

О.О. Єфремов^{1,2}, О.Б. Логінова², С.П. Старик², Г.Д. Ільницька²

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ТА ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ШУНГІТУ МЕТОДОМ КОНТАКТНОГО ЗМОЧУВАННЯ

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля Національної академії наук України
вул. Автозаводська, 2, Київ, 04074, Україна, E-mail: s.starik@ukr.net

Метод контактного змочування є одним з ефективних методів вивчення адсорбційної здатності сорбентів. Метою роботи було проведення порівняння експериментальних даних адсорбційної здатності шунгіту, отриманих методом контактного змочування, та результатів моделювання поведінки крапель рідин на гетерогенних поверхнях методом граток Больцмана, і показати придатність застосованого нами полегшеного варіанту методу LBM у рамках двовимірної моделі для моделювання складних випадків контактної взаємодії між рідиною та сорбентом, коли її не можна здійснити методом контактного змочування.

Адсорбційні властивості шунгіту щодо вилучення різних домішок з водно-спиртових розчинів та здатність сорбента до відновлення досліджено методом контактного змочування та проаналізовано шляхом залучення даних, отриманих методами адсорбції азоту, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Показано, що адсорбційні властивості шунгіту обумовлені наявністю на його поверхні гідроксильних функціональних груп, що приєднані до атомів вуглецю у фенольній або енольній формі, які надають поверхні гідрофільні властивості. Ці групи відіграють ключову роль в адсорбції компонентів з рідкої (водної) фази за рахунок утворення водневого зв'язку, і відновлюються після нагрівання в температурному інтервалі 80–180 °С з утворенням вуглецьвмісних газів і води. Встановлено, що присутні в шунгіті силанольні групи не беруть участі у сорбції. Порівняно з вихідним, зразок шунгіту після п'яти циклів адсорбції характеризується помітним ефектом втрати маси (1.8 %) в температурному інтервалі 80–180 °С. Це свідчить про те, що сорбовані речовини знаходяться у порах, а не на поверхні шунгіту, і вони починають видаляти тільки після нагрівання вище 100 °С.

Використано метод LBM для дослідження швидкоплинних процесів на мезо-рівні. Проведено порівняльний аналіз дослідних даних, отриманих методом контактного змочування, з результатами моделювання методом граток Больцмана у рамках двовимірної моделі. 2D моделювання LBM методом виявилось ефективним засобом дослідження капілярної конденсації в мезопорах, випереджального змочування твердої фази, проникнення рідини в пористе середовище з різною топологією, формування анізотропних крапель та анізотропних містків. Шляхом моделювання поведінки крапель рідин на гетерогенних поверхнях та залучення даних про перебіг адсорбційних та капілярних процесів на поверхні твердої фази з різним рівнем поруваності, шорсткості та функціонального складу проаналізовано роль мезопор для процесу сорбції.

Ключові слова: природні сорбенти, шунгіт, гістерезис змочування, адсорбція, пористе середовище, гратковий метод Больцмана, моделювання

ВСТУП

В наш час значний науковий і прикладний інтереси являє можливість використання в процесах очищення води ефективних природних адсорбентів. Одним із найбільш перспективних матеріалів є шунгіт – натуральний природний матеріал, гірська порода, яка за своїм складом є подібною до антрациту та графіту [1, 2]. Здатність фільтрів на основі шунгіту знезаражувати стічні води після біологічного очищення від бактеріальних клітин

обумовлена його високою адсорбційною здатністю, корозійною стійкістю, каталітичною активністю, екологічною чистотою та безпечністю [3–6]. Крім того, він має низьку вартість. Очищення води шунгітом виявилось більш ефективним, ніж обробка хлором, коагуляція й електрохімічна обробка.

Для очищення водно-спиртових розчинів концентрацією 40 % (за об'ємом) від вищих спиртів та інших небажаних домішок підприємства використовують адсорбційні

процеси [7]. Як сорбент для очищення водно-спиртових розчинів традиційно використовують деревне активне вугілля БАУ-А. Але воно, за рахунок високої питомої поверхні, значно прискорює окиснення спиртів з утворенням альдегідів, в результаті чого суттєво погіршуються показники якості водно-спиртових розчинів [8, 9]. Тому в роботах [7, 8] для очищення водно-спиртових розчинів від шкідливих для здоров'я людини речовин досліджували адсорбційні властивості природного шунгіту Зажогінського родовища (Карелія). Встановлено, що він ефективно адсорбує шкідливі домішки, зменшуючи вміст *n*-пропанолу з 0.41 до 0.14 мг/дм³, *i*-пропанолу з 1.71 до 1.35 мг/дм³. Вміст метанолу в очищеному шунгітом водно-спиртовому розчині зменшується з 0.0016 до 0.00035 мг/дм³. Доведено, що шунгіт при його п'ятикратному використанні є ефективним сорбентом при очищенні спиртових розчинів від альдегідів, однак після цього він підлягає утилізації [9].

