

ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗПОДІЛУ ДІАМЕТРА ПОР ПРИРОДНИХ І МОДИФІКОВАНИХ СОРБЕНТІВ

Визначено характеристику розподілу пор природних дисперсних сорбентів та їх роль у дифузійних масообмінних процесах сорбції. Встановлено, що внаслідок модифікування монтморилонітових порід Ільницького родовища сульфатною кислотою збільшується кількість перехідних та макропор, змінюється співвідношення розподілу та діаметра пор, підвищується селективна здатність до забруднювачів у рідинно-середовищі.

Ключові слова: сорбенти, адсорбція, стічні води, пори.

Постановка проблеми дослідження. Процес адсорбції великою мірою залежить від пор адсорбентів [1, 2]. Для мономолекулярної адсорбції структура пор адсорбента має значення тільки в тому випадку, коли значну кількість поверхні займають пори, діаметр яких не перевищує одного або двох діаметрів молекул адсорбтиву. Якщо ж пори дуже малі, то кількість адсорбованої речовини знижується. Адсорбенти з малими порами можна розглядати як молекулярні сита. Це явище Мак-Бен назвав персорбцією. Присутність пор малого діаметра характерна для всіх видів адсорбентів, тому кожен із них проявляє тією чи іншою мірою персорбційні властивості.

За температури, нижчої за критичну, адсорбція протікає полімолекулярно, і розмір пор адсорбента відіграє надзвичайно істотне значення в утворенні полімолекулярних адсорбованих шарів. Від розміру пор залежить верхня межа числа мономолекулярних шарів речовини, яка може бути адсорбована в цих порах. При цьому пори малого діаметра заповнюються за більш низьких відносних тисків, великі пори – за більш високих.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Про будову пор адсорбенту багато цінної інформації може дати значення густини. Якщо відомі уявна та дійсна густини адсорбенту, то можна розрахувати загальний об'єм пор. Мак-Бен запропонував класифікувати густини за чотирма групами: насипна густина (або об'ємна вага) – вага адсорбенту в одиниці об'єму рідини, уявна густина (або густина гранул) визначається витісненням ртуті, тобто рідини, яка не може проникати в пори адсорбенту; питома вага (інколи називають дійсною густиною), її визначають витісненням рідини, яка частково або повністю проникає в пори адсорбенту, і, нарешті – дійсна густина, яка належить до компактного твердого матеріалу, з якого складається адсорбент. Питома вага враховує лише частину капілярних пор, уявна густина – весь об'єм пор, а насипна густина враховує і простір між гранулами.

Під час визначення уявної густини, ймовірно, варто враховувати ефекти стиснення і проникнення. Потенційна теорія передбачає стиснення рідини, а теорія капілярної конденсації – розтяг рідини в порах. Ефект стиснення повинен переважати над ефектом розтягу в адсорбентах із дуже малими порами. Пори адсорбентів поділяються на макро-, перехідні- та мікропори. Макро- і перехідні пори слугують транспортними артеріями в процесі адсорбції [3]. Від наявності мікропор і розподілу їх за радіусами залежить не тільки

ефективність адсорбційних процесів, а і форма ізотерми [4, 11]. З іншого боку, за формою ізотерми можна скласти відносно уявлення про розподіл мікропор в адсорбенті.

Існують дві теорії, які дають відомості про розподіл пор в адсорбенті, але ні одну з них не вважають досконалою [5]. Теорія капілярної конденсації дає змогу розрахувати розподіл пор за радіусами тільки за тієї умови, що весь адсорбційний процес зумовлений тільки капілярною конденсацією. З іншого боку, теорія полімолекулярної адсорбції зовсім не враховує можливість капілярної конденсації. І тільки використання обох теорій одночасно дасть змогу наближено описати розподіл пор за радіусами в адсорбенті.

У промисловості як адсорбенти традиційно використовують активоване вугілля, алюмогелі, силікагелі та ін. Перспективною заміною згаданих адсорбентів є природні дисперсні мінерали, які володіють достатньо високою адсорбційною здатністю [5, 6]. Вагомою їх перевагою є і можливість регулювання їхньої структури шляхом модифікування, наприклад бентонітових порід сульфатною кислотою.

