

Keywords: aromatic polyamide, Fenelon, carbon fiber.

References

1. Sokolov L. B., Gerasimov D. V., Savinov V. D., Belyakov V. K. *Heat-Resistant aromatic polyamides*. - Moskva, Russia: Chemistry, 1975. - 256 p.
 2. Sestak J. Theory of thermal analysis. *Physico-chemical properties of solid inorganic substances*: TRANS. from English. – Moskva, Russia: Mir, 1987. – 456 p.
 3. Korshak V. V. *Chemical structure and temperature characteristics of polymers*. Kiev, Ukraine, Izd-vo "Nauka", 1970.- 390 С.
 4. Zuru A. A., Whitehead R., Criffiths D. L. *A new technique for determination of the possible mechanism reaction from non-isothermal thermogravimetric data* // *Thermochim. Acta*, 164, 1990. – P. 285-305.
-

УДК 628.161.2

КЛИМЕНКО В. В., д.т.н., проф.; МАРТИНЕНКО А. П., ст.викл.; КОВАЛЬЧУК Н. В., викл.
Центральноукраїнський національний технічний університет, м. Кропивницький

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ОЦІНКА АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТРЕПЕЛУ КОНОПЛЯНСЬКОГО РОДОВИЩА КІРОВОГРАДСЬКОЇ ОБЛАСТІ

В статті розглядаються результати експериментальних досліджень адсорбційних властивостей природного трепелу Коноплянського родовища: водопоглинання та сорбційної активності у кислому середовищі. Експерименти проводилися як з природним трепелом, так і його зразками з домішками соломи і рідкого скла, оцінювався також вплив на досліджувані об'єкти умов термічної обробки. Отримані результати порівнювалися з аналогічними для зразків з активованого вугілля.

Вияснено, що підвищення температури від 600 °С до 800 °С збільшує водопоглинання та загальну пористість термічно оброблених зразків в півтора рази, зразки з добавками соломи мають більшу пористість, але навіть при цьому вона менша пористості активованого вугілля майже в два рази.

Визначено, що сорбційна активність природного трепелу в кислому середовищі в 1,3 рази краща, ніж активованого вугілля. Додавання до природного трепелу рідкого скла в межах досліджених пропорцій покращило зчеплення частинок трепелу при виготовленні зразків, підвищило їх твердість після термічної обробки, але зменшило адсорбційну здатність порівняно зі зразками без домішок і термічної обробки.

Зроблено висновок про перспективність застосування трепелу Коноплянського родовища для виготовлення якісних фільтрувальних матеріалів водоочисних систем, але для розробки технології їх виробництва потрібні додаткові експериментальні дослідження.

Ключові слова: очистка води, адсорбційні властивості, трепел, кизельгур, активоване вугілля, оцтова кислота

DOI: 10.20535/2306-1626.1.2018.143398

© Клименко В. В., Мартиненко А. П., Ковальчук Н. В., 2018.

Постановка проблеми. Через зростання антропогенного навантаження в джерела водопостачання, окрім природних мінералів, потрапляє велика кількість штучних речовин, що ускладнює можливість отримання якісної питної води на існуючих водопровідних очисних спорудах.

Навіть після належної водопідготовки вода може забруднитися у водопровідних системах іржею, вірусами, бактеріями та іншими забрудненнями через застарілі мережі та незадовільний їх стан, що підтверджують результати відповідних аналізів [1]. Тому перед використанням споживачам доводиться застосовувати додаткову очистку.

В якості сорбенту для очищення водопровідної води часто використовують різні мінеральні компоненти природного і штучного походження, зокрема трепел (для обробленого трепелу вживають термін кизельгур – kieselguhr). Фільтрувальні властивості трепелу з кожного родовища залежать як від умов його утворення, так і способів подальшої підготовки для ефективного застосування у різних конструкціях водоочисних фільтрів. Питання впливу технологічної обробки трепелу – сировини Коноплянського родовища (Кіровоградська область) на його фільтрувальні характеристики, зокрема як адсорбента, вивчені недостатньо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Наразі в літературних джерелах існує багато даних, які підтверджують ефективність та доцільність використання фільтровального матеріалу – кизельгуру в різних системах водоочистки [2-5]. В роботі [6] експериментально оцінено сорбційну спроможність природного трепелу Зикіївського родовища (Росія) до і після його обробки певними хімічно активними речовинами. Було встановлено, що природний трепел є ефективним сорбентом фенолу, бенз(а)пирену, нафтопродуктів, заліза, нікелю та ін. Після певної модифікації іоногенними речовинами ємність катіонного обміну збільшилася в 5 разів, а здатність зменшувати жорсткість збільшилася до 50 разів по магнію і до 90 разів по кальцію.

