

Исследование свойств новых композитных материалов на основе донных отложений и углеродных сорбентов

**Ставицкая С.С., Сыч Н.В., Викарчук В.М.,
Цыба Н.Н., Петренко Т.П.**

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Исследованы структурно-сорбционные свойства экспериментальных образцов новых углеродно-минеральных сорбентов. Изучена их сорбционная активность по отношению к веществам-маркерам (метиленовому голубому, йоду, азоту). По полученным изотермам адсорбции азота рассчитаны величины фрактальных размерностей и энергий активации на исходных и комбинированных сорбентах.

Ключевые слова: углеродно-минеральные сорбенты, структурно-сорбционные свойства, донные осадки.

Досліджено структурно-сорбційні властивості експериментальних зразків нових вуглецево-мінеральних сорбентів. Вивчено їх сорбційну активність по відношенню до речовин-маркерів (метиленовому блакитному, йоду, азоту). За отриманими ізотермами адсорбції азоту розраховано величини фрактальних розмірностей та енергій активації адсорбції на вихідних та комбінованих сорбентах.

Ключові слова: вуглецево-мінеральні сорбенти, структурно-сорбційні властивості, донні осади.

Для успешного решения широкого круга сорбционных задач необходимы новые селективные адсорбционные материалы с полифункциональными ионообменными центрами, полученные из разных по своей природе адсорбентов (механических композиций в строго обусловленных пропорциях, принципиально разных по своей природе адсорбентов, например, окисленного угля [1, 2], который является слабокислотным катионитом с комплексообразующей функцией [3], и природных глинистых минералов, обладающих свойствами избирательных неорганических катионитов [4]).

Основная цель данного исследования состояла в разработке новых сорбционных материалов на основе дешевого и доступного природного сырья — минеральных донных осадков (ДО) Черного моря — и специально модифицированных углей различного происхождения.

Как свидетельствует мировая практика последних лет, рынок сорбентов, имеющих в качестве базовой основы природные и биологические комплексы, постоянно расширяется за счет донных отложений [5, 6]. Поэтому использование отечественного сырья для получения таких материалов является актуальным, перспективным, экологически заманчивым, поскольку возможно создание новых, конкурентоспособных и эффективных композиций на основе дешевого и доступного природного сырья.

В данной работе проведено изучение структурных, фрактальных характеристик и сорбци-

онных свойств исходных компонентов и полученных из них комбинированных материалов с варьированием состава и соотношения составляющих с целью регулирования конечных свойств синтезированных новых гибридных материалов.

В работе [7] был сделан вывод о возможности комбинированного использования донных осадков в смеси с углями из природного сырья (КАУ). Первые поисковые опыты показали целесообразность и необходимость создания подобных композиционных сорбентов (КС) [7]. Для оценки поглотительной способности, например, активных углей важное значение имеет изучение сорбции веществ-маркеров с относительно небольшой молекулярной массой ($M \sim 1000$). В настоящее время известно много методов испытания активных углей (АУ). В зависимости от области практического применения АУ их адсорбционную способность испытывают в отношении различных веществ: красителей (метиленового голубого [8]), йода, ароматических (фенол, бензойная кислота) и алифатических (жирные кислоты [9]) соединений и др.

В качестве таковых веществ в работе использовались водный раствор метиленового голубого (МГ) и йода. Сорбцию МГ ($M = 320$ а.е.) проводили по [10], периодически взбалтывая навеску (обычно $m = 0,25$ г) высушенного при 100°C образца сорбента в течение 4 ч с растворами МГ (объем раствора $V =$

25 мл, исходная концентрация МГ $C_0 = 1,5$ г/л). Концентрацию МГ определяли фотокалориметрически в видимой части спектра (при 610 нм) на фотокалориметре КФК-3.

При определении сорбции иода по [11] сорбент взбалтывали с раствором иода концентрацией 0,1 мг/моль ($m = 0,25$ г, $V = 25$ мл) в течение 4 ч. Равновесную концентрацию иода определяли титрованием стандартным раствором тиосульфата иода с использованием крахмала в качестве индикатора [12].

В данном исследовании в качестве одного из компонентов КС была использована окисленная модификация угля из дробленой фруктовой косточки КАУ — катионообменника [3], содержащая в определенных количествах жизненно важные катионы K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} . В [7] подробно описаны методы приготовления ионных форм угля КАУ.