Незважаючи на невеликі питому поверхню та сорбційний об'єм, шунгіт Зажогінського родовища здатен ефективно сорбувати вищі спирти та інші домішки із водно-спиртових сумішей з утворенням доволі міцних адсорбційних комплексів [4]. Доведено, що термічна обробка в аргоні, водяною парою та в середовищі СО₂ приводить до практично повного видалення сорбованих органічних речовин і регенерації адсорбційних властивостей шунгіту, що дозволяє подовжити термін його використання як сорбента [10].

Одним з ефективних методів вивчення адсорбційної здатності сорбентів є метод контактного змочування. В основі явища змочування лежить адсорбція, тому метод надзвичайно чутливий до любых змін в зоні контактної взаємодії, а капілярні властивості завжди розглядалися як важливі характеристики контактних систем [11–17]. Теорія капілярності Гіббса є найважливішою частиною хімічної термодинаміки, її положення універсальні для меж поділу будь-яких фаз [11–13]. При змочуванні реальних твердих тіл, залежно від умов формування, статичні крайові кути можуть мати безліч різних значень, і мають назву гістерезисних. Основними причинами гістерезису є шорсткість поверхні твердого тіла,

мікрорельєф, неоднорідність хімічного складу, наявність пор, локальні деформації поверхні поблизу ліній змочування [11, 13, 15]. Тому будь які теоретичні розрахунки, які дозволяють оцінити вплив геометрії і хімічного складу поверхні, яка контактує з рідиною, на величину крайового кута з метою отримання інформації про особливості адсорбційних процесів, що відбуваються на межі поділу між твердою та рідкою фазами, можуть бути застосовані до поверхні будь-яких матеріалів, в тому числі до наноструктурованих твердих фаз.

Для пористих нанодисперсних фаз (включаючи природні вуглецевмісні матеріали у вигляді гранул, до яких належить шунгіт) оцінити характер взаємодії в зоні контакту (а отже, адсорбційну здатність) методом контактного змочування, неможливо. В такому випадку залучають методи моделювання. Для моделювання явищ гістерезису змочування природним є залучення методів обчислювальної гідродинаміки, тому що теорія капілярних явищ також базується на принципах механіки та гідростатики [11, 12]. Оптимальним для цих цілей є метод ґраткових рівнянь Больцмана (Lattice Boltzmann method, LBM) [18–35]. Це клас методів обчислювальної гідродинаміки для моделювання рідин. Методи ґраткових рівнянь Больцмана зручні завдяки їхній обчислювальній простоті і, разом з тим, вони здатні промоделювати широке коло явищ. Метод LBM є одним із мезоскопічних методів вирішення гідродинамічних, теплофізичних та дифузійних завдань, включаючи фазові переходи.

Метод виник порівняно нещодавно, він ґрунтовно описаний в роботах [18–34]. За короткий час область його застосування суттєво розширилася, змістившись у бік нанофізики, включаючи рідинний транспорт наночастинок (НЧ) у мікроканалах і пористих середовищах, а також поведінку крапель наносупензій на складних поверхнях, крапель, покритих сурфактантами (поверхнево-активними речовинами), капілярних явищ та ін.

Мета роботи – провести порівняння експериментальних даних адсорбційної здатності шунгіту, отриманих методом контактного змочування та проаналізованих шляхом залучення даних, отриманих методами адсорбції азоту, термогравиметрії та

ІЧ-спектроскопії, та результатів моделювання поведінки крапель рідин на гетерогенних поверхнях методом ґраток Больцмана; показати придатність застосованого нами полегшеного варіанту методу LBM у рамках двовимірної моделі для моделювання складних випадків контактної взаємодії між рідиною та сорбентом, коли її не можна здійснити методом контактного змочування.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження були зразки природного шунгіту Зажогінського родовища з розміром частинок 2 мм до та після його застосування в очищенні водно-спиртових розчинів концентрацією 40 % (за об'ємом). Вибір такої концентрації обумовлюється складом алкогольних напоїв, зокрема, горілок.