В роботі [7] рекомендується перед тим, як використовувати природний трепел для видалення аніонів його поверхню модифікувати іонами заліза. Після такої модифікації сорбційна ємність по хрому і миш'яку збільшилась в кілька разів.

Отже можна вважати, що трепел є універсальним сорбентом, який, в залежності від завдань та умов модифікації, може бути ефективним як для видалення катіонів, так і аніонів.

Постановка завдання. Метою досліджень є експериментальна оцінка адсорбційних властивостей природного трепелу Коноплянського родовища і визначення впливу на ці властивості добавок соломи, рідкого скла та термічної обробки.

Виклад основного матеріалу. Для експериментальних досліджень використовувався природний трепел Коноплянського родовища з такими характеристиками: хімічний склад - SiO₂ = 75,2-88,44 %; Fe₂O₃ = 0,12-7,83 %; MgO = 0,96-3,5 %; Al₂O₃ = 3,66-10,37 %; CaO = 0,7-2,05 %; SO₃ = 0,01-0,08 %; щільність – 2300 кг/м³, пористість – не менше 70 %.

В експериментах використовувалися зразки, що склалися з виготовлених кульок діаметром 5 мм. Кульки формувалися з подрібненого природного трепелу, з добавками до нього подрібненої соломи, попередньо відкаліброваної на ситі діаметром 1мм, з добавками до трепелу рідкого скла. Для зручності виготовлення кульок трепел (трепел з домішками) замішували з дистильованою водою до отримання тістоподібної маси, потім формували кульки, які висушували добу при 20 °С. Далі частину кульок прожарювали при 600 °С протягом 45 хвилин, а частину при 800 °С з тією ж тривалістю.

Всі зразки, що використовувалися для досліджень, мали однакову масу.

Для оцінки адсорбційних властивостей зразків з природного трепелу, трепелу з добавками та активованого вугілля визначали їх пористість та сорбційну активність.

Пористість є однією з найважливіших характеристик адсорбенту, яка показує ступінь заповнення його обсягу порами і тісно пов'язана з поняттям водопоглинання. Водопоглинання виражали у відсотках відношення маси поглинутої води до маси сухого зразка [8] і визначали за допомогою ваг з ціною поділки 0,01 г.

Отримані результати визначення величини водопоглинання зразків наведено в табл. 1, в якій також для порівняння наведено визначену за тією ж методикою величину водопоглинання активованого вугілля.

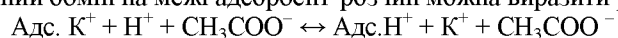
Таблиця 1 – Результати досліджень визначення величини водопоглинання

Опис зразків	Трепел з рідк.скл. 7:1 при темпер. термічн. обробки, °С		Трепел з рідк.скл. 5:1 при темпер. термічн. обробки, °С		Трепел з рідк.скл. 4:1 при темпер. термічн. обробки, °С		Трепел без домішок при темпер. термічн. обробки, °С		Трепел з соломою при темпер. термічн. обробки, °С		Пресоване активоване вугілля
	600	800	600	800	600	800	600	800	600	800	
Водопоглинання, %	36	53	34	49	33	41	35	56	45	60	117

З цієї таблиці видно, що водопоглинання (а тому і загальна пористість) збільшується зі збільшення температури термічної обробки зразків від 600 °С до 800 °С. Але найвищий показник водопоглинання зразка трепелу з соломою майже у два рази менший, ніж у активованого вугілля.

Сорбційна активність зразків досліджувалась в умовах їх випробовування в кислому середовищі, а саме в розчині оцтової кислоти. Для її оцінки визначали початкову та залишкову концентрації кислоти у вихідному розчині і після адсорбції титриметричним методом [8].

