

Матко Світлана Василівна Matko Svitlana Vasylivna.

Мельник Людмила Миколаївна, Мельник Людмила Николаевна, Melnik Ludmila Mykolaivna.

Марценюк Александр Степанович, Марценюк Олександр Степанович, Marcenyuk Oleksandr Stepanovich

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗМОЧУВАННЯ ПАЛИГОРСЬКИТА ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ ПАЛЫГОРСКИТА THE STUDY OF THE PROCESS OF PALIGORSCIT MOISTENING

Досліджено процес змочування палигорськита яблучним соком. Запропоновано модель будови частинки палигорськита та рівняння для розрахунку швидкості і тривалості змочування капілярів адсорбента і підтверджено їх адекватність. Розраховано рушійну силу процесу і розміри пор.

Ключові слова: змочування, палигорськит, капіляри, швидкість.

Исследован процесс смачивания палыгорськита яблочным соком. Предложена модель строения частицы палигорськита и уравнения для расчета скорости и длительности смачивания капилляров адсорбента и подтверждена их адекватность. Рассчитана движущая сила процесса и размеры пор.

Ключевые слова: смачивание, палыгорськит, капилляры, скорость.

The process of moistening of paligorscit with apple juice has been explored. The structure model of the paligorscit particle and an equation for computation of speed and duration of moistening of capillaries of the adsorbent and their adequacy has been offered and confirmed. Motive force of the process and the sizes of the pores have been calculated.

Keywords: moistening, paligorscit, capillaries, speed.

Адсорбція цільових компонентів поверхнею пор адсорбента відбувається одночасно із заповненням пор рідиною, тому при встановленні адсорбційної рівноваги важливим є визначення швидкості руху рідини в капілярах.

Основні фізико-хімічні властивості глинистих мінералів зводяться до взаємодії їхньої поверхні з молекулами або іонами дисперсійного середовища. Змочування є результатом міжмолекулярної взаємодії в зоні контакту фаз [1].

Рух рідини в порах адсорбента (в капілярах) можна описати за допомогою рівнянь Нав'є-Стокса за відповідних граничних умов. Однак розв'язати ці рівняння з метою вирішення практичних задач вдавалося лише у спрощеному вигляді [1]. У технічній гідравліці віддають перевагу рівнянням руху ідеальної рідини, доповнюючи їх додатковими членами і включаючи поправочні коефіцієнти, які враховують фізичні особливості реальних рідин.

При вивченні змочування розрізняють [2,3] відкриті (наскрізні) канали і закриті, які не мають виходу з протилежного боку. Механізм заповнення цих каналів – різний. Рідина, що заходить у відкритий канал витісняє з нього повітря в протилежну сторону і не зустрічає сильного опору. У закритому ж каналі повітря затискується, рідина може потрапити в канал лише тоді, коли повітря, що знаходиться в ньому при надлишковому тиску розчиниться у рідині [4], тому заповнення закритих капілярів розтягується на тривалий час порівняно з часом заповнення відкритих каналів.

На практиці частинки капілярно-пористих тіл мають капіляри різного ефективного радіуса, тому їх змочування відбувається під дією різниці лапласівських сил тиску, створюваних менісками різного діаметра

$$\Delta P_{\text{л}} = \frac{2 \cdot \sigma}{R}, \quad (1)$$

де $\Delta P_{\text{л}}$ – лапласівська сила тиску (додаткова сила тиску, викликана кривизною поверхні); σ – поверхневий натяг, Н/м; R – радіус кривизни, який у випадку дрібних капілярів у першому наближенні може бути прийнятим рівним радіусу капіляра.

Заповнення пор рідиною підпорядковується законам руху рідини в капілярах та залежить від швидкості розчинення повітря в рідині, її густини і в'язкості, величини створюваного капілярного тиску, форми і розмірів капілярів, змочуваності поверхні адсорбента [4].

При зануренні адсорбента у рідину його пори спочатку не заповнені рідиною і в них знаходиться повітря. У цьому випадку рідина спочатку контактує з повітрям біля порового входу, а потім під дією сил капілярного тиску [5] входить у вільну частину пор, стискуючи в них повітря. Наступною стадією є розчинення повітря в рідині і поступове проникання рідини в глибину пор. Одночасно з заповненням пор рідиною відбувається адсорбція цільових компонентів поверхнею пор, а оскільки їх концентрація, як правило – невисока, то заряджені місця поверхні пор заповнюються компонентом лише частково, а до решти (більшості) заряджених місць залежно від їх полярності приєднуються групи H^+ і OH^- , утворені внаслідок дисоціації води.