Кути змочування зразків вихідного шунгіту водою та водно-спиртовим розчином визначали методом лежачої краплі. Підкладки вихідного шунгіту для змочування готували із шматків вихідного шунгіту розміром 2×2 см, поверхню зразків шліфували, полірували, вимірювали кути натікання та відтікання. Кути відтікання визначали після повторного нанесення рідини на попередньо змочену поверхню зразка.

Структурні властивості поверхні вихідного зразка шунгіту та після його застосування в п'яти циклах сорбції визначали методом адсорбції азоту при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ з використанням приладу Quantachrome NovaWin2 («Quantachrome» USA). Перед проведенням досліджень зразки дегазували при $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 20 год у вакуумі, що гарантувало видалення з поверхні всіх фізично адсорбованих речовин. Питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}}$) зразків визначали методом BET, сумарний об'єм пор V_S – з адсорбції азоту при $p/p_S = 0.99$, розподіл пор – методом DFT (QSDFT, модель slit/cylinder).

Вміст та термічну стійкість адсорбційних комплексів на поверхні шунгіту визначали методом термогравіметрії (ТГ). Метод описано в роботі [36]. Зразок сорбента (50 мг) нагрівали від 30 до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потоці аргону ($40\text{ см}^3/\text{хв}$) зі швидкістю $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ та визначали зміну маси, внаслідок вилучення з поверхні різних сорбованих форм. Чутливість методу складає $3.4 \cdot 10^{-5}$ г.

Для ідентифікації функціональних груп на поверхні досліджуваних зразків шунгіту

використовували ІЧ Фур'є-спектроскопію. Спектри поглинання вимірювали в геометрії порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ) із застосуванням відповідної приставки з кристалом природного алмазу для ІЧ Фур'є-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Fisher USA).

МЕТОДИ МОДЕЛЮВАННЯ

У методі LBM безперервний простір замінюється дискретною ґраткою, кожному вузлу із вектором $\mathbf{x} = \{x, y\}$ якої ставиться у відповідність набір мікроскопічних функцій розподілу, або так званих заселеностей $\{f_k\}$ та мікроскопічних швидкостей $\{\mathbf{c}_k\}$. Вони однозначно визначають макропараметри середовища – локальну густину ρ та швидкість потоку \mathbf{u} . Однак, еволюція системи досліджується саме на мікрорівні як результат зміни в часі набору функцій $\{f_k(\mathbf{x}, t)\}$.

Макроскопічні параметри рідини \mathbf{u} та ρ (які належать до деякого її малого об'єму в околі кожного вузла ґратки) фізично-прозора визначаються через мікроскопічні параметри моделі:

$$\rho = \sum_{k=0}^{k=Q-1} f_k,$$

$$\rho \mathbf{u} = \sum_{k=1}^{k=Q-1} f_k \mathbf{c}_k + \frac{\mathbf{F} \Delta t}{2},$$

де \mathbf{F} – об'ємна густина сил, Δt – крок у часі.

Підсумовування проводиться у всіх можливих напрямках переміщення частинок з цього вузла ґратки до сусідніх.

Будь-який фізичний процес у цьому методі моделюється як повторювана низка двох послідовних фундаментальних процесів, які успадковані від рівняння Больцмана – 1) стрімінг (або потік, течія, розповсюдження) та 2) зіткнення, або релаксація заселеностей до рівноваги. Якщо перший процес полягає в перенесенні заселеностей в сусідні вузли вздовж векторів ґратки \mathbf{e}_k впродовж кроку за часом Δt , ніби імітуючи молекулярний рух,

$$f_k^*(\mathbf{x} + \mathbf{e}_k \Delta t, t + \Delta t) = f_k(\mathbf{x}, t),$$

то другий включає в себе всю фізику процесу, що моделюється, в тому числі розподіл густини речовини, сил і швидкостей, а також в'язкість середовища, та інших її параметрів. У найпростішому випадку (єдиного часу

релаксації τ) проміжні мікроскопічні функції $f_k^*(\mathbf{x}, t)$ на цій стадії трансформуються (релаксують) до остаточного вигляду, згідно з рівнянням

$$f_k(\mathbf{x}, t) = f_k^*(\mathbf{x}, t) - \frac{\Delta t}{\tau} [f_k^*(\mathbf{x}, t) - f_k^{eq}(\mathbf{x}, \rho, \mathbf{u}, \mathbf{F}, t)].$$

Вигляд рівноважних функцій $f_k^{eq} = f_k^{eq}(\mathbf{x}, \rho, \mathbf{u}, \mathbf{F}, t)$, які залежать також від макроскопічних параметрів і час релаксації до рівноваги τ , істотно залежать від типу фізичного процесу, що моделюється, і докладно описані в літературі [18–35].