У загальному вигляді іонний обмін на межі адсорбент-розчин можна виразити рівнянням:



де К – катіон (для трепелу-сирцю Al³⁺; для термічно оброблених зразків Na⁺).

Іонообмінна рівновага визначається природою адсорбенту, концентрацією іонів на поверхні адсорбенту (іоніту) і в розчині. Оскільки іон адсорбенту обмінюється на H^+ , то зміниться рН середовища.

Експерименти проводили наступним чином. У колби з 50 мл 0,1 Н розчину оцтової кислоти, вносили по 1,5 г різних досліджуваних зразків і перемішували протягом 20...30 хв. для встановлення адсорбційної рівноваги. Відбір проб проводили через 1 годину і через 1 добу. До розчину додавали 3...4 краплі метилового оранжевого. Для порівняння таку ж кількість крапель індикатора додавали до вихідного розчину оцтової кислоти. Про перебіг процесу адсорбції і його інтенсивність свідчила зміна забарвлення розчину з червоного на жовте. Поки відбувався процес адсорбції, визначали концентрацію розчину оцтової кислоти «до адсорбції». Для цього розчин оцтової кислоти титрували 0,25 Н розчином луку в присутності фенолфталеїну. Титрування повторювали 2...3 рази з точністю до 0,05 мл і визначали концентрацію оцтової кислоти C_1 «до адсорбції» за формулою:

$$C_1 = NЛ \cdot VЛ / VК,$$

де $NЛ$ і $VЛ$ - відповідно концентрація і об'єм розчину луку, який пішов на титрування кислоти, мл; $VК$ - об'єм кислоти, взятий для титрування, мл., Концентрація оцтової кислоти дорівнювала $C_1 = 0,0125$ моль/л.

Після закінчення процесу адсорбції відокремлювали розчини оцтової кислоти від адсорбентів- зразків, причому перші порції фільтрату (5мл) відкидали, оскільки волокна фільтрувального паперу також адсорбують молекули оцтової кислоти. Коли відфільтрувався весь розчин, у фільтраті визначали титруванням концентрацію оцтової кислоти C_2 «після адсорбції». Результати досліджень сорбційної активності зразків у кислому середовищі наведено в таблиці 2.

Кількість оцтової кислоти, яка адсорбувалася, визначали за різницею концентрації кислоти до і після адсорбції за формулою:

$$X = (C_1 - C_2) \cdot 10^2 \text{ (ммоль)}.$$

З таблиці 2 видно, що сорбційна здатність трепелу, який був попередньо термічно оброблений, не залежно від домішок (рідке скло, солома, без домішок) поступається пресованому вугіллю. Але кількість адсорбованої кислоти природним трепелом (необробленим термічно) більше, ніж на 30 % кількості кислоти адсорбованої активованим вугіллем.

Таблиця 2 – Результати досліджень сорбційної активності зразків у кислому середовищі

Найменування зразків		Трепел з рідк.скл. 7:1 (терміч. оброб. при 800 °С)	Трепел з рідк.скл. 5:1 (терміч. оброб. при 800 °С)	Трепел з рідк.скл. 4:1 (терміч. оброб. при 800 °С)	Трепел без домішок (терміч. оброб. при 800 °С)	Трепел з солом. (терміч. оброб. при 800 °С)	Пресоване актив. вугілля	Трепел без терміч. оброб.
Показники через годину	Конц. розчину C_2 , моль/л	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
	кислота, яка адсорб. X , ммоль	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,5	0,75
Показники через добу	Конц. розчину C_2 , моль/л	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
	Кількість адсорб. кислота, X , ммоль	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,6	0,8

Кількість оцтової кислоти, яка адсорбувалася, визначали за різницею концентрації кислоти до і після адсорбції за формулою:

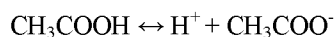
$$X = (C_1 - C_2) \times 10^2 \text{ (ммоль)}.$$

З таблиці 2 видно, що сорбційна здатність трепелу, який був попередньо термічно оброблений, не залежно від домішок (рідке скло, солома, без домішок) поступається пресованому вугіллю. Але кількість адсорбованої кислоти природним трепелом (необробленим термічно) більше, ніж на 30% кількості кислоти адсорбованої активованим вугіллем.