Внаслідок подрібнення твердого матеріалу отримуємо гамму різноманітних за формою і розміром частинок, поверхня яких є, в основному, шорсткою, крім цього напруження у твердих тілах, що виникають під час подрібнення, призводять до утворення мережі тріщин, форма і розміри яких змінюються у широкому діапазоні. З метою спрощення розрахункових залежностей умовно частинки кутастої неправильної форми замінюємо еквівалентними кулястими частинками ($\phi=0,4\dots0,65$), а звивисті канали змінного перерізу, якими рухається волога і високомолекулярних сполук, прямими каналами, які є рівновеликими і мають постійний поперечний переріз.

Середньгеометричний діаметр частинок фракції 3,0...2,0 мм обчислюємо:

$$d = \sqrt{d_{\text{max}} \cdot d_{\text{min}}} = \sqrt{2,0 \cdot 3,0} = 2,45 \text{ мм} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}$$

Модель будови частинки палигорськіта, в порах якого міститься повітря, що підлягає видаленню у процесі змочування, можна подати як тверде тіло, пронизане системою пор з розмірами від 0,5 до 100...200 нм (і більше). Розміри мікропор співрозмірні з розмірами проміжків між суміжними порами, утвореними адсорбентом, таким чином, всі атоми, молекули адсорбента



Рис. Модель будови частинки палигорськіта (мікропори не зображені)

здійснюється підведення речовин до мікропор. Їх стінки утворені великою кількістю атомів і молекул адсорбента, для

цього випадку набуває фізичного змісту поняття про поверхню розділу фаз, тобто про поверхню пор адсорбента. Зазвичай поверхню адсорбента відносять до одиниці його маси і називають питомою поверхнею.

При зануренні у рідину частинки палигорськіта (еквівалентного діаметра $2,45 \cdot 10^{-3}$ м) пори заповнюються з усіх сторін на глибину, що дорівнює радіусу частинки $r = 1,225 \cdot 10^{-3}$ м.

Робимо припущення, що макро-, мезо- і мікропори в об'ємі частинки розміщені рівномірно. Розрахуємо визначальну максимальну лінійну довжину капілярів різного розміру. Розташування пор наступне: макрокапіляри рівномірно у трьох взаємно перпендикулярних напрямках пронизують пористе тіло, утворюючи своєрідні комірки кубічної форми між порами. Щоб рідина з поверхні частинки дійшла до центру, вона повинна пройти відстань (найбільша характеристична довжина макропор), рівну радіусу частинки $r = 1,225 \cdot 10^{-3}$ м.

Всередині утворених макропорами умовних комірок у взаємно перпендикулярних напрямках розташовані мезопори, у які просочується рідина з макропор. Найбільша довжина мезопор рівна половині відстані між макропорами, оскільки рідина змочує їх з обох боків.

Мікропори заповнюються рідиною, що надходить з мезопор, і їх найбільша довжина $l_{\text{мікро}}$ дорівнює половині відстані між мезопорами.

$$\text{Об'єм частинки: } V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (1,225 \cdot 10^{-3})^3 = 7,70 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3.$$

$$\text{Об'єм макропор: } V_{\text{макро}} = 0,07 \cdot 7,70 \cdot 10^{-9} = 0,54 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3.$$

$$\text{При площі перерізу макропор } S_{\text{макро}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{макро}}^2}{4} = \frac{3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-7})^2}{4} = 3,14 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$$
$$\text{загальна довжина макропор } l_{\text{макро}} = V_{\text{макро}} / S_{\text{макро}} = 0,54 \cdot 10^{-9} / 3,14 \cdot 10^{-14} = 17,19 \cdot 10^3 \text{ м}.$$

У комірках макропор розміщені мезопори з ефективними діаметром $1,6 \cdot 10^{-8}$ м загальним об'ємом 78 %, тобто об'єм мезопор $V_{\text{мезо}} = 0,78 \cdot 7,70 \cdot 10^{-9} = 6,01 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$.