Монтморилоніт відносять до мінералів типу 2:1 (сітка октаєдрів укладена між двома сітками тетраєдрів). У процесі адсорбції полярних речовин гратки монтморилоніту залежно від електронної та геометричної структури адсорбату розширюються на 0,3...1,2 нм і в міжпакетному просторі розташовується один чи кілька молекулярних шарів адсорбуючої речовини. Монтморилоніт відносять до мікропоруватих сорбентів зі змінним в процесі адсорбції розміром пор. Крім первинної мікропоруватості, зумовленої кристалічною будовою, ці мінерали мають вторинні (перехідні пори), утворені зазорами між контактними лусочками. Їх радіус становить 5...9 нм. Поверхня вторинних пор і їх об'єм набагато менші за поверхню і об'єм первинних пор [9].

Основні характеристики монтморилоніту: питома поверхня – 311 м²/г; густина – 2,7 г/см³; дисперсність – 5,8 нм; кількість зв'язаної води – 17,3 мл/г; об'єм пор 0,30 см³/г; радіуси пор до 5 нм; ємність катіонного обміну – 0,71 мг-екв/г; розмір кристаліту менший 1 мг-екв/100 г. Хімічний склад монтморилоніту, %: SiO₂ – 58,41; Al₂O₃ – 19,26; Fe₂O₃ – 8,92; MgO – 1,33; CaO – 1,72; K₂O+Na₂O – 0,24; решта елементів – 10,1.

Палигорськіт – глина світло-сірого кольору, має вигляд дрібних кутастих уламків із шорсткою поверхнею, становить водний алюмосилікат магнію. Цей мінерал – проміжна ланка між шаруватими і стрічковими силікатами і належить до класу високодисперсних мінералів, володіє розвиненою питоною поверхнею і здатен до катіонного обміну [6, 10].

Палигорськіт характеризується трьохмірною структурою, яка захищає його від набухання, і належить до мінералів, що складаються зі спарених в стрічки піроксенових ланцюжків. Сусідні стрічки з'єднуються вздовж основ тетраєдрів так, що їхні кінцеві вершини в кожній стрічці спрямовані в протилежні боки. Завдяки цьому через кожну наступну стрічку в одному й тому ж напрямку повторюється простір або канал, що йде паралельно стрічці. Палигорськіт характеризується високою поглинальною здатністю. Пакуючись, стрічки утворюють пори різної форми – вторинні пори [5, 6, 8].

Активна адсорбційна поверхня становить близько $125 \text{ м}^2/\text{г}$, зумовлюється розірванням зв'язків на ребрах і торцях кристалів та присутністю обмінних іонів на поверхні мінералу. Вторинні пори палигорськіту виявляють високі адсорбційні властивості відносно до речовин органічного походження.

Основні характеристики палигорськіту: питома поверхня – $71 \text{ м}^2/\text{г}$; густина – $2,7 \text{ г}/\text{см}^3$; масова частка зерен розміром $2,5 \dots 5,0 \text{ мм}$ – не менше 90% ; радіус пор становить $6,9 \text{ нм}$; об'єм пор $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$; ємність катіонного обміну – $0,23 \text{ мг-екв}/\text{г}$; розмір кристаліту – $0,1 \dots 5 \text{ мг-екв}/100 \text{ г}$. Хімічний склад палигорськіту, %: $\text{SiO}_2 - 52,85$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,63$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7,44$; $\text{FeO} - 0,42$; $\text{MgO} - 7,21$; $\text{CaO} - 0,30$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - 0,38$; $\text{H}_2\text{O} - 9,94$; решта елементів – $10,8$.