Після кожної пари стадій стрімінг-релаксація, у кожному вузлі ґратки з мікропараметрів $\{f_k, c_k\}$ розраховуються макроскопічні параметри середовища (поле швидкостей, розподіл густини та тиску тощо), а також задаються граничні умови. Однією з переваг методу LBM є можливість моделювати процеси та явища всередині та на поверхні середовищ складної геометрії з шорсткими, рельєфними, і, навіть, фрактальними стінками, поверхнями та перешкодами, оскільки різноманітні граничні умови тут задаються не для макроскопічних параметрів, а виключно для функцій $\{f_k\}$, які легко адаптуються до форми границь.

При моделюванні розтікання крапель по поверхні використовувалась класична модель Шаня та Ченя [26, 27] для опису міжмолекулярної взаємодії всередині рідини (газу) та модель Мартіса та Ченя [28] для опису взаємодії між флюїдом та твердим тілом. Автори цих робіт запровадили так званий псевдопотенціал $\Psi(\rho) = \rho_0 [1 - \exp(-\rho / \rho_0)]$, який при малих густинах пропорційний густині флюїду, а при великих – виходить на насичення. Два сусідні вузли, із густинами ρ та ρ' , взаємодіють між собою із силою, пропорційною добутку $\Psi(\rho)\Psi(\rho')$.

У методі LBM результати моделювання придатні для широкого класу поєднань рідини - тверде тіло з тим самим граничним (статичним) кутом змочування. В даному методі, як статичний, так і динамічний кути змочування поверхні краплею, не є макроскопічними параметрами, що задається ззовні [18, 20, 24], а природно виникає в ході самого процесу, виходячи з рівнянь руху рідини та балансу сил взаємодії між

молекулами різних сортів у різних фазах, або іншими словами, співвідношенням між адгезією та когезією, відповідно до закону Юнга. Це - загальний підхід, який дозволяє не прив'язуватися до конкретної природи рідини або твердого тіла, тому одержувані результати мають досить універсальний характер.

Хоча тривимірна модель у методі LBM також може бути реалізована на базі двовимірної, розрахунки за нею вимагають досить потужних обчислювальних ресурсів [30–34], та, навіть в цьому випадку, великих затрат машинного часу. У нашому випадку відмова від тривимірної моделі диктувалася не лише цією обставиною. Легко бачити, що 2D модель гарно ідеологічно співвідноситься з класичною експериментальною методикою лежачої краплі (або бічної проекції краплі), яка стандартно застосовується для вимірювання кутів змочування та аналізу кінетики розтікання. Звідси очевидно, що 3D модель краплі є дещо надмірною у прикладному сенсі. Тому, одним із завдань роботи також було окреслити коло фізичних завдань, що належить до змочування складних поверхонь і пористих середовищ, для яких придатна швидка та економічна двовимірна LBM модель.

Крапля рідини на поверхні майже завжди має певну симетрію, що дозволяє знизити розмірність моделі для її опису. Тільки у разі випадково неоднорідної за своїми фізико-хімічними властивостями поверхні твердого тіла може виникнути потреба у повній тривимірній моделі. Однак, для визначення локального крайового кута змочування в кожній точці трифазного контакту, навіть у цьому, найбільш загальному 3D-випадку, достатньо знати баланс поверхневих сил у площині двовимірного перерізу краплі. Саме в такій моделі, з балансу сил на трифазному кордоні, аналітично розраховується кут змочування. Тому в роботі моделювалася еволюція центрального перерізу крапель, що контактує з поверхнею твердої фази вздовж деякої лінії зі змінним змочуванням. Результат цього розрахунку кута змочування порівнювався із значенням кута змочування, отриманого методом лежачої краплі.

Якщо підкладка симетрична відносно цієї площини перерізу (наприклад, вона має рельєф у вигляді борозен, регулярно розташованих стовпчиків або має смугастий

(або картатий) розподіл поверхневої енергії, тощо), 2D модель є цілком адекватною. Вона дозволяє судити про поведінку анізотропного 3D об'єкта в цілому, включно із вершиною краплі. Однак, навіть у загальному випадку, «випадково-неоднорідної» твердої фази модель правильно описує еволюцію локального контактного кута і п'єдесталу краплі у кожному її перерізі, що проходить через вершину. Двовимірний модель, яку ми використовували, відноситься саме до перерізу тривимірного об'єкта, а не є «циліндричною краплею», яка була штучно введена авторами роботи [34] з метою зменшити розмір моделі та час розрахунків.

