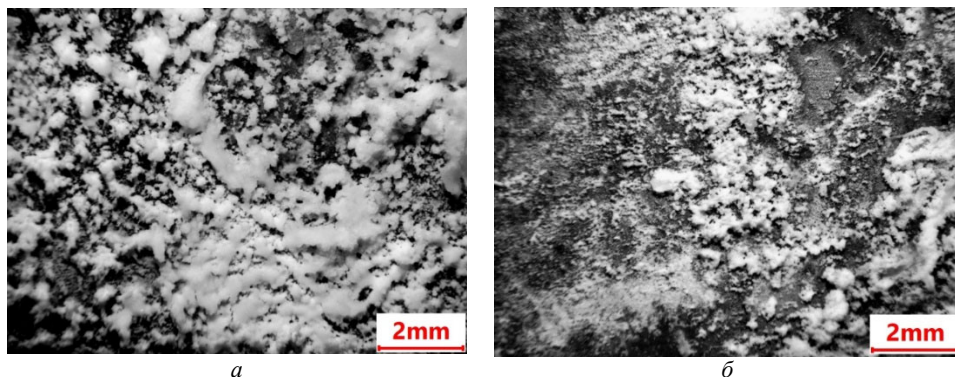
**Рис. 4.** Зображення поверхні алюмінієвого сплаву після 30 днів експозиції у 0,1% розчині NaCl: *a* – неінгібованому ; *б* – інгібованому 2 г/л Zn-цеолітом.

**Fig. 4.** Image of surface of aluminum alloy after 30 days of exposure in 0.1% NaCl solution: *a* – uninhibited; *b* – inhibited by 2 g/l Zn-zeolite.

## Висновки

За результатами фотоелектроколориметрії й атомно-адсорбційної спектроскопії у середовищі кислого дощу цеоліти, модифіковані Цинком, стабільно десорбують  $\sim 0,27 \pm 0,03$  мг/л катіонів Цинку. Цеоліти, модифіковані Манганом, десорбують  $\sim 0,04$  мг/л Мангану, тому їх інгібітувальні властивості будуть невеликі. Кальцій десорбується з модифікованих цеолітів стрибкоподібно за рахунок зміни рН середовища та зменшення розчинності кальцій гідроксиду. Оскільки, під час взаємодії цеоліту, модифікованого катіонами Кальцію з кислим дощем активно проходять процеси десорбції-адсорбції, то прогнозувати інгібувальні характеристики цеолітів з такими катіонами буде складно. Протикорозійні властивості алюмінієвого сплаву Д16Т у 0,1% розчині NaCl у разі застосування цеоліту, модифікованого катіонами Цинку, зростають у  $\sim 12$  (протягом 30 днів експозиції) і

в  $\sim 3$  рази (протягом 50 днів експозиції). Ступінь захисту становить 91,8 і 64,6% протягом 30 і 50 днів, відповідно. Таким чином цеоліт, модифікований катіонами Цинку, може бути перспективним протикорозійним пігментом для захисту алюмінієвого сплаву у корозивних середовищах.



**Рис. 5.** Зображення поверхні алюмінієвого сплаву після 50 днів експозиції у 0,1% розчині NaCl: *а* – неінгібованому ; *б* – інгібованому 2 г/л Zn-цеолітом.

**Fig. 5.** Image of surface of aluminum alloy after 50 days of exposure in 0.1% NaCl solution: *a* – uninhibited; *b* – inhibited by 2 g/l Zn-zeolite.

Робота виконана в рамках проекту № 2020.02/0063 «Синтез та властивості нових комплексних протикорозійних пігментів для лакофарбових покриттів на основі алюмосилікатних наноконтейнерів» Національного фонду досліджень України.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Pavlenko Yu.V. Zeolites – minerals of the XXI century. Energy. 2006. Vol. 11. P. 60–64. (in Russian).
2. Ahmed N.M., Emira H.S., Selim M.M. Anticorrosive performance of ion-exchange zeolites in alkyd-based paints. Pigm. Resin. Technol. 2011. Vol. 40(2). P. 91–99. (<https://doi.org/10.1108/03699421111113747>).
3. Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite. Catalysis Today. 2016. Vol. 135(1). P. 50–58. (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>).
4. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and waste water treatment. Chem. Eng. J. 2010. Vol. 156. P. 11–24. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>).
5. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filozova L.D. Natural zeolites. – Moscow: Chemistry, 1985. 396 p. (in Russian).
6. Ates A., Hardacre C. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and team treatments. J. Colloid Interf. Sci. 2012. Vol. 372. P. 130–140. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.017>).
7. Khataee A., Bozorg S., Khorram S. Conversion of natural clinoptilolite microparticles to nanorods by glowdis charge plasma: anovelte-impregnated nanocatalysts for the