Глауконіт – мінерал світло-зеленого, темно-зеленого або майже чорного кольору. Забарвлення залежить від вмісту в структурі трьохвалентного заліза. Глауконіт характеризується гетерогенністю катіонного складу октаедричних сіток 2:1 шару, який складається з октаедричної сітки, серцевини, зверху і знизу обгорнутих тетраедричними сітками. Октаедрична сітка утворена октаедрами, зв'язаними боковими ребрами. У кожному октаедрі чотири вершини, дві з них представлені атомами кисню, тоді як дві інші зайняті ОН-групами. Адсорбовані іони не змінюють кристалічної структури глауконіту, а іонообмінні реакції проходять на поверхні мінералу [9].

Основні характеристики глауконіту: питома поверхня – $120 \text{ м}^2/\text{г}$; густина – $2,2 \dots 2,8 \text{ г}/\text{см}^3$; розмір первинних пор – $1,5 \dots 2 \text{ нм}$; розмір вторинних пор – $3 \dots 4 \text{ нм}$; ємність катіонного обміну – $60 \text{ мг-екв}/100 \text{ г}$; твердість $2 \dots 3$. Хімічний склад глауконіту, %: $\text{SiO}_2 - 48,84$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8,45$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 18,88$; $\text{MgO} - 3,76$; $\text{CaO} - 2,03$; $\text{K}_2\text{O} - 6,14$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,31$; $\text{TiO}_2 - 0,68$; $\text{H}_2\text{O} - 4,75$; решта елементів – $5,24$.

Постановка завдання. Метою цієї роботи є визначення розміру пор природних та модифікованих адсорбентів, характерних для дифузійного масообмінного процесу під час поглинання забрудників зі стічних вод.

Виклад основного матеріалу. Механізм адсорбції можна пояснити специфікою будови і неоднорідністю поверхні монтморилоніту, насамперед, пов'язаною з наявністю адсорбційних центрів різної природи – обмінних катіонів, атомів кисню і гідроксильних груп на базальних гранях частинок, координаційно ненасичених іонів Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , а також обмінних катіонів і гідроксильних груп на бокових гранях і ребрах кристалів. Механізм адсорбції пояснюється утворенням водневих зв'язків пектинової молекули із активними позитивно зарядженими комплексами монтморилонітових частинок.

Вибірковість адсорбції бентонітовмісних глинистих мінералів пояснюється не лише наявністю мікро-, мезо-, макропор, але й участю в адсорбційних процесах нанотрубок та існуванням пор між ними, що утворилися під час формування пакетів та вільними незкомпенсованими зарядами.

Для визначення структури пор природних (глауконіту, палигорськіту та бентоніту) та модифікованих сорбентів (бентоніту) за допомогою електронного газового аналізатора використовували зразки з однаковим гранулометричним складом і середнім діаметром частинки ($1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$). Отримані результати представлені на рис.

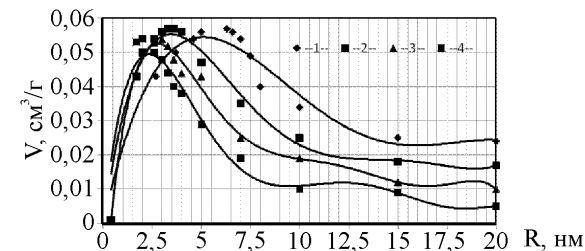


Рис. Гістограма розподілу радіусів та об'ємів пор природних дисперсних сорбентів: 1) модифікований бентоніт; 2) природний бентоніт; 3) палигорськіт; 4) глауконіт

З наведених графічних залежностей видно, що здебільшого радіус пор природних сорбентів знаходиться в діапазоні $1,8 \dots 2,5 \text{ нм}$ – мікропори та перехідні пори – $2,5 \dots 5,0 \text{ нм}$. При цьому розподіл пор за об'ємами відповідно: мікропори – $0,004 \dots 0,016 \text{ см}^3/\text{г}$, перехідні – $0,016 \dots 0,053 \text{ см}^3/\text{г}$, макропори – $0,053 \dots 0,056 \text{ см}^3/\text{г}$. Визначені радіуси і об'єми пор природних сорбентів підтверджують обґрунтування селективності адсорбції щодо забрудників у стічних водах [11]. Необхідно зазначити, що радіус пор модифікованого бентоніту Ільницького родовища зміщується в бік перехідних та макропор, що дає підставу стверджувати про розширення діапазону селективної сорбції.

