

матеріалу під цією зоною. Водночас гідравлічний опір шару складається з опору як вологого, так і сухого матеріалу. Значною мірою можна зменшити енергозатрати за рахунок зменшення перепаду тиску. Це здійснюється шляхом видалення із зони тепломасообміну шару висушеного матеріалу. Такий процес мусить відбуватися синхронно, з поглибленням зони сушіння, тобто практично на межі сухий – вологий матеріал.

Для вирішення цього завдання необхідно провести комплексне дослідження гідродинаміки, динаміки і кінетики сушіння. Першим етапом такого комплексного дослідження є вивчення гідродинаміки як сухого, так і вологого матеріалу. Для цього було проведено серію досліджень, які свідчать про вплив збільшення товщини шару на його опір в певному діапазоні зміни швидкостей теплоносія (рис.1). Як і слід було очікувати, незначне збільшення шару дисперсного матеріалу призводить до різкого збільшення гідравлічного опору. Так, при швидкості 0,02 м/с і зростанні товщини від  $0,5 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  м гідравлічний опір зростає з 3 000 до 20 100 Па, тобто майже в сім разів. Тобто, дослідження підтверджують думку про те, що при зворотній операції в процесі сушіння гідравлічний опір буде зменшуватися, а швидкість сушіння і енергетичні затрати будуть збільшуватися. Результати вивчення зміни гідравлічного опору і швидкості руху теплоносія крізь шар вологого матеріалу показано на рис.2, з якого випливає, що наші уявлення про механізм процесу сушіння є правильними. Тобто із зменшенням гідравлічного опору шару зростає швидкість руху теплоносія крізь матеріал, що власне підтверджує механізм фільтраційного сушіння. Отже, в промислових умовах при запропонованому методі сушіння зменшення гідравлічного опору і збільшення руху теплоносія буде відбуватися не тільки за рахунок зменшення висоти шару матеріалу, але й за рахунок зменшення вологості. Взаємозв'язок зміни перепаду тисків залежно від зміни швидкості руху теплоносія через шар показано на рис.3. Узагальнення отриманих результатів з врахуванням кінетики процесу сушіння покладені в основу обґрунтування параметрів процесу і конструктивних особливостей сушарки.

1. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов. М., 1988. 2. Разладин Ю.С., Сагань И.И., Стабников В.Н. Использование вторичных энергоресурсов в пищевой промышленности. М., 1984. 3. Ханик Я.М., Аль-Ашкар Ясер. Гідродинаміка фільтраційного процесу сушіння піску // Хімічна промисловість України. К., 1996. № 6. С.33.

УДК 553.061

Одноріг З.С., Мальований М.С.  
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХІПЕ

## КИСЛОТНА МОДИФІКАЦІЯ КЛИНОПТИЛОЛІТУ

© Одноріг З.С., Мальований М.С., 2000

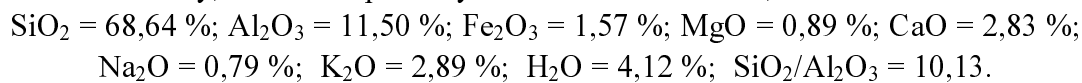
Визначено ефекти фізичної та хімічної обробки на катіонний обмін та хімічну структуру клиноптилоліту. Значення катіонообмінної здатності коливаються в межах від 1 до 35 мг-екв / 100 г.

We determined the effects of physical and chemical treatment on cation exchange and chemical structure. Cation exchange capacity values ranged from 1 to 35 mg-eq/100 g.

Природні цеоліти – це відносно новий клас мінеральної сировини, яка використовується в технологічних процесах очищення та доочищення промислових стічних та поверхневих вод. Розвинута питома поверхня, хороші адгезійні, адсорбційні та іонообмінні властивості цеолітів дають можливість ефективно вилучати з їх допомогою із рідини, яка очищається, зважені, колоїдні та розчинені забруднюючі речовини органічного і неорганічного походження, серед них – іони амонію, важких металів та радіонукліди.

Негативний заряд у порожнинах цеолітів з'являється через ізоморфне заміщення атома кремнію на атом алюмінію. Завдяки цьому заряду порожнини цеолітів діють як адсорбційні центри. Фізичний зміст процесу полягає в тому, що прагнення зберегти нейтральний заряд “спонукає” цеоліт проявляти свої адсорбційні властивості, котрі працюють лише за наявності порожнин та каналів, розміри яких є співрозмірними із розмірами молекул. Різноманітність властивостей цеолітів обумовлено їх іонообмінною здатністю, що дозволяє вважати цеоліти еталонною моделлю для вивчення іонообмінних процесів. Високий рівень кристалізації клиноптилоліту означає, що канали і порожнини є чітко сформованими як за формою, так і за розміром. Це дає можливість цеоліту відбракувати іони ще й за ознакою їх величини. Крім ефекту іонного сита, цеоліти володіють низкою інших механізмів селективного відбору. Відмінність іонообмінного механізму є те, що насичення обміну може бути досягнутим до того, як усі 100 % іонів візьмуть участь в обміні.

