

5. Левківський С.С. Рациональное использование и охрана водных ресурсов : підручник / С.С. Левківський, М.М. Падун. – К. : Вид-во "Либідь", 2006. – 280 с.

6. Мудрак О.В. Екологічні проблеми малих річок Вінницької області і шляхи їх вирішення / О.В. Мудрак // Екологічний вісник. – 2004. – № 3 (25). – С. 26-29.

Рябоконт С.В. Пути и проблемы охраны водных ресурсов Винниччины (на примере поверхностных водоемов)

На примере поверхностных водоемов кратко отражено экологическое состояние поверхностных водоемов Винниччины. Предложены перспективные и срочные мероприятия относительно их охраны и рационального использования.

Ключевые слова: бассейн, водные ресурсы, экологическое состояние, загрязнение.

Ryabokon S.V. Ways and problems of guard of aquatic resources of Vinnitsa Region (for example of superficial reservoirs)

On the example of superficial reservoirs shortly deals with the most important ecological problems of surface reservoir Vinnitsa region. The main ways of their rational use and effective protection are analyzed.

Keywords: pool, water resources, ecological state, contamination.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ТА УСТАТКУВАННЯ ЛІСОВИРОБНИЧОГО КОМПЛЕКСУ

УДК 553.96:66.094.7

Проф. Я.М. Гумницький, д-р техн. наук;
аспір. Г.А. Тижебір – НУ "Львівська політехніка"

ПОРИСТА СТРУКТУРА ЗОЛИ ВІНОСУ ДОБРОТВІРСЬКОЇ ТЕС ТА ЦЕОЛІТНИХ МАТЕРІАЛІВ, СИНТЕЗОВАНИХ НА ЇЇ ОСНОВІ

Виконано порівняння характеристик пористої структури золи виносу та цеолітних матеріалів, синтезованих на її основі, гідротермічним методом та методом стоплення золи виносу з NaOH. Характеристики пористої системи розраховані різними методами на основі ізотерм адсорбції-десорбції азоту. Встановлено, що модифікація золи виносу сприяє розвитку питомої площі поверхні та збільшенню об'єму пор всіх розмірів. Крім цього, формування цеолітів істотно збільшує поверхню мікропор та їх об'єм.

Ключові слова: зола виносу ТЕС, синтез, цеоліт, пориста структура.

Вступ. Зола виносу утворюється під час спалювання вугілля на ТЕС і належить до багатотонажних промислових відходів. Переважно її зберігають у мокрих золовідвалах і лише частково використовують у цементній промисловості як сировину і добавки, для виготовлення будівельної кераміки, асфальтобетону. Щорічне збільшення золошлакових відходів потребує пошуку та розроблення ефективних шляхів їх утилізації. З погляду реалізації екологічної безпеки довкілля, перспективним є напрямок використання золи виносу як дешевого сорбенту для очищення води. Ця остання властивість золи виносу може бути розширена в порядку величини її перетворення в цеолітний матеріал [1-3].

На сьогодні досліджено багато методів отримання синтетичних цеолітів на основі золи виносу ТЕС. Серед них можна виділити гідротермічний метод та метод злиття (стоплення) золи виносу з кристалічним лугом перед стадією лужної конверсії [4-6].

Експериментальна частина. У цій роботі досліджували характеристики пористої структури золи виносу та цеолітних матеріалів, синтезованих двома різними методами – гідротермічним та методом стоплення золи виносу з кристалічним лугом. Зразок золи виносу відібрали безпосередньо з резервуарів Добровіської ТЕС та перед початком експерименту просували за температури 105 °C протягом 2 год.

1. Синтез цеолітних матеріалів гідротермічним методом. Зола виносу (40 г) змішували з розчином NaOH (160 мл), суміш піддавали кристалізації за 107 °C. Твердий залишок відфільтровували, промивали дистильованою водою до pH=10 і висушували за 105 °C протягом 12 год.