Збільшення кількості перехідних пор вказує, що основний внутрішній масообмін відбувається саме в цих порах. Крім цього, в таких порах може частково відбуватись і капілярна конденсація, яка спостерігається тоді, коли сфера дії полів незкомпенсованих поверхневих сил поширюється на весь об'єм пор. Під дією цих сил рідка фаза в порах сорбенту утворюється за тисків, менших ніж тиск насиченої пари рідини над вільною поверхнею за цієї температури. Транспортними артеріями цільового компонента до перехідних пор є макропори природних та модифікованих сорбентів.

Висновки. За результатами проведених досліджень доведено, що внутрішньодифузійні масообмінні процеси проходять в області розмірів пор природних та модифікованих сорбентів, характерних для перехідних пор.

Література

- Хейфец Л.И. Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. – М. : Изд-во "Химия", 1980. – 320 с.
- Дубинин М.М. К проблемам поверхности и пористости адсорбентов / М.М. Дубинин // Известия АН СССР. – Сер.: Химия. – 1974. – № 3. – С. 996-1001.
- Аксельруд Г.А. Аналитическая теория диффузионного извлечения вещества из пористых тел : автореф. дис. на соискание учен. степени д-р хим. наук: спец. 05.17.08 – "Процессы и аппараты химических технологий" / Г.А. Аксельруд. – Минск, 1966. – 40 с.
- Дубинин М.М. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами / М.М. Дубинин, В.А. Астахов // Известия АН СССР. – Сер.: Химия, 1971. – № 1. – С. 5-28.
- Лыков А.В. Явление переноса в капиллярно-пористых телах / под ред. А.В. Лыкова. – М. : Госиздат техн-теорет. лит., 1954. – 296 с.
- Овчаренко Ф.Д. Черкасское месторождение бентонитовых и палигорскитовых глин / Ф.Д. Овчаренко, А.В. Островская, Н.Г. Кириченко, М.Г. Довгий. – К. : Вид-во "Наук. думка", 1966. – 224 с.

7. Зубехин А.П. Кристаллохимия и минералогия / А.П. Зубехин, М.М. Лось. – М. : Изд-во "Новочеркасск", 1989. – 88 с.
8. Патнис А. Основные черты поведения минералов : пер. с англ. М.А. Богомоллова / А. Патнис, Дж. Мак-Коннел. – М. : Изд-во "Мир", 1983. – 304 с.
9. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных филлосиликатов / отв. ред. Д. Архипенко. – Киев-Новосибирск : ВО "Наука", 1993. – 200 с.
10. Яременко В.А. Исследование процессов набухания и реологических свойств дисперсии монтмориллонита и палыгорскита при действии электролитов, ПАВ и температур : автореф. дисс. на соискание учен. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.11 – "Коллоидная химия" / В.А. Яременко. – К., 1980. – 21 с.
11. Петрушка І.М. Внутрішньодифузійна кінетика процесу адсорбції барвників природними сорбентами / І.М. Петрушка // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 4/6 (52). – С. 15-17.

Петрушка І.М., Тарасович О.Д., Петрушка К.І. Характеристика распределения диаметра пор природных и модифицированных сорбентов

Определены характеристики распределения пор природных дисперсных сорбентов и их роль в диффузионных массообменных процессах сорбции. Установлено, что при модифицировании монтмориллонитовых пород Ильницкого месторождения серной кислотой увеличивается количество переходных и макропор, изменяется соотношение распределения и диаметра пор, повышается селективная способность к загрязнителям в жидкой среде.

Ключевые слова: сорбенты, адсорбция, сточные воды, поры.

Petrushka I.M., Tarasovych O.D., Petrushka K.I. Characteristic of dispersed pores' diameter of natural and modified sorbents

Dispersed pores of natural dispersed sorbents and their role in diffusion mass-transfer processes of sorption are described. Amount of transition pores and macro-pores increase during modifying the montmorillonited rocks of Ilnytsk deposit with sulphate acid. Relation of distribution and diameter of pores changes, selective ability to contaminants increases in liquid medium.