Помимо угля КАУ, впервые были исследованы углеродные сорбенты из дробленого кокосового ореха марки Chemviron (Ch) (Бельгия), активированные ($Ch_{акт}$) и специально обработанные в жидкой фазе 25 %-й HNO_3 окисленные модификации ($Ch_{ок}$) [3]. Для заведомого улучшения (регулируемого) поглотительной способности исследуемых композиционных материалов было осуществлено дополнительное

активирование угля Chemviron по специально разработанной методике ($Ch_{ме}$).

На основе полученных четырех модифицированных разными способами углей (табл.1) различного происхождения и химической природы поверхности были получены 12 гибридных (КС-1–КС-12) углеродно-минеральных материалов (под общим названием Карбодон [13, 14]), массовое соотношение углеродного и минерального компонентов в которых составляло 1 : 25, 1 : 50 и 1 : 100 — соответственно 4; 2 и 1 % угля (табл.2). Для их получения уголь тщательно перемешивали с ДО в выбранном соотношении и измельчали в диспергаторе, просеивали на сите с размером отверстий 0,1 мм.

В [3, 13, 14] изучались КС с разным содержанием одного и того же угля КАУ_м (соотношение уголь : ДО было от 1 : 1 до 1 : 500). В данной работе были выбраны КС с низким содержанием угля (≤ 4 %). Кроме того, расширился спектр используемых в КС углей: различного происхождения, разной химической природы поверхности и с отличающимися показателями пористой структуры ($Ch_{акт}$ и $Ch_{ме}$).

Поскольку характеристика пористой структуры дает возможность прогнозировать эффективность сорбента в реальных условиях, для решения задач конкретной сорбционной технологии были изучены общепринятыми методами

Таблица 1. Структурно-сорбционные свойства исходных компонентов

Исходный сорбент	Влажность, %	A_{NaOH} , ммоль/г	A_{HCl} , ммоль/г	A_{Mg} , мг/г	A_{I_2} , %	$W_{с\text{м}^3}$, г	$V_{ми}$, см ³ /г	$V_{ме}$, см ³ /г	$S_{ми}$, м ² /г	$S_{БЭТ}$, м ² /г	A_{N_2} , см ³ /г	r , нм
$Ch_{акт}$	10,6	0,0	0,4	—	—	0,45	0,469	0,07	1150	1190	340	0,9
$Ch_{ок}$	—	1,8	0,4	—	—	0,35	0,452	0,07	1110	1170	340	0,9
$Ch_{ак.ме}$	—	—	—	315	88	1,00	0,396	1,33	960*	1270	1075	2,7
КАУ _м	14,9	—	—	244	60	0,40	0,293	0,28	580	710	380	1,3
ДО	52,7	0,0	3,6	126	3,8	0,08	0,001	0,09	1,0	30	56	0,6

Примечание. КАУ_м — КАУ в К-, Mg-, Zn-, Cu-форме; * $S_{ме} = 314$ м²/г.

Таблица 2. Структурно-сорбционные свойства КС

Композит	Состав	Содержание углерода, %	A_{Mg} , мг/г	A_{I_2} , %	V_s , см ³ /г	$V_{ми}$, см ³ /г	$S_{ми}$, м ² /г	$S_{БЭТ}$, м ² /г	A_{N_2} , см ³ /г	r , нм
КС-1	КАУ _м + ДО	4	—	—	0,08	0,018	30	70	48	1,9
КС-2		2	132	5,1	0,08	0,006	30	40	48	3,9
КС-3		1	131	5,1	0,07	0,004	8	40	44	3,4
КС-4	$Ch_{акт}$ + ДО	4	131	6,4	0,09	0,028	26	90	66	2,2
КС-5		2	119	5,1	0,08	0,013	33	60	56	2,4
КС-6		1	112	5,1	0,07	0,007	20	40	46	4,0
КС-7	$Ch_{ок}$ + ДО	4	125	14,0	0,09	0,032	80	100	56	1,5
КС-8		2	117	7,6	0,08	0,014	30	60	48	2,3
КС-9		1	112	5,1	0,07	0,004	10	40	44	4,1
КС-10	$Ch_{ме}$ + ДО	4	162	14,0	0,14	0,024	60	100	76	2,3
КС-11		2	139	10,2	0,11	0,014	55	70	50	2,3
КС-12		1	136	5,1	0,10	0,007	16	50	52	3,3