Площа перерізу мезопор $S_{\text{мезо}} = 3,14 \cdot (1,6 \cdot 10^{-8})^2 / 4 = 2,01 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$; загальна довжина мезопор $l_{\text{мезо}} = 6,01 \cdot 10^{-9} / 2,01 \cdot 10^{-16} = 2,99 \cdot 10^7 \text{ м}$.

$$\text{Об'єм мікропор: } V_{\text{мікро}} = 0,15 \cdot 7,70 \cdot 10^{-9} = 1,12 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3.$$

Площа перерізу мікропор $S_{\text{мікро}} = 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-9})^2 / 4 = 3,14 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$; загальна довжина мікропор $l_{\text{мікро}} = 1,12 \cdot 10^{-9} / 3,14 \cdot 10^{-18} = 3,57 \cdot 10^8 \text{ м}$.

Таким чином, можна наближено вважати, що при зануренні частинки палигорськіта еквівалентним діаметром $2,45 \cdot 10^{-3}$ м у рідину спочатку заповнюються макропори ефективним діаметром $2 \cdot 10^{-7}$ м максимальною довжиною $1,225 \cdot 10^{-3}$ м, а потім мезопори діаметром $1,6 \cdot 10^{-8}$ м та мікропори діаметром $2 \cdot 10^{-9}$ м.

Лапласівська сила тиску у мікрокапілярах $\Delta P_{\text{л мікро}}$ перевищує силу тиску, що створюється в макрокапілярах $\Delta P_{\text{л макро}}$, внаслідок чого рідина засмоктується в мікрокапіляри, створюючи рушійну силу:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{л мікро}} - \Delta P_{\text{л макро}} \quad (2)$$

Лапласівській тиск (спрямований усередину мікропор) визначаємо за формулою (1): $\Delta P_{\text{л мікро}} = \frac{2 \cdot 75,9 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-9}} = 151,8 \cdot 10^6 \text{ Па}$

Відповідно для мезо- і макропор:

$$\Delta P_{\text{л мезо}} = \frac{2 \cdot 75,9 \cdot 10^{-3}}{0,8 \cdot 10^{-8}} = 189,75 \cdot 10^5 \text{ Па}, \quad \Delta P_{\text{л макро}} = \frac{2 \cdot 75,9 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-7}} = 151,8 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Врахуємо вплив сили тяжіння у капілярах. Для частинки висотою $2,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ створюваний силою тиск становить $P = \rho \cdot g \cdot h = 25,26 \text{ Па}$ ($\rho = 1051 \text{ кг/м}^3$, $h = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}$). Отримане значення на 5...7 порядків менше від тисків створюваних силами поверхневого натягу, тому у подальшому може не враховуватися.

Заповнення мікропор внаслідок великої рушійної сили і малої довжини пор відбувається дуже швидко і може не враховуватися. Тому тривалість змочування частинок палигорськіту визначимо як суму часу проходження рідини через мезо- і макропори.

Для мезопор різниця між лапласівськими тисками з двох сторін:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{л мікро}} - \Delta P_{\text{л мезо}} = 151,8 \cdot 10^6 - 189,75 \cdot 10^5 = 132,825 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

При цьому швидкість руху рідини в мезопорах частинок адсорбенту знаходимо, використовуючи формулу Пуазейля:

$$w = \frac{\Delta P \cdot d^2}{32 \cdot \mu \cdot l} = \frac{132,825 \cdot 10^6 \cdot (1,6 \cdot 10^{-8})^2}{32 \cdot 1,35 \cdot 10^{-3} \cdot 1,225 \cdot 10^{-3}} = 6,43 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}.$$

$$\text{Тривалість руху рідини через мезопори: } \tau = \frac{l}{w} = \frac{1,225 \cdot 10^{-3}}{6,43 \cdot 10^{-4}} = 1,91 \text{ с}.$$

Для макропор різниця між лапласівськими тисками з двох сторін:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{л мезо}} - \Delta P_{\text{л макро}} = 189,75 \cdot 10^5 - 151,8 \cdot 10^4 = 174,57 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Швидкість руху рідини в макропорах:

$$w = \frac{174,57 \cdot 10^5 \cdot (2 \cdot 10^{-7})^2}{32 \cdot 1,35 \cdot 10^{-3} \cdot 1,225 \cdot 10^{-3}} = 13,2 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}.$$

$$\text{Тривалість руху рідини через макропори: } \tau = \frac{1,225 \cdot 10^{-3}}{13,2 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \text{ с}.$$

Загальна тривалість змочування частинки палигорськіта еквівалентним діаметром $2,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ з урахуванням звивистості капілярів мезопор та макропор: $\Sigma \tau = 1,35 \cdot (1,91 + 0,10) = 2,71 \text{ с}$, яку підтверджено експериментально наступним чином: фіксували час видалення бульбашок повітря після внесення підготовленого адсорбента у сік.