- heterogeneous fenton process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52. P. 18225–18233. (<https://doi.org/10.1021/ie403283n>).
8. *Smith J.W.* Structure and chemistry of zeolites. *Cheolite chemistry and zeolite catalysis*. – Moscow: Mir, 1980. 506 p. (in Russian).
  9. *Colella C., Mumpton F.A.* Natural Zeolites for the therd Millenium. – Napoli: De Frede, 2000. 481 p.
  10. *Doula M., Ioannou A.* The effect of electrolyte anion on Cu adsorption desorption by clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 58(2). P. 115–130. ([https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00610-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00610-8)).
  11. *Anufrienko V.F., Maksimov N.G., Shinkarenko V.G., Davydov A.A., Lokhov Y.A., Bobrov N.N., Ione K.G.* Investigation of the state of transition metal cations in zeolites by spectroscopy methods. Application of zeolites in catalysis. 1977. P. 113–154. (in Russian).
  12. *Maksimov N.G., Ione K.G., Anufrienko V.F., Kuznetsov P.N., Bobrov N.N.* Influence of ion exchange conditions on the state and catalytic properties copper in zeolites. *Dokl. Acad. Nauk Ukr. SSR*. 1974. Vol. 217. P. 135–138. (in Russian).
  13. *Slinkin A.A.* Isolated  $\text{Cu}^{2+}$  in zeolite channels: connection of the local structure of the center with its catalytic activity in ethane oxidation. *Kinet. Catal.* 1992. Vol. 33(3). P. 618–623. (in Russian).
  14. *Rakietskaya T., Raskola L., Kiose T., Zacharia O., Kitaiskaya V.* Adsorption of 3d metal ions by natural and acid-modified clinoptilolite. *Odessa National University Herald*. 2010. Vol. 15(3). P. 85–91. (in Russian).
  15. *Barthomeuf D.* Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* 1996. Vol. 38. P. 521–612. (<https://doi.org/10.1080/01614949608006465>).
  16. *Boevski I., Genov K., Boevska N., Milenova K., Batakliiev T., Georgiev V., Nikolov P., Sarker D.K.* Low temperature ozone decomposition on  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ -exchanged clinoptilolite. *Proc. Bulgarian Acad. Sci.* 2011. Vol. 64(1). P. 33–38.
  17. *Velasco-Maldonado P.S., Hernández-Montoya V., Montes-Morán M., Vázquez A., Pérez-Cruz M.* Surface modification of a natural zeolite by treatment with cold oxygen plasma: Characterization and application in water treatment. *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 434. P. 1193–1199. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.023>).
  18. *Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Chularuengaksorn P.* Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution. *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 2469–2476. (<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.013>).
  19. *Verboekend D., Keller T., Milinaet M.* Hierarchy Brings Function: mesoporous clinoptilolite and 1 zeolite catalysts synthesized by tandem acid-base treatments. *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 1947–1959. (<https://doi.org/10.1021/cm4006103>).
  20. *Chico B., Simancas J., Vega J.M., Granizo N., Diaz I., De La Fuente D., Morcillo M.* Anticorrosive behaviour of alkyd paints formulated with ion-exchange pigments. *Prog. Org. Coat.* 2008. Vol. 61. P. 283–290. (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.07.033>).
  21. *Dikiy N.P., Medvedeva E.P., Fedorets I.D., Hlapova N.P., Lutsay N.S., Lyashko Y., Medvedev D.V., Gavrik A.P.* Termomodification of nanopowder of natural clinoptilolite. *J. Kharkiv Nat. Univ., Phys. Ser.* 2009. Vol. 880. P.84–90. (in Russian).
  22. *Azzolina-Jury F., Bento D., Henriques C., Thibault-Starzyk F.* Chemical engineering aspects of plasma-assisted  $\text{CO}_2$  hydrogenation over nickel zeolites under partial vacuum. *J  $\text{CO}_2$  Util.* 2017. Vol. 22. P. 97–109. (<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.09.017>).
  23. *Valtchev V., Majano G., Mintova S., Pérez-Ramírez J.* Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification. *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 263–290. (<http://doi.org/10.1039/C2CS35196J>).