Для порівняння і встановлення оптимальних параметрів синтезу цеолітних матеріалів гідротермічним методом проводили два паралельні експерименти, в яких змінювали концентрацію гідроксиду натрію (2М, 3М) та час кристалізації (6, 12 год). Умови синтезу та мінеральний склад отриманих продуктів вказано у табл. 1.

Табл. 1. Метод, умови синтезу та мінеральний склад синтезованих продуктів

Метод синтезу	Концентрація NaOH	Час кристалізації, год	Результати рентгенофазового аналізу
Гідротермічний	2М	6	Кварц, кальцит, муліт
	3М	12	Муліт, кварц, фюзит, цеоліт X, цеоліт Na-P1
Метод сплавлення золи виносу з NaOHкр	-	12	Цеоліт X, содаліт

2. Синтез цеолітних матеріалів методом сплавлення золи виносу з NaOHкр. Суміш NaOH і золи виносу у масовому співвідношенні 1.2/1 було змелено, отриману суміш стоплювали у платиновому тиглі за температури 550 °C протягом 1 год. Отриманий сплав було охолоджено до кімнатної температури, знову змелено, і до отриманої суміші додано дистильовану воду (1 г твердої суміші / 4 мл дистильованої води). Після цього, суміш збовтували у термостатичній бані протягом 12 год за кімнатної температури. Після цих дій, зразки було поміщено в сушильну шафу за температури 100 °C протягом 12 год. Надалі зразки відфільтрували, промили декілька разів дистильованою водою, і висушили за температури 105 °C протягом 12 год.

Результати дослідження. Параметри пористої структури золи виносу та синтезованих матеріалів оцінювали на основі ізотерм адсорбції-десорбції азоту при 77K за допомогою Quantachrome Autosorb-1 Automatic Sorption Analyzer. На рис. 1 показано ізотерми адсорбції-десорбції азоту на золі виносу та синтезованих цеолітних матеріалах. Як видно з рис. 1, отримані ізотерми в усіх випадках мають S-подібну форму і належать до другого типу, який спостерігається під час моно- та багатошарової адсорбції, за класифікацією Брунауєра [7].

У міру зростання відносних тисків, для усіх зразків, в інтервалі $P/P_0=0,42-0,98$ спостерігається петля капілярно-конденсаційного гістерезису, що свідчить про наявність мезопор у структурі сорбентів. Криві розподілу об'єму пор за розмірами (рис. 2) підтверджують перевагу мезопор з ефективними діаметрами ~ 3,5; 11,0 і 22,5 нм. Гістерезис належить до типу H3 (за класифікацією IUPAC), і є характерним для адсорбентів, що мають клиновидні пори з відкритими кінцями утворені плоскопаралельними частинками [8]. Для золи виносу також спостерігається гістерезис типу H3, але присутнє й інше явище, яке проявляється в області низьких відносних тисків – незбіг гілок адсорбції та десорбції. Гілка десорбції перетинає за $P/P_0=0,45$ гілку адсорбції та опускається нижче. Це явище називають гістерезисом низького тиску і може бути спричинене набуханням просторового каркаса, хімічною взаємодією адсорбата з поверхнею або незворотнім утримуванням молекул адсорбата в порах з розмірами, близькими до розміру молекул адсорбата [8].

Для розрахунку параметрів пористої структури золи виносу та синтезованих матеріалів було використано такі методи: 1) запропонований Brunauer, Emmett, Teller [9] метод BET в області ізотерми, обмежений діапазоном $(P/P_0) = 0,05-0,035$; 2) метод BJH, запропонований Barret, Joyner і Halenda [10]. Одержані значення розрахованих величин для досліджених зразків наведе-

дено в табл. 2, в якій подано також значення величини об'єму та поверхні мікропор із радіусом <2 нм.