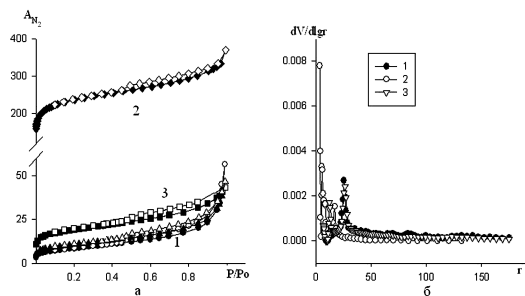


Рис.1. Изотермы адсорбции азота (A_{N_2} , cm^3/g) при относительном давлении P/P_0 (а) и распределение пор $dV/dlg r$ по радиусам (r , нм) (б) на сорбентах: 1 – ДО; 2 – КАУ_М; 3 – КС-3 (1 % С); 4 – КС-1 (4 % С).

[15] структурно-сорбционные характеристики исходных компонентов (КАУ, Chemviron, ДО) и готового композиционного материала Карбодон на их основе.

На высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 2200E получали изотермы низкотемпературной (77 К) сорбции и десорбции азота на исследуемых сорбентах (рис.1,а). Удельную поверхность рассчитывали при помощи уравнения БЭТ; t-метод использовали для оценки объема микро- ($V_{ми}$) и мезопор ($V_{ме}$), а также их поверхности ($S_{ми}$ и $S_{ме}$). Распределение пор по радиусам рассчитывали при помощи метода функциональной теории плотности (DFT) (рис.1,б).

АУ характеризуются развитой полидисперсной структурой [3]. Специальными синтезами могут быть получены образцы с узким распределением пор по радиусам. Наиболее мелкие поры адсорбентов, микропоры, соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. В результате наложения полей дисперсионных сил противоположных стенок микропор энергии адсорбции в микропорах значительно повышены. Специфической особенностью, обязанной дисперсионным силам физической адсорбции газов и паров в микропорах углеродных сорбентов, является тесная связь адсорбции со структурными параметрами микропор. По результатам адсорбции азота на исследуемых образцах (табл.1, 2) в работе были найдены величины энергий активации адсорбции этого газа (табл.3).

По сорбции паров бензола эксикаторным методом [15] определяли общий объем сорбционных пор V_s (см. табл.1, 2), а также для некоторых исходных образцов находили их влажность, а по сорбции NaOH и HCl (по 0,1 мг/моль) характеризовали химическую при-

роду поверхности [3] компонентов изученных композитов (см. табл.1).

Углеродные и глинистые частички могут иметь разную степень гетерогенности и шероховатости, что усложняет описание их поверхности только на основании измерения удельной поверхности. Рассмотрение поверхности частиц с точки зрения фрактальной геометрии [16, 17] дает возможность характеризовать гетерогенность (неупорядоченность) одной величиной – поверхностной фрактальной размерностью D , которая принимает значения между $D = 2$ (для гладких поверхностей) и $D = 3$ (для поверхностей настолько неровных, что они занимают весь доступный объем). Фрактальный показатель D может использоваться для определения меры неровности реальных поверхностей.

В [18] рассмотрены физико-химические и реологические свойства водных дисперсий смектитов, исходя из представлений фрактальной геометрии и механизмов физико-химических процессов в этих системах. Это описание более полное по сравнению с тем, где используются только реологические данные. В [19, 20] подтверждено, что агрегаты, образованные в процессе коагуляции при формировании донных морских осадков, имеют фрактальную структуру, размерность которой связана с особенностями межчастичного взаимодействия в природных системах.

Поскольку в литературе мало внимания уделяется свойствам поверхности ДО с точки зрения фрактальной геометрии, в [14] нами была сделана первая попытка установить величины поверхностной фрактальной размерности D глубоководного пелоида (ДО), угля КАУ, его ионных форм и полученных на их основе композитов.