Значні запаси природних цеолітів є в Україні, що обумовлює перспективи використання цих мінералів у різних галузях промисловості та сільського господарства. Хімічний склад клиноптилоліту, який використовувався для досліджень, такий:



Сорбційна ємність природного клиноптилоліту Сокирницького родовища може бути збільшена попередньою обробкою мінералу різними модифікуючими агентами: розчинами кислот, лугів, солей. Модифікування полягає в переводі катіонної форми цеоліту у водневу, що призводить до деблокування вхідних вікон і сорбційних порожнин цеоліту, а отже до збільшення об'єму мікро- та перехідних пор та зростання питомої поверхні вторинних пор. Згідно з літературними даними [1,2] це дозволяє збільшити сорбційну ємність відносно до іонів важких металів. Для кислотної модифікації доцільно використовувати соляну кислоту, завдяки летючості якої можна легко після відмивання і нагрівання позбутися її слідів.

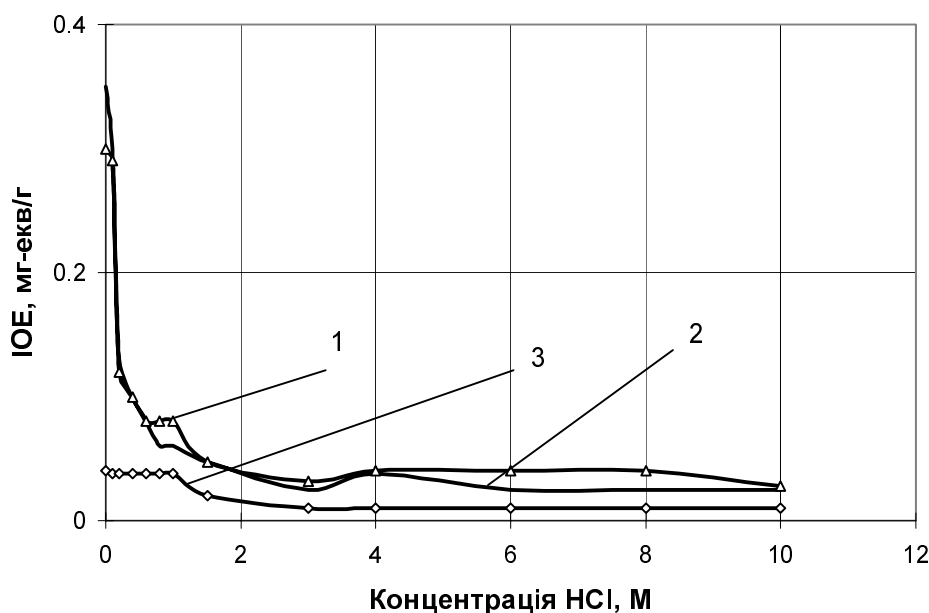
Дослідження, результати яких наведено нижче, присвячені вивченню декатіонування природного клиноптилоліту Сокирницького родовища в процесі модифікування його розчинами соляної кислоти різної концентрації за таких умов: розмір зерен – фракція 0 – 40 мкм, концентрація HCl – 0,5...30 % ; температура – 20 °C; час контакту – 2 години. Після обробки зразки промивали до нейтральної реакції промивної води. В подальшому проводили температурну активацію обробленого клиноптилоліту (T = 100 °C; 200 °C; 400 °C) і насичували його розчином кристалогідрату сульфату міді в статичних умовах за умови постійного перемішування. Концентрацію іонів міді встановлювали методом комплексонометрії та колориметрії.

Експериментальні результати наведені на рисунку. Помітне розчинення оксидів алюмінію, яке супроводжується частковим руйнуванням структури клиноптилоліту, починається після підвищення концентрації соляної кислоти до 0.4 М. В подальшому із зростанням ступеня деалюмування питома поверхня вторинних пор сильно зменшується, як і іонообмінна ємність.

Клиноптилоліт є цеолітом із каркасом, що незначно змінюється при дегідратації. Розміри каналів в гідратованому та негідратованому стані є близькими, вони зберігають свою здатність до регідратації і сорбції.

Дегідратація цеолітів є комплексним процесом, і виділити в чистому вигляді вплив одного чи іншого фактору досить важко. Експериментально встановлено [1], що клиноптилоліт має криву ДТА із одним широким низькотемпературним ендотермічним ефектом (140...200 °С). Ця особливість пояснюється “двофазною” будовою цеолітної води. Частина молекул води є жорстко зв’язана із каркасом, а інша, більша частина, здатна дифундувати в каналах структури. Жорстко зв’язані молекули води можуть певною мірою блокувати цеолітні канали. Тому нами для експериментів вибрано діапазон температур 100...400 °С. Зміна температури в діапазоні 100...200 °С мало впливає на адсорбційну ємність клиноптилоліту, тоді як термоактивація приводить до зниження обмінної ємності зразків (температура вище за 400 °С).

Клиноптилоліт, оброблений катіонами міді (II), є не лише дешевим адсорбентом, значно покращується також його селективність до оксиду вуглецю (II), яка є навіть вищою, ніж у синтетичних цеолітів за умови однакового вмісту катіонів міді [2].



Залежність іонообмінної ємності цеоліта відносно міді від концентрації соляної кислоти при температурах термообробки:  
1 – 100 °С; 2 – 200 °С; 3 – 400 °С.

Природні осадові цеоліти є складними і непостійними за складом багатокомпонентними системами; їхні фізико-хімічні властивості суттєво залежать від вмісту цеолітної фази в породі, типу катіонообмінної форми та характеру домішок. Отже, навіть за умови однакового вмісту цеолітної фази в породі може спостерігатися незбіжність у властивостях окремих зразків.

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н. и др. *Природные цеолиты*. М., 1985. 2. *Використання природних цеолітів Сокирницького родовища в народному господарстві*. Черкаси, 1991.