

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АДсорбЕНТОВ ВЫСОКОЙ ПОРИСТОСТИ

Ж.Б.Калдыбекова, А.М.Бренер, К.К.Сырманова
ЮКГУ им. М. Ауезова, г. Шымкент

При производстве пористых адсорбентов одной из основных задач является создание высокой пористости, характеризующейся также однородностью распределения пор по объему слоя. Эти требования определяют способ и параметры процесса формования, а также тип пористой структуры и свойства изделий. От реологических характеристик связующего при производстве пористых материалов с ячеистой структурой из вязкотекучих композиций путем вспучивания зависят расход связующего, длительность циклов перемешивания и формования [1, 2]. Обеспечение оптимальных режимов процессов поризации и достижение необходимых геометрических характеристик адсорбционного слоя требует понимания особенностей формирования структуры слоя и теоретического описания этого сложного процесса. В настоящей статье описаны некоторые аспекты математического моделирования геометрической структуры пористых адсорбентов.

Регулирование реологических свойств при получении высокопористых адсорбентов стремятся осуществлять комплексом различных приемов: внешними воздействиями на структурированные смеси, в частности, вибрациями, вызывающими тиксотропный эффект, или введением поверхностно-активных веществ, изменением температуры и т.д. Необходимость такого комбинирования приемов обусловлена тем, что ни один из известных приемов не лишен недостатков [3, 4].

В основу удаления порообразователя положено испарение или выжигание порообразователя, которое происходит при средне- или высокотемпературном воздействии. В качестве порообразователей применяют воду, легколетучие жидкости, выгорающие твердые добавки. При использовании выгорающих добавок образуется, как правило, ячеистая пористая структура, при применении испаряющихся жидкостей – пористо-капиллярная.

Если известны массовая концентрация порообразователя в материале C_p и массовая концентрация структурообразующего материала C_m , то пористость образующегося материала можно рассчитать по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C_p / \rho_p}{C_p / \rho_p + C_m / \rho_m}, \quad (1)$$

где ρ_p и ρ_m - плотности порообразователя и структурообразующего вещества соответственно.

Способ неплотной упаковки используют при изготовлении волокнистых и зернистых высокопористых материалов. Применительно к волокнистым материалам этот способ основан на свойлачиваемости, т. е. на перепутывании волокон и удержании приданной изделию формы за счет трения и зацепления волокон между собой [2, 3]. В результате получают волокнистую пористую структуру, характеристики которой зависят от толщины и длины применяемых волокон, а сохранение первоначальных свойств – от упругости волокон. Увеличение общей пористости предопределяется, прежде всего, применением монофракционного состава зерен, а уменьшение характерного размера пор - снижением их среднего размера.

Одним из наиболее широко распространенных способов является вспучивание. Этот способ поризации основан на выделении в пластично-вязкой массе или введении в нее газовой фазы в виде водорода, кислорода, диоксида углерода, паров воды, воздуха, изопентана, фреона и др. В результате насыщения массы газовой фазой увеличивается ее объем – происходит вспучивание (вспенивание). Образуется дисперсная система – воздух в «жидкости», твердеющая при дальнейшей технологической обработке. При вспучивании формируется ячеисто-пористая структура, общий объем пористости которой зависит от количества введенного и удержанного массой газообразного компонента. Решающее влияние на показатели пористой структуры ока-

зывают реологические характеристики пористых масс. Общим для всех разновидностей вспучивания является пластично-вязкое состояние поризуемых масс в период их поризации, т. е. поризуемые массы должны обладать способностью необратимо деформироваться (течь) без разрыва сплошности.

Существует единственный материал, вспучивание которого происходит без его перехода в пластично-вязкое (пиропластическое) состояние – вермикулит [2]. При этом образуется пластинчатая пористость за счет раздвижки пластинок слюды межпакетной водой, переходящей в паробразное состояние при нагревании частиц вермикулита до высокой температуры.

Поэтому описание структуры пористого материала на основе вермикулита требует применения динамических моделей, включающих стадии паробразования в межпакетном пространстве и переориентации слюдяных элементов под воздействием давления образующегося пара.