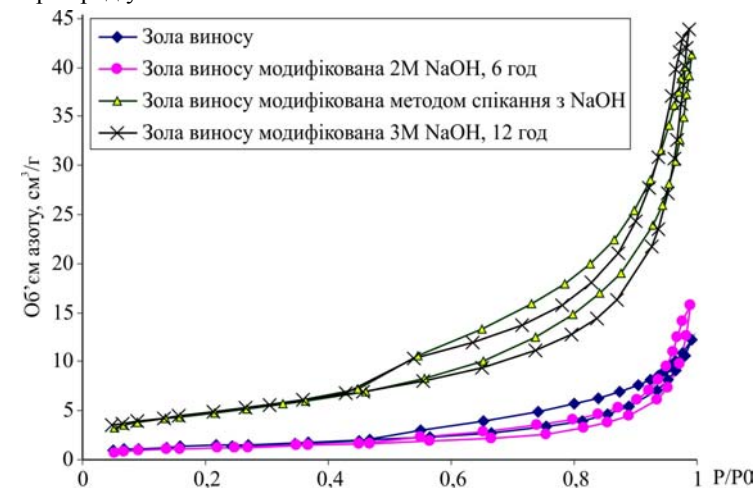


Рис. 1. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту ($T=77K$) на золі виносу та синтезованих на її основі цеолітних матеріалах

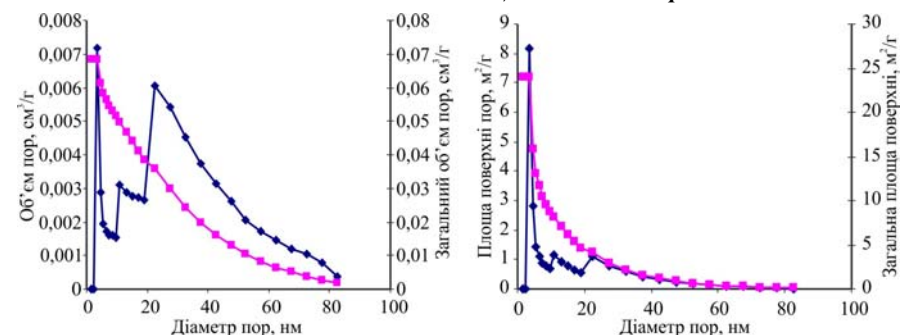


Рис. 2. Зола виносу, модифікована 3М NaOH, 12 год. Розмірні спектри розподілу розміру пор за об'ємом та питомою площею поверхні

Зіставлення отриманих результатів показує таке. Пориста структура синтезованих зразків розвинута істотно краще, ніж у сирій золі виносу, за винятком зразка модифікованого 2М NaOH, час кристалізації 6 год. Зразок модифікований 3М NaOH, час кристалізації 12 год має приблизно в 3,8 раза більшу питому площу поверхні, загальний об'єм пор збільшився в 4 рази, в 10 разів зросла поверхня мікропор та їх об'єм (у 5 разів). Збільшення поверхні мікропор та їх об'єму пояснюється наявністю в синтезованому матеріалі цеоліту X та цеоліту Na-P1.

Цеолітний матеріал, синтезований методом стоплення золи виносу з NaOHкр, має дещо більшу питому площу поверхні за зразок, модифікований гідротермічним методом (3М, 12 год), але має в 2,5 раза більшу поверхню і об'єм мікропор, а порівняно зі золою виносу, в 26 разів більшу поверхню мікропор та

в 14 разів вищий об'єм мікропор. Результати рентгенофазового аналізу показують високий ступінь конверсії золи виносу у цеоліти X та содаліт, чим пояснюється таке значне зростання поверхні та об'єму мікропор у цьому зразку.

Табл. 2. Параметри пористої структури золи виносу та синтезованих матеріалів

	Зола виносу	Зразок, модифікований 2М NaOH, час кристалізації 6 год	Зразок, модифікований 3М NaOH, час кристалізації 12 год	Зразок, модифікований методом стоплення золи з NaOHкр, 12 год
Питома площа поверхні (BET), м ² /г	5,6157	4,3918	21,8553	28,5511
Точкова питома площа поверхні при P/P0=0,2184, м ² /г	4,8751	4,0754	16,7589	16,3987
Питома площа поверхні між 1 і 300 нм (ВІН), м ² /г	7,5185	5,6318	24,0234	26,0826
Поверхня мікропор, м ² /г	0,2111	0,4263	2,1946	5,6254
Об'єм мікропор, см ³ /г	0,000231	0,000083	0,001230	0,003224
(ВІН) Загальний об'єм пор між 1 і 300 нм, см ³ /г	0,01708	0,021918	0,068407	0,062481
Точковий загальний об'єм пор при P/P0=0,99, см ³ /г	діаметром менше ніж 225,44 нм 0,018848	діаметром менше ніж 187,42 нм 0,024312	діаметром менше ніж 100,25 нм 0,061977	діаметром менше ніж 157,0367 нм 0,060587
Середній діаметр пор по BET, нм	14,517	22,1433	14,1935	14,0082
Середній діаметр пор по ВІН, нм	9,0644	15,5671	11,3901	9,5821