В данной работе для расчета величин D использовали изотермы адсорбции азота на исследуемых образцах. Фрактальность поверхности

Таблица 3. Физико-химические свойства сорбентов с различным содержанием УС в них

Образец	Количество УС в КС	A_{N_2} на УС, cm^3/g	A_{N_2} на КС, cm^3/g	$E_{акт}$, кДж/моль	Фрактальная размерность D
ДО	0	56	–	11	2,09
КАУ _М	100 %	380	–	23	2,54
Ch _{ме}	100 %	1100	–	19	2,42
КС-3	КАУ _М (1 % С)	380	44	13	2,60
КС-1	КАУ _М (4 % С)	380	48	11	2,56
КС-4	Ch _{ак} (4 % С)	330	66	14	2,70
КС-7	Ch _{ок} (4 % С)	330	48	14	2,74
КС-10	Ch _{ме} (4 % С)	1100	70	13	2,68

Примечание. УС – углеродная составляющая; $E_{акт}$ – энергия активации адсорбции азота на КС.

определяли, исходя из теории полимолекулярной адсорбции с использованием метода Frenkel-Hasley-Hill (FHH) по уравнению [17]:

$$a/a_m \sim [R T \ln (P_0/P)]^S, \quad (1)$$

где a , a_m — адсорбция при данном давлении и при заполнении монослоя, $\text{см}^3/\text{г}$; R — универсальная газовая константа; T — температура адсорбции; P , P_0 — относительное давление и давление насыщения, мм рт. ст.; S — показатель, связанный со значениями фрактальной размерности.

В отличие от обычных геометрических фигур в составе дисперсий и тел (точки, линии, квадрат, куб), имеющих целочисленную размерность (0, 1, 2 и 3 соответственно), фрактальные структуры имеют дробную размерность [18].

Из приведенных в табл.1, 2 и на рис.1, 2 данных видно, что выбранный для исследования образец ДО является микропористым с малым радиусом пор $r \approx 0,9$ нм, общим объемом микропор $V_{\text{ми}} = 0,08 \text{ см}^3/\text{г}$ и низкой величиной поверхности $S_{\text{БЭТ}} \approx 30 \text{ м}^2/\text{г}$.

За счет наличия в композитах угля структурные показатели приготовленных КС улучшались по сравнению с ДО. Так, увеличился объем микропор от 0,001 до 0,0319 $\text{см}^3/\text{г}$ (в 7–30 раз), их общая поверхность от 1,18 до 78 $\text{м}^2/\text{г}$ и размеры радиусов пор (наряду с образцами, имеющими $r \approx 0,6$ –1,9 нм, были получены сорбенты с $r \approx 2,0$ –4,0 нм).

На композите с одним и тем же углем с увеличением его содержания в КС возрастала удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ (рис.3) от 40 до 100 $\text{м}^2/\text{г}$ (см. табл.2). Исходная поверхность углеродного сорбента была намного большей (см. табл.1) — 700–1270 $\text{м}^2/\text{г}$. Такая же картина наблюдалась и для общего объема пор V_s : для чистого ДО и многих КС она составляла около 0,08 $\text{см}^3/\text{г}$, для КС с мезопористым углем V_s возросла до 0,14 $\text{см}^3/\text{г}$.

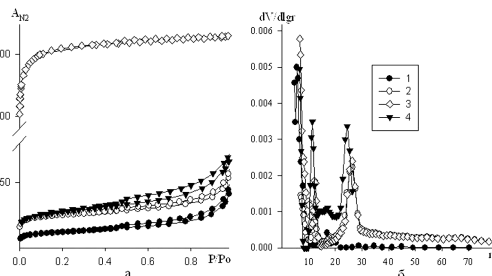


Рис.2. Изотермы адсорбции азота (A_{N_2} , $\text{см}^3/\text{г}$) (а) и распределения пор $dV/d\lg r$ по радиусам (r , нм) (б) на сорбентах: 1 — $Ch_{\text{акт}}$; 2 — КС-6 (1 % $Ch_{\text{акт}}$); 3 — КС-4 (4 % $Ch_{\text{акт}}$); 4 — КС-10 (4 % $Ch_{\text{ме}}$).