У випадку врахування гідрофільності поверхні адсорбента рівняння Лапласа і Пуазейля набудуть вигляду: $\Delta P_{\text{л}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{R}$; $w = \frac{\Delta P \cdot d^2}{32 \cdot \mu \cdot l} = \frac{\Delta P \cdot 4R^2}{32 \cdot \mu \cdot l} = \frac{\Delta P \cdot R^2}{8 \cdot \mu \cdot l}$ звідки для відкритого капіляра, у який заходить рідина з однієї сторони (з урахуванням $\sigma \cdot \cos \theta$ гідрофільності поверхні і без врахування сили тяжіння):

$$w = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta \cdot R^2}{8 \cdot R \cdot \mu \cdot l} = \frac{\sigma \cdot \cos \theta \cdot R}{4 \cdot \mu \cdot l}, \quad (3)$$

де σ — коефіцієнт поверхневого натягу, Н/м; R - радіус капіляра, м; l — довжина капіляра, м.

Швидкість змочування капіляра, кінці якого мають радіуси R_1 і R_2 дорівнює:

$$w = \frac{\sigma \cdot \cos\theta}{4 \cdot \mu \cdot l} \cdot (R_1 - R_2), \quad (4)$$

$$\text{а тривалість заповнення капіляру: } \tau = \frac{l}{w} = \frac{4 \cdot \mu \cdot l^2}{\cos\theta \cdot \sigma \cdot (R_1 - R_2)} \quad (5).$$

Проаналізуємо (3 – 4), якщо поверхня капілярів гідрофільна (добре змочується: крайовий кут змочування прямує до нуля $\theta \rightarrow 0$) і $\cos\theta \rightarrow 1$, то множник $\frac{\sigma \cdot \cos\theta}{4 \cdot \mu \cdot l}$ і w приймають максимального значення. Якщо $\theta \rightarrow 90^\circ$, $\cos\theta \rightarrow 0$, внутрішня поверхня капіляра не змочується, цей множник і w наближаються до нуля, рушійна сила заповнення капілярів падає. При $\theta > 90^\circ$ $\cos\theta$ набуває від'ємного значення і заповнення капілярів припиняється. Таким чином, рівняння (3 – 4) можуть бути застосовані в умовах гідрофільності капілярів: $0 \leq \cos\theta \leq 1$.

Висновки. 1. Досліджено і обґрунтовано процес змочування палигорськіта яблучним соком, аналітично і експериментально встановлено його швидкість і тривалість.

2. Запропоновано модель будови частинки палигорськіта із взаємним розташуванням макро-, мезо- і мікропор.

3. Визначено рушійну силу процесу змочування частинки палигорськіту яблучним соком та параметри пор.

4. Наведено формули для розрахунку швидкості і тривалості змочування із врахуванням гідрофільності поверхні

ЛІТЕРАТУРА

1. Аксельруд Г. Б. Введение в капиллярно-химическую технологию / Г. Б. Аксельруд, М. А. Альтшулер. – М.: Химия, 1983. – 263 с.
2. Абрамец А.М., Лиштван Я.Я. Чураев Н.В. Массоперенос в природных дисперсных системах. – Минск : Наука і техніка. 1992. – 288 с.
3. Неймарк И. Е. Пores в твердых телах и их значение в технологических процессах / Неймарк И. Е. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
4. Білонога Л.Ю. Залежність швидкості руху рідин у закритих вертикальних капілярах від ряду їх фізичних характеристик / Л.Ю. Білонога // Науковий вісник Львівської державної академії ветеринарної медицини ім. С.З. Гжицького. – 1999. – Т.1, № 4. – С. 185–188.
5. Смачивание гидрофобного кремнезема и тефлона водными растворами спиртов / С. В. Паховчишин, В.В. Манк, А.А. Чуйко [та ін.] // Докл АН. – 1992. – N. 4. – С. 253–257.