24. *Rakyt'skaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A.* Modified manganese (II) chloride natural clinoptilolite in the ozone decomposition reaction. *Chem. Phys. Surf. Techn.* 2013. Vol. 4(3). P. 297–304. (in Russian).
25. *Yunier G., Rodriguez-Iznaga I., Menorval L., Llewellyn Ph., Maurin G., Lewis D., Russell B., Autie M., Ruiz-Salvador A.R.* Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010. Vol. 135. P. 187–196. (<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.008>).
26. *Sene R.A., Sharifnia S., Moradi G.R.* On the impact evaluation of various chemical treatments of support on the photocatalytic properties and hydrogen evolution of sonochemically synthesized TiO<sub>2</sub> Clinoptilolite. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. Vol. 43(2). P. 695–707. (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.099>).
27. *Verboekend D., Keller T. C., Milina M., Hauert R., Perez-Ramirez J.* Hierarchy Brings Function: Mesoporous Clinoptilolite and L Zeolite Catalysts Synthesized by Tandem Acid-Base Treatments. *Chemistry of Materials.* 2013. Vol. 25. P. 1947–1959. (<https://doi.org/10.1021/cm4006103>).
28. *Korniy S., Zin I., Danyliak M.-O., Khlopyk O., Protsenko V., Biliy L., Golovchuk M., Zin Ya.* Protective properties of mechanochemically obtained zeolite/phosphate anti-corrosion pigments for paints and varnishes. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.* 2021. Vol. 3. P. 107–112 (in Ukrainian). (<http://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-136-3-107-112>).
29. *Korniy S., Zin I., Khlopyk O., Golovchuk M., Danyliak M.-O., Halaichak S.* Modification of synthetic zeolite by metal cations to increase its anti-corrosion efficiency. *Physicochem. Mech. Mater.* 2021. Vol. 57(1). P. 103–110. (in Ukrainian).
30. GOST 4974-2014 Drinking water. Determination of manganese content by photometric methods (with amendments). (in Russian).
31. PND F 14.1: 2.195-2003 Quantitative chemical analysis of waters. The procedure for measuring the mass concentration of zinc ions in water and sewage by photometric method with sulfarsazen - NORMASC - system of standards. (in Russian).
32. *Pavlovskaya T.G., Cheap E.A., Zaitsev S.N., Kozlov I.A., Volkov I.A., Zakharov K.E.* Corrosion resistance of aluminum alloys under conditions that simulate the factors of space flight. *Proc. VIAM.* 2016. Vol. 3(39). P. 85–93. (in Russian). (<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-3-11-11>).

## SUMMARY

***Svitlana HALAICHAK, Mariia-Olena DANYLIAK, Ivan ZIN, Olga KHLOPYK, Myroslav HOLOVCHUK, Bohdan DATSKO, Yaroslav ZIN, Sergiy KORNIY***

### INFLUENCE OF MODIFICATION OF ZEOLITE BY CATIONS OF DIVALENT METALS ON SORPTION AND CORROSION PROPERTIES

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine  
5 Naukova str., Lviv 79601, Ukraine  
e-mail: svityliagolovey@gmail.com*

The adsorption characteristics of zeolites, structural type Na-A, pre-modified with divalent metals – Ca, Mn, Zn, in acid rain for 1, 3, 20, 24, 48, 120, 144 and 168 hours were studied. It was found that the largest number of cations is desorbed from zeolite modified with calcium. When the zeolite modified with calcium ions interacts with acid rain (pH 4.5), the cations were desorbed from the zeolite, and negative charge occurred at the places where calcium was localized. To compensate for this charge, H<sup>+</sup> cations were absorbed by the zeolite, as a result of which the pH of the medium increased, and the CaOH<sup>+</sup> cation began to form, with subsequent conversion to calcium hydroxide. When the zeolite interacts with acid rain, successive desorption-adsorption processes took place. The concentration of calcium cations in desorption was 3.5–5.0, and in

adsorption was 2.0–3.0 mg/l. The concentration of desorbed manganese cations during was 1...48 h of exposure is  $\sim 0.13 \pm 0.02$  mg/l, after 120 hours –  $\sim 0.04$  mg/l. For Zinc, the maximum concentration of cations was observed for 1 h – 0.82 mg/l, then it decreased by  $\sim 2$  times, and stabilized after 20 hours of exposure at the level of  $0.27 \pm 0.03$  mg/l. In the desorption of Zinc cations after 20 hours of exposure, its concentration remained stable, so such zeolites can be use as inhibitors.

It was found that the corrosion rate of D16T aluminum alloy in 0.1% NaCl solution in the case of Zn-zeolite inhibitor after 30 days of exposure was reduced by  $\sim 12$  times, and after 50 – by  $\sim 3$  times. Analysis of the surface of the aluminum alloy after 30 days of exposure revealed the absence of corrosion products on its surface, and after 50 days – they began to form. The degree of protection of the D16T alloy decreased by  $\sim 27\%$  with increasing exposure from 30 to 50 days. As the duration of exposure increased to 50 days, the corrosion rate of the D16T aluminum alloy in 0.1% NaCl solution slows down, which was obviously due to certain diffusion limitations due to the shielding of the surface by corrosion products. In the case of exposure to suspension of Zn-zeolite, the corrosion rate of the alloy D16T was reduced by  $\sim 3$  times, which was obviously due to the slow accumulation of corrosion products on the surface. The degree of protection was 91.8 and 64.6% for 30 and 50 days, respectively. According to the analysis of the obtained results, it is recommended to use zeolites modified with Zinc cations.

*Keywords:* adsorption, zeolites, inhibition, modification, corrosion.

Стаття надійшла: 05.08.2021.  
Після доопрацювання: 10.08.2021.  
Прийнята до друку: 30.09.2021.