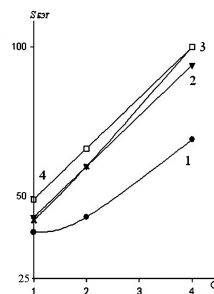


Рис.3. Зависимость удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) КС от количества УС в них (C , %): 1 — $КАУ_{\text{м}}$; 2 — $Ch_{\text{акт}}$; 3 — $Ch_{\text{ок}}$; 4 — $Ch_{\text{ме}}$.

Специальная обработка угля $Ch_{\text{акт}}$ привела к увеличению его $S_{\text{БЭТ}}$ с 1193 до 1271 $\text{м}^2/\text{г}$ за счет образования мезопор с поверхностью их $S_{\text{ме}} = 314 \text{ м}^2/\text{г}$ наряду с наличием в таком угле и микропор с $S_{\text{ми}} = 57 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом увеличилась и сорбционная способность полученного образца. Так, адсорбция МГ $A_{\text{МГ}}$ изменилась при дополнительной обработке со 130 до 315 $\text{мг}/\text{г}$, возросла и адсорбция иода A_{I_2} с 74 до 88 % (см. табл.1).

На рис.4 приведены зависимости A_{N_2} от P/P_0 для угля $Ch_{\text{ак}}$ (кривая 1) и полученного из него мезопористого сорбента (кривая 2), а также распределение пор по радиусам для указанных выше образцов. Из полученных данных видно, что специальная обработка привела к значительному улучшению структурно-сорбционных показателей такого угля.

Изменилась адсорбционная способность синтезированных КС по отношению к МГ и I_2 в зависимости от количества угля в КС (рис.5): с увеличением содержания угля в них от 1 до 4 % она заметно возрастала как для МГ, так и для иода (см. табл.2). Причем КС на основе мезопористого угля с лучшими показателями V_s и $S_{\text{БЭТ}}$ проявляли лучшую сорбционную активность по отношению к МГ и I_2 по сравнению с остальными исследуемыми углями.

Не всегда наблюдалась взаимосвязь между, например, удельной поверхностью углеродной составляющей и величинами адсорбции МГ и I_2 на КС, полученными на основе данного угля. Так, уголь $КАУ_{\text{м}}$ с меньшей $S_{\text{БЭТ}} = 707 \text{ м}^2/\text{г}$ и тем более ДО с $S_{\text{БЭТ}} = 30 \text{ м}^2/\text{г}$ проявляли значительную сорбционную активность, например, к МГ (244 и 126 $\text{мг}/\text{г}$ соответственно), а уголь из кокосового ореха $Ch_{\text{акт}}$ с $S_{\text{БЭТ}} = 1193 \text{ м}^2/\text{г}$ сорбировал только 130 $\text{мг}/\text{г}$ МГ (см. табл.1, 2). В случае с иодом угли с лучшими величинами адсорбции иода ($КАУ$ — 60 %, $Ch_{\text{акт}}$ — 74 %) в составе КС уступали по этому показателю композиту на основе $Ch_{\text{ок}}$, имеющему $A_{I_2} = 47$ % (рис.5), хотя по $S_{\text{БЭТ}}$ $Ch_{\text{акт}}$ и $Ch_{\text{ок}}$ были близки (1193 и 1172 $\text{м}^2/\text{г}$).

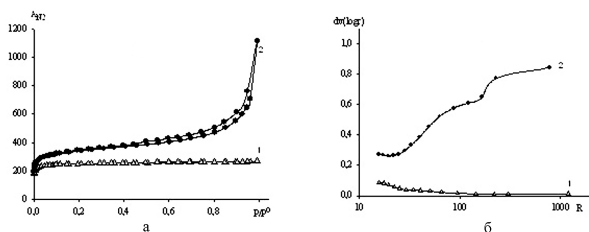


Рис.4. Изотермы адсорбции азота (A_{N_2} , $\text{см}^3/\text{г}$) (а) и распределение пор $dV/d\lg r$ по радиусам (r , нм) (б) на активированном угле $\text{Ch}_{\text{акт}}$ и на дополнительно активированном образце $\text{Ch}_{\text{ме}}$: 1 – $\text{Ch}_{\text{акт}}$; 2 – $\text{Ch}_{\text{ме}}$.