Поэтому для вермикулита временную эволюцию пористости материала при вспучивании можно описывать логистической функцией типа:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1}{1 + \exp(-t/\tau)}, \quad (2)$$

где ε_0 - начальная пористость до процесса вспучивания;

ε_1 - «ресурс» пористости, обусловленный переориентацией, раздвижкой и короблением пластинок слюды;

τ - характерное время интенсивного вспучивания, определяющееся интенсивностью теплового режима.

Для зернистых монофракционных материалов реализуется один из трех типов упаковки: октаэдрическая, тетраэдрическая и ромбоэдрическая [4].

Если при октаэдрической упаковке число слоев зерен на единицу толщины материала равно k , то удельная пористость слоя определяется по формуле [5]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\pi k}{3\sqrt{2}(\sqrt{2} - 1 + k)}. \quad (3)$$

При использовании волокнистых материалов модель регулярной укладки не дает адекватное описание структуры пористого слоя. Установлено, что флуктуация порозности в этом случае с хорошей точностью подчиняется закону Гаусса со средней порозностью $\bar{\varepsilon}$ [5]:

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[-\frac{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}{2\Delta^2}\right]. \quad (4)$$

В случае применения поризованного связующего в виде пеномассы материал получают с ячеистой пористостью, складывающейся из пористости зерен и пористости связующего:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \varepsilon_s. \quad (5)$$

Результаты исследований внутренней структуры адсорбционных слоев методами изотерм адсорбции позволяют сделать вывод, что внутренняя поверхность пористого слоя характеризуется чрезвычайно сложной развитой формой и может быть описана методами фрактальной геометрии [5, 6].

При этом внутренняя поверхность слоя характеризуется фрактальной размерностью D , более высокой, чем «обычная» геометрическая размерность поверхности [7, 8]:

$$2 \leq D \leq 3. \quad (6)$$

Конкретное значение пористости и внутренней поверхности зависит от начальных геометрических характеристик слоя, т.е. размера гранул и способа их укладки и размера отлагающихся в слое молекул.

Характеристический размер при вспучивании имеет порядок среднего размера зерна $\sim l$. При масштабе длины $\delta \sim l$, определяемом наименьшей площадью адсорбции

$$\sigma_{\min} \approx \delta^2, \quad (7)$$

количество вещества, адсорбируемого в слое с фрактальной поверхностью, будет изменяться по закону:

$$n \sim \delta^{-D} \approx \sigma_{\min}^{-D/2} . \quad (8)$$

Основной вопрос, таким образом, сводится к определению двух характеристик слоя: минимальной поверхности адсорбции σ , которая связана с пористостью слоя, и фрактальной размерности D , которая зависит от размера и способа укладки гранул. Можно сделать следующие оценки.

Пусть R - некоторый характерный радиус описанной вокруг зерна сферы. Этот размер определяется так, чтобы учесть размеры зерна, слой адсорбированного на нем вещества и соседние зерна адсорбента, контактирующие с данным зерном. Тогда характерный объем определяется как обычно:

$$V \sim R^3 . \quad (9)$$

А для оценки характерной свободной поверхности вокруг зерна S во фрактальном слое адсорбента можно записать соотношение:

$$S \sim V^{D/3} . \quad (10)$$

Отсюда получаем соотношение для удельной поверхности:

$$s \sim R^{D-3} . \quad (11)$$

Оценку радиуса R можно сделать из следующих соображений [9].

Рассматривая приближенно зерно как эллипсоид с тремя характерными размерами, получаем для его объема:

$$V = \pi \frac{d_1 d_2 d_3}{6} . \quad (12)$$

Необходимо учесть поправку на объем адсорбированного мономолекулярного слоя молекул:

$$\Delta V = l_1 \Phi V^{2/3} , \quad (13)$$

где Φ - фактор формы зерна.