Keywords: sorbents, adsorption, waste water, pores.

УДК 697.92

Аспір. Ю.В. Фурдас¹ – НУ "Львівська політехніка"

ВИЗНАЧЕННЯ ПОТУЖНОСТІ СИСТЕМИ ПІДІГРІВУ ПОБУТОВОГО БІОРЕАКТОРА

Встановлено та проаналізовано залежності зміни теплового стану рідини в біореакторі від температури зовнішнього повітря в холодний період року за різних товщин теплової ізоляції. Підтверджено доцільність використання теплової ізоляції для зменшення тепловтрат резервуару біогазової установки. Визначено кількість теплоти необхідної для підігріву метантенка. Результати досліджень представлено у графічному та емпіричному вигляді.

Ключові слова: біогазова установка, біореактор, метантенк, температурний режим, біогаз.

Актуальність роботи. Основною умовою роботи будь-якої біогазової установки є підтримання обраного постійного температурного режиму в середині резервуару, незалежно від температури навколишнього середовища.

¹ Наук. керівник: доц. В.М. Желих, канд. техн. наук

Метаноутворювальні бактерії в безкисневих умовах можуть виділяти біогаз в температурному діапазоні від 0 °С до 70 °С.

Періодична зміна температури органічної сировини в метантенку збільшує тривалість процесу бродіння. Чим більше відхилення значень температури від необхідної для анаеробного процесу, тим більший час розкладу біомаси. Наприклад, у разі пониження температури з 50 °С до 40 °С і підтримання цього значення протягом двох діб із подальшим підвищенням її до 50 °С вихід біогазу протягом кількох наступних діб зменшується приблизно на 11 %, а у разі підтримання температури 40 °С протягом п'яти діб – на 37 %. Повна зупинка процесу метаноутворення відбувається внаслідок зниження температури біомаси від 50 °С до 20 °С і підтримання такого температурного режиму протягом п'яти діб [1]. Тому виникає потреба забезпечувати біореактор необхідною кількістю теплової енергії під час усього циклу бродіння.

Щоб підтримувати необхідну температуру, потрібно постійно здійснювати теплопостачання до зброджувальної маси. Для підігріву субстрату використовують теплообмінники, які розташовані в середині біореактора або поза його межами. Для зменшення тепловтрат у холодний період року стінки резервуару облаштовують теплоізоляційним матеріалом.

Мета та завдання. Встановлення закономірностей зміни потужності системи підігріву біореактора із врахуванням температури навколишнього середовища і теплової ізоляції різної товщини.

Експериментальні дослідження та їх аналіз. Вибір кількості та умов проведення дослідів експериментальних досліджень, необхідних для визначення теплової потужності системи підігріву біореактора, проводили на основі планування експерименту. При цьому визначальними факторами була температура довкілля t_z , °С і товщина теплової ізоляції δ , м.

Температуру навколишнього середовища та температуру сировини вимірювали електронним термометром OR-WS003 з зовнішнім та внутрішнім давачем. Під час проведення досліджень товщина теплової ізоляції з мінеральної вати змінювалась від 0,05 м до 0,15 м, а температура зовнішнього повітря знаходилась в межах від -0 °С до -20 °С

Необхідну кількість дослідів визначали за формулою [2]:

$$N = p^k. \quad (1)$$

У цій залежності: p – кількість рівнів факторів експерименту, $p = 2$; k – кількість факторів, $k = 2$. Отже, кількість дослідів дорівнювала $N = 2^2 = 4$. Для визначення впливу вказаних факторів проводили повний факторний експеримент, що складався з чотирьох дослідів. На табл. наведено план-матрицю двофакторного експерименту.

Функція відгуку є кількість теплоти, що втрачається через стінку резервуару Q , Вт. Для кожного з дослідів кількість теплоти визначали як середнє арифметичне від суми місцевих значень:

$$Q = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^K Q_i, \text{ Вт}, \quad (2)$$