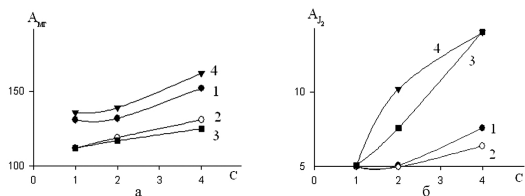


Рис.5. Зависимость сорбции метиленового голубого ($A_{\text{МБ}}$) (а) и иода (A_{I_2}) (б) на КС от содержания угля в них (C , %): 1 – $\text{Ch}_{\text{ок}}$; 2 – $\text{Ch}_{\text{акт}}$; 3 – $\text{Ch}_{\text{ме}}$; 4 – $\text{КАУ}_{\text{м}}$.

Используя имеющуюся программу расчетов, по результатам низкотемпературной адсорбции азота, нашли величины энергий активации ($E_{\text{акт}}$) адсорбции этого газа (табл.3), что дало возможность дифференцировать их по адсорбционной способности в зависимости от пористой структуры сорбентов, их состава, химической природы поверхности составляющих. Как видно из результатов расчета, приведенных в табл.3, существенно отличающиеся энергии активации адсорбции азота являются основной причиной кардинального различия адсорбции на микропористых сорбентах (КС-1, КС-4, КС-7, КС-10) и на менее пористом КС-3, где объем микропор составлял всего $0,004 \text{ см}^3/\text{г}$ по сравнению с перечисленными выше КС, для которых $V_{\text{ми}}$ составлял $0,02\text{--}0,03 \text{ см}^3/\text{г}$, то есть в 5–7 раз превышал $V_{\text{ми}}$ для КС-3.

Действительно, для менее пористого образца КС-3 величина $E_{\text{акт}}$ (см. табл.3) составляла $22,6 \text{ кДж/моль}$ ($A_{N_2} = 44 \text{ см}^3/\text{г}$), а для микропористых КС-1, КС-4, КС-7, КС-10, на которых A_{N_2} была уже примерно $50\text{--}80 \text{ см}^3/\text{г}$, рассчитанная $E_{\text{акт}}$ уменьшалась до $13,5 \text{ кДж/моль}$, то есть на таких образцах (для сравнения выбраны КС с равным количеством угля в них) лучше протекает адсорбция азота.

Изотермы адсорбции азота были использованы также для расчета величин фрактальных размерностей D на исследуемых образцах (см. табл.3). Расчеты показали, что все исследуемые образцы имели фрактальную размерность в диапазоне $2,09\text{--}2,74$ и незначительно отличались от таковых для природных глинистых минералов, глауконита, гидрослюд, которые исследовались в [18]. Наиболее высокой фрак-

тальной размерностью характеризуются образцы КС-4, КС-10. Фрактальная размерность образца ДО ($D = 2,09$) приближается к размерности плоскости ($D = 2$). Для других образцов фрактальная размерность увеличивается (до $2,74$), что свидетельствует об изменении формы агломератов в образцах от плоской до объемной ($2 D > 3 D$), что характерно для угля из кокосового ореха.

Можно предположить, что полученные новые гибридные материалы, как и ранее изученные нами комбинированные сорбенты, по своей консистенции, вязкостным [14, 15], фрактальным характеристикам, адсорбционным и другим физико-химическим свойствам вполне могут быть пригодными для использования в качестве эффективных сорбционных материалов нового поколения с улучшенными поглощательными свойствами.

Выводы

Синтезированы новые гибридные углеродно-минеральные материалы с разным соотношением в них угля и глубоководных донных осадков (1 : 25, 1 : 50 и 1 : 100). Использованы угли различного происхождения (из дробленной фруктовой косточки и кокосового ореха), отличающиеся химической природой поверхности и пористой структурой.

Изучены структурные характеристики как исходных, так и комбинированных сорбентов; получены величины удельной поверхности по БЭТ, объемы и поверхности микро- и мезопор, общий объем пор по бензолу, размеры радиусов пор исследуемых сорбентов.

Найдено, что исходные компоненты гибридных материалов были микропористыми (ДО, $\text{КАУ}_{\text{м}}$, $\text{Ch}_{\text{акт}}$, $\text{Ch}_{\text{ок}}$) и мезопористыми (специально обработанный уголь $\text{Ch}_{\text{ме}}$).

За счет наличия в гибридных сорбентах углеродной составляющей улучшались их структурные показатели: с увеличением количества угля в композитах увеличивалась удельная поверхность синтезированных КС, а также улучшалась сорбционная активность по отношению к метиленовому голубому, иоду и азоту.