У випадку зразка, модифікованого 2М NaOH, час кристалізації – 6 год, питома площа поверхні неістотно, але зменшується. У два рази зростає поверхня мікропор, але приблизно у 2,5 рази зменшується їх об'єм. За даними рентгенофазового аналізу, в цьому зразку цеолітів не виявлено. Збільшення кількості макропор та мезопор в інтервалі 19-50 нм вказує на руйнування алюмосилікатних сфер, збільшення поверхні мікропор свідчить про зародження кристалів, але малий їх об'єм говорить про неповноту реакції.

Розподіл мезо- та макропор за розмірами визначали по гілках десорбції парів азоту.

Досліджені зразки характеризуються досить широким розподілом розмірів пор, значення діаметра яких лежить в інтервалі від 1 до 80 нм. Але переважають мезопори з ефективними діаметрами ~ 3,5; 11,0 і 22,5 нм, що підтверджується диференціальними кривими розподілу розміру пор (як приклад рис. 2). Згідно зі загальноприйнятою класифікацією пор за розміром їх діаметрів (згідно з класифікацією IUPAC [8], до макропор належать пори зі середнім діаметром > 50 нм, до мікропор – пори з діаметром < 2 нм, до мезопор – пори з розміром 2-50 нм) досліджені зразки належать до адсорбентів з мезопористою структурою.

На рис. 3 наочно проілюстровано загальний вміст мезо- та макропор у досліджених зразках

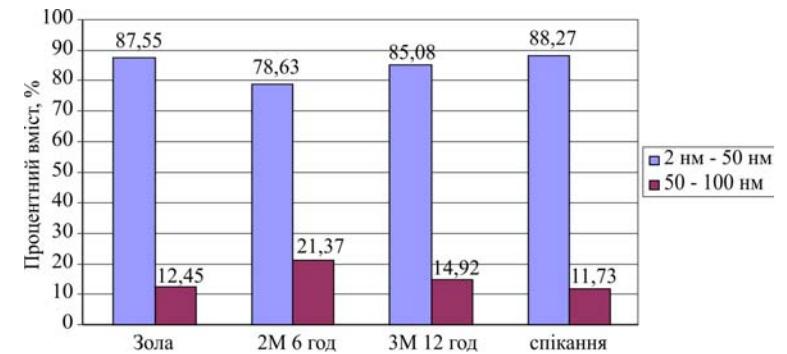


Рис. 3. Загальний вміст (%) мезо- та макропор у досліджених зразках

Дослідження за допомогою вказаних вище методів пористої структури і питомої поверхні трьох синтезованих матеріалів і золи виносу показує, що синтезовані гідротермічним методом (3М NaOH, 12 год) та методом стоплення золи виносу з NaOHкр, матеріали мають досить високу пористість за вираженого трьохмодального розподілу пор (мікро, мезо, макро). Встановлено, що співвідношення мікро- і мезопор істотно визначається особливостями будови основних компонентів синтезованих матеріалів. Так, мікропори формують цеоліт. Їх об'єм залежить не тільки від вмісту, але і від типу цеоліту та ступеня його кристалічності. Мезопори з ефективними діаметрами ~ 3,5; 11,0 і 22,5 нм формують кварц, муліт, які присутні в золі виносу, а також аморфна алюмосилікатна складова.