Тогда R находим из условия равенства гипотетической сферы объему $V + \Delta V$, т.е.

$$R \approx \sqrt[3]{V + \Delta V} . \quad (14)$$

Оценку пористости слоя пластинчатого адсорбента, в частности, вермикулита с учетом двух характерных масштабов можно сделать, исходя из следующего соотношения [10]:

$$\varepsilon \approx (l_1/l_2)^{3-D} .$$

Отсюда можно получить оценку фрактальной размерности вспученного вермикулита. Действительно, из условия завершения процесса вспучивания: $t \approx \tau$, имеем:

$$\ln \left[\frac{\varepsilon_1}{(l_1/l_2)^{3-D} - \varepsilon_0} - 1 \right] = -1 . \quad (15)$$

В результате получаем:

$$D \approx 3 - \frac{\ln \left(\frac{\varepsilon_1}{1,4} + \varepsilon_0 \right)}{\ln(l_1/l_2)} . \quad (16)$$

В целом образующийся пористый слой представляет собой кластер, характеризующийся двумя параметрами: средним радиусом развитой адсорбции \bar{r}_N и шириной активной зоны ψ . При больших числах составляющих слой частиц N из фрактальной теории следует соотношение [10, 11]:

$$\bar{r}_N \sim N^\gamma - N^{1/D}, \quad (17)$$

где γ - показатель, зависящий от характерной длины.

Соответствующее выражение для ширины активной зоны также дается фрактальной теорией как среднее расстояние между ветвями кластера [11]:

$$\psi \sim \bar{r}_N^{(3-D_F+\chi)/2}, \quad (18)$$

где χ - показатель внутренней анизотропии слоя адсорбента.

В качестве глобальной характерной длины может быть использована толщина слоя адсорбента.

Фрактальная размерность кластера определяется физико-химическими характеристиками и условиями образования пористого слоя. Параметры: γ - критический показатель и степень анизотропии χ могут зависеть как от физико-химических характеристик взаимодействующих веществ, так и от геометрических характеристик слоя.

Изложенная в работе модель обладает достаточной общностью и может быть использована как при организации систематических экспериментальных исследований процессов поризации и адсорбции в высокопористых адсорбционных слоях, так и при оптимизации режимов поризации.

Литература

- 1 Ефимова В.В., Беломеря Н.И. Получение пористой проницаемой керамики с заданной структурой //Тез. докладов 1-й Международ. науч. конф. студентов и аспирантов «Хімія і сучасні технології».- Днепропетровск, 2003.-С. 175.
- 2 Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. - М., 1971.
- 3 Rubin M.B., Elata D., Attia A.V. Modeling added compressibility of porosity and the thermomechanical response of wet porous rock with application to mt. Helen tuff // Int. Jour. Solids and Structures.-1996.-V. 33; No 6.- P.761-793.
- 4 D.Chen, S.T.S. Al-Hasani, Zhihya Yin, Yuying Yu. Modeling shock loading behavior of concrete// Int. Jour. Solids and Structures.-2001.-V. 38.- P. 8788-8803.
- 5 Гольдштик М.А. Процессы переноса в зернистом слое. - Новосибирск: СО АН СССР, 1984.-С.163.
- 6 Федер Е. Фракталы.- М.: Мир, 1991.- С.260.
- 7 Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. II. Fractal surfaces of adsorbents// Jour. Chem. Phys. - 1983.- No 79.- P.3566- 3571.
- 8 Pfeifer P., Avnir D. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory and heterogeneous surfaces// Jour. Chem. Phys. - 1983.- No 80.-P. 3558-3565.
- 9 Pfeifer P., Avnir D., Farin D. Scaling behavior of surface irregularity in the molecular domain: from adsorption studies to fractal catalysts// Jour. Stat. Phys. - 1984.- No 36.-P. 699-716.
- 10 Katz A.J., Thompson A.H. Katz and Thompson respond// Phys. Rev. Lett.- 1985.- No 56.-P.2112.
- 11 Pfeifer P., Avnir D., Farin D. Ideally irregular surfaces, of dimensions greater than two, in theory and practice// Surface Sci. -1983.- No 126.- P. 569-572.

Қорытынды

Жоғарғы кеуекті адсорбциялық қабаттың геометриялық структурасын математикалық моделдеудің негізгі аспектілері келтірілген. Кеуектілік, ішкі бет қабаты және оның фракталды өлшемділігі сипаттамаларының арасындағы байланыстар алынған.

Summary

The main aspects of mathematical modeling the geometrical structure of high porosity adsorbents have been described. The main relations between porosity characteristics, internal surface of the layer and its fractal dimension have been obtained.