Заповнення «дефектів» кристалічної решітки в процесі термообробки катіонами натрію, що входять до складу активатора (рідке скло), призвело до погіршення сорбційних властивостей трепелу із-за нерівноцінного відносно електронейтральності ізоморфного заміщення.

При трансформації поверхневого шару кристалічної решітки алюмосилікатів у розчині разом з простими катіонами Al^{+3} з'являються гідрокомплекси змінної основності. Їх концентрація і форми існування регулюються ступенем кислотності розчину. Алюмосилікатна складова трепелу в кислому середовищі стає джерелом рухомих форм алюмінію, які сприяють підвищенню рН середовища і посиленню спорідненості катіонів з великим іонним радіусом і зарядом (радіонукліди, важкі метали) до каркасу катіоніту.

Дисоціація оцтової кислоти описується рівнянням:



рН розчину обчислювали за формулою [9]:

$$pH = -\lg[H^+],$$

де $[H^+]$ – концентрація гідроген-іонів у розчині, моль/л;

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = \sqrt{K \cdot C},$$

де K – константа дисоціації оцтової кислоти;

C – концентрація кислоти, моль/л.

Згідно описаної методики були розраховані рН для початкової і кінцевих концентрацій кислого середовища при значенні $K = 1,8$ [9]. Для вихідної концентрації (0,0125 моль/л) значення рН дорівнювало 3,32. При обробці експериментальних даних було встановлено, що мінімальне значення концентрації кислоти в розчині як через годину, так і через добу досягалося при використанні необробленого трепелу: C_2 «після адсорбції» відповідно 5×10^{-3} моль/л та $4,5 \times 10^{-3}$ моль/л (рН=3,55) (табл.2).

Під впливом кислого середовища відбувається трансформація кристалічної решітки природного і термічно обробленого трепелу-кизельгуру. Але висока температура обробки призводить до спікання частинок трепелу, зменшення питомої поверхні і, як наслідок, погіршення сорбційних властивостей.

Висновки.

Виконано експериментальні дослідження адсорбційних властивостей: водопоглинання та сорбційної активності у кислому середовищі природного трепелу Коноплянського родовища та його зразків з домішками соломи і рідкого скла.

Оцінено вплив на адсорбційні властивості температури термічної обробки зразків та виявлено, що підвищення температури від 600 °С до 800 °С збільшило водопоглинання та загальну пористість термічно оброблених зразків в півтора рази. Додавання соломи покращує пористість термічно оброблених зразків, але навіть при цьому пористість зразків виявилася меншою пористості активованого вугілля майже в два рази.

Додавання до природного трепелу рідкого скла в різних пропорціях покращило зчеплення частинок трепелу при виготовленні зразків, підвищило їх твердість після термічної обробки, але зменшило адсорбційну здатність порівняно зі зразками без домішок і термічної обробки. Визначено, що сорбційна активність природного трепелу в кислому середовищі в 1,3 раза краща, ніж активованого вугілля.

Отримані результати свідчать про перспективність застосування трепелу Коноплянського родовища для виготовлення якісних фільтрувальних матеріалів водоочисних систем, але для розробки технології їх виробництва потрібні додаткові експериментальні дослідження.

Список використаної літератури

1. Клименко В. В., Ковальчук Н. В., Кравченко В. І. Експериментальна оцінка ефективності регенерації картриджів побутових фільтрів доочистки питної води [Текст] /В. В.Клименко, Н. В.Ковальчук, В. І. Кравченко // Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація. – 2017. - вип.30 - С.76-83.
2. Електронний ресурс <http://www.trepel.com.ua>
3. Weismantel G. What's new in sewage sludge separation and processing? / Filtration and Separation, 38 (5), - 2001. - p. 22–25.
4. Mota, J.A. Teixeira, W.R. Bowen, A. Yelshin. Interference of coarse and fine particles of different shape in mixed porous beds and filter cakes /Minerals Engineering, 16 (2003), p. 135–144.