Наявність макро-, мезо- та мікропор на поверхні твердих тіл впливає на адсорбційні, дифузійні, механічні, капілярні й інші властивості цих систем, залежних від пористості, і визначає багато важливих особливостей перебігу адсорбційних процесів на них. Мікропори відіграють роль "молекулярних сит" у твердому тілі. Поєднання мікропор з мезо- та макропорами вказує на високі адсорбційні властивості зразків, оскільки забезпечує доступність поверхні мікропор через систему більш великих пор.

Висновок. Зіставлення результатів досліджень пористої структури та питомої поверхні, синтезованих на основі золи виносу цеолітних матеріалів різного складу і природи, показує, що зразок, синтезований гідротермічним методом 3М NaOH (час кристалізації 12 год) має приблизно таку ж площу поверхні, як і зразок, синтезований методом стоплення, але поверхня мікропор і їх об'єм є в 2,6 рази меншими. Це можна пояснити невисоким ступенем конверсії золи у цеоліт при використаних умовах синтезу. Внаслідок синтезу цеолітів на основі золи виносу методом стоплення золи з NaOHкр отримано цеолітний матеріал з найкращими параметрами пористої структури. Питома площа поверхні в 4 рази більша за площу поверхні золи виносу. Загальний об'єм пор приблизно в 3,2 рази вищий, що вираховано за P/P0=0,99 у припущенні, що пори заповнені рідким адсорбатом. Цеоліт X та содаліт, синтезовані у цьому методі, формують поверхню мікропор у 26 разів більшу, ніж у сирій золі виносу (5,63 м²/г та 0,21 м²/г відповідно) та в 14 разів вищий об'єм мікропор (0,00322 см³/г та 0,00023 см³/г відповідно).

Враховуючи це, можна вважати, що синтез на основі золи виносу цеолітних матеріалів є перспективним шляхом отримання ефективних сорбентів широкого вжитку для знешкодження забруднювачів навколишнього середовища

Література

1. Shigemoto, N. 1992. Preparation and characterisation of zeolites from coal fly ash. Nippon Kagaku Kaishi / N. Shigemoto, S. Shirakami, S. Hirano, H. Hayashi. – Vol. 5. – Pp. 484–492.
2. Moreno, N., 2001. Utilisation of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters / N. Moreno, X. Querol, C. Ayora // Environmental Science & Technology. – Vol. 35. – Pp. 3526–3534.
3. Querol, X. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview / X. Querol, N. Moreno, J.C. Umanna, A. Alastuey, E. Hernandez, A. Lopez-Soler, F. Plana // Institute of Earth Sciences "Jaume Almera", CSIC, C / Lluís Sole Sabaris, s/n, 08028 Barcelona, Spain. – 2002. – Pp. 416–417.
4. Miki Inadaa, Yukari Eguchi, Naoya Enomotob, Junichi Hojob. Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica – alumina composition. Fuel. – Vol. 84 (2005). – Pp. 299–304.
5. Molina, A. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. Minerals Engineering / A. Molina, C. Poole. – Vol. 17 (2004). – Pp. 167–173.
6. Park, M. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. Microporous Mesoporous Mater / Park, M., Choi, C.L., Lim, W.T., Kim, M.C., Choi, J., Heo, N.H., 2000 – Vol. 37. – Pp. 81–89.
7. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость : пер. с англ. / С. Грег, К. Синг. – М. : Изд-во "Мир", 1984. – 310 с.
8. Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid system / K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska // Pure&Appl. Chem. – 1985. – Vol. 57, № 4. – Pp. 603–619.
9. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemical Society, 1938. – Vol. 60, № 2. – Pp. 309–319.
10. Barret E.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E.P. Barret, L.C. Joyner, P.P. Halenda // Journal of the American Chemical Society, 1951. – Vol. 73, № 1. – Pp. 373–380.