На основании построенных изотерм адсорбции азота были рассчитаны величины поверхностных фрактальных размерностей D исследуемых образцов. Найдено, что образцы проявляют поверхностную фрактальность, а величины D изменяются в пределах $2,09\text{--}2,74$ и мало чем отличаются от D природных глинистых минералов.

Определены величины энергий активации адсорбции азота на исследуемых гибридных

сорбентах. Показано, что с увеличением объема микропор в сорбентах $E_{\text{акт}}$ уменьшается с 22,6 до ~ 13,5 кДж/моль, а адсорбционная способность к N_2 возрастает.

Список литературы

1. Ставицкая С.С., Петренко Т.П., Герасименко Н.В., Давыдов В.И. Получение и исследование новых комбинированных энтеросорбентов на основе пористых модифицированных углеродных волокон и селективных минеральных сорбентов // Журн. прикл. химии. — 1995. — Т. 68, № 11. — С. 1792–1797.
2. Stavitskaya S., Davydov V. Composites based on porous modified carbon fibres and mineral adsorbents, their properties and application // Proc. XXII Biennial Conf. on Carbon, Carbon-95, San Diego, USA. — San Diego, 1995. — P. 536–537.
3. Тарковская И.А. Окисленный уголь. — Киев : Наук. думка, 1981. — 198 с.
4. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. — Киев : Наук. думка, 1975. — 351 с.
5. Мельник Р.М., Лебовка С.В., Паховчишин С.В., Огенько В.Н. Моделирование тиксотропно-реопексичного переходу концентрированных нановмісних глинистых суспензий // Доп. НАН України. — 2003. — № 11. — С. 89–113.
6. Паховчишин С.В., Прокопенко В.А., Грищенко В.Ф. и др. Нанопористые минеральные сорбенты и их свойства // Тез. конф. «Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості : НАНСИС-2004». — Київ, 2004. — 244 с.
7. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Стрелко В.В. и др. Сорбционные и бактерицидные свойства композиционных материалов из донных отложений и модифицированных углей // Экологические и ресурсосбережение. — 2008. — № 4. — С. 21–28.
8. ГОСТ 4453-48. Уголь осветляющий древесный.
9. Стражеско Д.Н. Адсорбция из растворов на активном угле : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Киев, 1951. — 18 с.
10. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. — Введ. 01.01.76.
11. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. — Введ. 01.01.76.
12. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. — М. : Высш. шк., 1968. — 495 с.
13. Пат. 84246 Укр., МПК⁸ С 2 В 01 J 20/20. Адсорбційний препарат на основі активованого вугілля і пелоїду та спосіб його одержання / С.С.Ставицька, В.В.Стрелко, М.Т.Картель та ін. — Опубл. 25.09.08, Бюл. № 18.
14. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Цыба Н.Н. и др. Изучение фрактальных характеристик и реологических свойств комбинированного сорбента Карбодон и его составляющих // Журн. прикл. химии. — 2009. — Т. 82, № 4. — С. 581–587.
15. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Никипелова Е.М. и др. Синтез и исследование новых комбинированных материалов на основе модифицированного угля и природных оксидов // Укр. хим. журн. — 2009. — Т. 75, № 11. — С. 29–34.
16. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. — М. : Химия, 1984.
17. Avnir D. The fractal approach to heterogeneous chemistry. — New York : Jon Willey&Sons, 1989.
18. Van Damme. The fractal approach to heterogeneous chemistry. — New York : Jon Willey&Sons, 1990.
19. Паховчишин С.В., Прокопенко В.А., Грищенко В.Ф. та ін. Коллоїдно-хімічні та лікувальні властивості нанорозмірних систем глинистих мінералів // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2004. — Т. 2, № 3. — С. 1069–1074.
20. Паховчишин С.В., Корякина Е.В., Прокопенко В.А. Определение текучести дисперсий, проявляющих тиксотропные и дилатантные свойства // Коллоид. журн. — 2005. — Т. 67, № 5. — С. 718–719.

Поступила в редакцию 28.04.2010

The Properties Investigation of Novel Composite Materials on Bottom Sediments and Carbon Sorbents Basis

Stavitskaya S.S., Sych N.V., Vikarchuk V.M., Tzyba N.N., Petrenko T.P.