5. Talip, Z., Eral, M., Hiçsönmez, Ü. (2009). Adsorption of thorium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 100, p. 139-143.
6. Анисимов В.С., Мартынов П.Н., та інш. Исследование возможности применения трепела для очистки водных сред. /Энерготехнологии и ресурсосбережение, 2010 - №1. - С. 62-66.
7. Чан Туан Хоанг, Луговская В.Ю. Изучение возможности использования минерального сорбента для очистки воды от неорганических ионов.//Матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції ім. проф.Л.П.КулеваТомск,2016. - С.486-487. - <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/30781>
8. Практикум з фізичної та колоїдної хімії. Електронний посібник / За ред. М.П. Вовкотруб. – К.: НУБП, 2010. – 257 с.
9. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. - М: Высшая школа, 1990. - 350с.

Надійшла до редакції 12.04.2018

Klymenko V. V., Martynenko A. P., Kovalchuk N. V.

EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF THE KIESELGUHR OF THE KONOPLYAN DEPOSIT OF THE KIROVOGRAD REGION

The article deals with the results of experimental studies of the adsorption properties of the natural kieselguhr of the Konoplyan deposit: water absorption and sorption activity in an acidic medium. The experiments were carried out both with natural kieselguhr and with its samples with straw and liquid glass impurities, and also the influence on the investigated objects of the thermal treatment conditions was also estimated. The obtained results were compared with similar ones for activated carbon samples.

It was found that the temperature increase from 600 °C to 800 °C increases the water absorption and the total porosity of heat-treated samples by one and a half times; samples with straw additives have greater porosity, but even with this it has less porosity of activated carbon almost twice.

It is determined that the sorption activity of natural trapezoid in acidic medium is 1.3 times better than activated carbon. Adding to the natural turbidity of liquid glass within the investigated proportions improved the adhesion of the particles of the treelle during the production of samples, increased their hardness after heat treatment, but reduced the adsorption capacity compared to samples without impurities and heat treatment.

The conclusion is drawn about the prospect of using of the kieselguhr of the Konoplyan deposit crap for the production of qualitative filtering materials for water treatment systems, but additional experimental research is needed to develop a technology for their production.

Keywords: *water purification, adsorption properties, kieselguhr, activated carbon, acetic acid*

References

1. Klymenko V. V., Kovalchuk N.V., Kravchenko V.I. Eksperymentaljna ocinka efektyvnosti reheneraciji kartrydzhiv pobutovykh filjtriv doochystky pytnoi vody [Tekst] / V.V. Klymenko, N. V. Kovalchuk, V. I. Kravchenko // Zbirnyk naukovykh pracj KNTU. Tekhnika v siljskoghospodarsjkomu vyrobnyctvi, ghaluzeve mashynobuduvannja, avtomatyzacija. – 2017. - V. 30 - P. 76-83.
2. Elektronnyj resurs <http://www.trepel.com.ua>
3. Weismantel G. What's new in sewage sludge separation and processing? / *Filtration and Separation*, 38 (5), - 2001. - p. 22–25.
4. M. Mota, J.A. Teixeira, W.R. Bowen, A. Yelshin. Interference of coarse and fine particles of different shape in mixed porous beds and filter cakes / *Minerals Engineering*,16 (2003), p. 135–144.
5. Talip, Z., Eral, M., Hiçsönmez, Ü. (2009). Adsorption of thorium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 100, p. 139-143.
6. Anysymov V. S., Martynov P. N., та insh. Yssledovanye vozmozhnosti prymenenija trepela dlja ochystky vodnykh sred / *Energhotekhnologhy y resursoberehenye*, 2010 - #1. - P. 62-66.
7. Chan Tuan Khoangh, Lughovskaja V.Ju. Yzuchenye vozmozhnosti yspoljzovanyja myneraljnogho sorbenta dlja ochystky vody ot neorghanycheskykh yonov // *Materialy XVII Mizhnarodnoi naukovy-praktychnoji konferenciji im. prof.L.P.KulevaTomska*, 2016. - P. 486-487. - <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/30781>
8. *Praktykum z fizychnoji ta kolojidnoji khimiji. Elektronnyj posibnyk / Za red. M. P. Vovkotrub. – K.: NUBP, 2010. – 257 p.*
9. *Ljubymova N. B. Voprosy y zadachy po obshhej y neorghanycheskoj khymyy. - M: Vysshaja shkola, 1990.- 350 p.*