Гумницький Я.М., Тыжбир Г.А. Пористая структура зола уноса Добротворской ТЭС и цеолитные материалы, синтезированные на ее основе

Выполнено сравнение характеристик пористой структуры зола уноса и цеолитных материалов, синтезированных на ее основе, гидротермическим методом и методом стопления зола уноса с NaOH-кр. Характеристики пористой системы рассчитаны различными методами на основе изотерм адсорбции-десорбции азота. Установлено, что модификация зола уноса способствует развитию удельной площади поверхности и увеличению объема пор всех размеров. Кроме того, формирование цеолитов существенно увеличивает поверхность микропор и их объем.

Ключевые слова: зола уноса ТЭС, синтез, цеолит, пористая структура.

Gumnytskyi Ya.M., Tyzhbir G.A. Porous structure of fly ash Dobrotvor TPP and zeolite materials synthesized on its basis

Comparison of characteristics of the porous structure of fly ash and zeolite materials synthesized on its basis, the hydrothermal method and method which involves a preliminary fusion of fly ash with a crystalline alkali. Characteristics of the porous system are calculated by different methods based on adsorption-desorption of nitrogen. Found that modification of fly ash contributes to the development of specific surface area and pore volume increase of all sizes. Besides, the formation of zeolites significantly increases the surface and micropore volume.

Keywords: fly ash of TPP, synthesis, zeolite, porous structure.

УДК 674.047 Асист. В.С. Козар; студ. С.С. Терехов – НЛТУ України, м. Львів

ЕКОНОМІЧНИЙ АНАЛІЗ ВИКОРИСТАННЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ ДЛЯ СУШІННЯ ДЕРЕВИНИ

Проаналізовано типи основних варіантів геліосистем і геліосушільних установок, їх конструкцію та область застосування. Проведено фінансовий аналіз використання сонячних технологій у сушільній галузі деревооброблення. Розроблено бізнес-план впровадження у виробництво геліосушільної камери.

Відомо, що основними енергоресурсами у деревообробному виробництві, як і в багатьох інших, є електрична і теплова енергія. Обидва види енергії використовуються у всіх, без винятку, виробництвах деревообробного комплексу, починаючи лісозаготівельним господарством і закінчуючи виробництвом високоякісних дорогих меблів. Це "рушійна сила" для механізмів, що виконують транспортування, гідротермічне та механічне оброблення деревини.

Високі темпи росту витрат енергетичних ресурсів, а також вичерпання запасів традиційних видів палива (природного газу, кам'яного вугілля, торфу тощо) на сьогодні для України визначили основні напрямки заміни дефіцитних технічних видів енергії (пари, електроенергії) нетрадиційними та відновлюваними джерелами енергії (сонячною, вітровою й енергією геотермальних джерел) шляхом виробництва низькопотенціального тепла для сушіння вологих матеріалів рослинного походження, опалення і гарячого водопостачання, що базуються насамперед на використанні цієї енергії [1]. "Левову" частку серед відновлюваних джерел енергії займає сонячне випромінювання, котре завдяки стрімкому розвитку технічного прогресу знаходить широке використання.

Для перетворення сонячного випромінювання в електроенергію досить широко застосовують сонячні батареї (фотоелектричні перетворювачі). Принцип дії фотоелектричного перетворювача ґрунтується на застосуванні явища внутрішнього фотоефекту в напівпровідниках та ефекту поділу фотогенерованих носіїв зарядів (електронів, дірок) електронно-дірковим переходом чи потенційним бар'єром типу метал-діелектрик-напівпровідник [2]. Для перетворення сонячної радіації у теплову енергію застосовують різного типу сонячні колектори, найбільш поширеними з яких є плоскі та трубні вакуумні.



Рис. 1. Плоский колектор

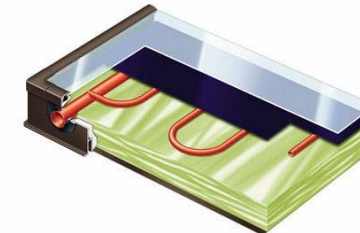


Рис. 2. Трубний вакуумний колектор

Під впливом сонячного випромінювання у поглинаючій панелі відбувається перетворення сонячної енергії в теплову, внаслідок чого, сприймаючий елемент колектора розігрівається, а рідкий теплоносіє, що проходить через нього, відбирає отримане тепло [3].