The Institute of Sorption and Endoecology Problems of NASU, Kiev

The structural and sorption properties of novel carbon-mineral adsorbents experimental samples are investigated. The adsorbents sorption activity relative to marker-substances (methane blue, iodine, nitrogen) is investigated. The values of fractal dimensions and activation energy of adsorption on initial and combined adsorbents by obtained nitrogen adsorption isotherms are calculated.

Key words: carbon-mineral adsorbents, structural and sorption properties, bottom sediments.

Received April 28, 2010

Переработка отработанных щелочных и нейтральных регенерационных растворов ионообменного умягчения воды методом электролиза

Шаблій Т.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Приведены результаты исследований процесса электролиза модельных растворов, близких по составу к отработанным регенерационным растворам. Показано, что при электролизе нейтральных или щелочных сульфатсодержащих растворов образуются серная кислота и щелочь в достаточных для повторного использования концентрациях.

Ключевые слова: электролиз, щелочные и нейтральные регенерационные растворы.

Наведено результати досліджень процесу електролізу модельних розчинів, близьких за складом до відпрацьованих регенераційних розчинів. Показано, що при електролізі нейтральних або лужних сульфатмістких розчинів утворюються сірчана кислота та луг в достатніх для повторного використання концентраціях.

Ключові слова: електроліз, лужні та нейтральні регенераційні розчини.

Водные экосистемы Украины несмотря на снижение объемов производства вследствие кризиса испытывают постоянно возрастающие антропогенные нагрузки. Экологическое благополучие водных экосистем в значительной мере определяется устойчивым водным менеджментом, направленным на создание и развитие малотходных замкнутых систем водопотребления, предотвращение сброса загрязняющих веществ в водные объекты, создание ресурсосберегающих технологий.

В значительной мере рациональное использование воды в промышленности и энергетике зависит от эффективности подготовки воды, в частности, умягчения и осветления воды. Использование природной воды без предварительного кондиционирования в системах охлаждения приводит к преждевременному выходу из строя теплообменников, конденсаторов, трубопроводов из-за накипобразования и осадкоотложения. При этом значительное количество воды сбрасывается в водоемы при продувке системы, что приводит к их тепловому загрязнению. Кроме того, резко возрастает забор природной воды.

Одним из надежных, эффективных, простых в технологическом оформлении методов кондиционирования воды является ионный обмен. Главной проблемой при ионообменном обессоливании и умягчении воды является утилизация регенерационных растворов.

В [1–3] описаны реагентные процессы переработки и восстановления отработанных регенерационных растворов. Реагентные методы эффективны при извлечении из таких растворов ионов, образующих нерастворимые соеди-

нения, чаще ионов кальция и магния. При извлечении однозарядных катионов и анионов (хлоридов и сульфатов) более перспективными являются электрохимические методы.

Электрохимические методы часто перерабатывают нейтральные солевые растворы (хлорида или сульфата натрия) [4–6]. При регенерации катионитов образуются кислые регенерационные растворы, а анионитов щелочные. Проблемы возникают также при электролизе растворов, содержащих хлориды, вследствие выделения хлора и анодах.

Цель данной работы — изучение процессов электролиза щелочных и нейтральных регенерационных растворов, образующихся при регенерации анионитов.

Для определения состава регенерационных растворов были проведены исследования по десорбции хлоридов и сульфатов из низкоосновных анионитов. В работе использовали модельные растворы и смеси сульфата натрия и щелочи в концентрациях 450 и 53 мг-экв/дм³; сульфат натрия, хлорид натрия и щелочь соответственно с концентрациями 250, 517 и 86 мг-экв/дм³; сульфат натрия и хлорид натрия с концентрациями 250–300 мг-экв/дм³. Электролиз проводили в двух- и трехкамерном электролизере с катионной мембраной МК-40 и анионной мембраной АВ-17-8. В качестве анода использовали титановую пластину, покрытую оксидом рутения, в качестве катода — пластину из легированной стали марки 12Х18Н10Т. Площадь электродов $S_K = S_A = 0,12$ дм². Электролиз проводили при плотности тока 3,97 и 6,62 А/дм². Объем каждой камеры 100 см³.