Обчислення проводили за допомогою розробленого нами власного оригінального пакету комп'ютерних програм у рамках двовимірної моделі, яка маркується як D2Q9. Це означає 2-вимірну модель на квадратній ґратці з 9 швидкостями на кожен вузол: 4 вздовж осей координат, 4 по діагоналях квадрата і 1 для частинок у спокої. При цьому важливо те, що кожен вузол ґратки описується тут і дев'ятьма заселеностями. Кожна з них відповідає за свій напрямок руху частинок середовища, а всі разом – за макроскопічні параметри середовища в околиці даного вузла – густину та швидкість потоку.

Вихідний код написаний мовою C#. Програма була побудована в MS Visual Studio.

Розрахунки здійснювалися на 2D-решітці 400×200. Така кількість вузлів дозволяє якісно описати дрібні вихрові потоки, а довгаста геометрія – моделювати та привнювати в одному циклі еволюцію відразу декількох крапель на ділянках підкладки з різним кутом змочування та крапель на межі між цими ділянками і краще спостерігати бічне розтікання краплі вздовж поверхні. Відомі готові програмні пакети для розрахунків методом LBM страждають великою кількістю похибок та помилок, детально описаних у [35]. Але навіть найкращі з них є дуже «неповороткими» та повільними саме через свою універсальність.

Використання тут власного програмного забезпечення має цілу низку додаткових переваг, серед яких, висока швидкодія, завдяки вузькій спеціалізації задачі під певний клас завдань, надійність, доступ до налагодження програми, та можливість налаштування програми безпосередньо у кодї на конфігурації «крапля-тверда фаза» довільної складності. Програма була протестована на кількох відомих задачах, які мають аналітичне або «канонічне» чисельне рішення. Блок-схема обчислювальної процедури, яка використана в даній роботі, представлена на рис. 1.

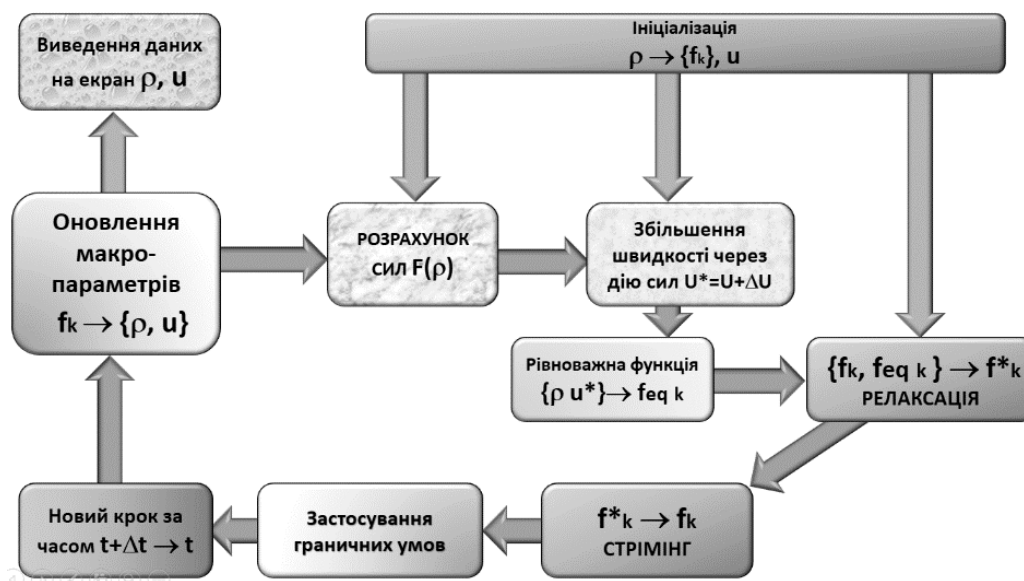


Рис. 1. Загальна блок-схема розрахунків методом LBM. Сині стрілки показують цикл обчислень, що повторюється, жовті – взаємодія з користувачем – введення та виведення даних

Опис загальної блок-схеми розрахунків.

0) Задається конфігурація ділянок твердої фази з різноманітними стінками, перегородками, рельєфом поверхні та порами.

1) У просторі системи, вільному від твердого тіла, задається розподіл густини флюїду $\rho(x,y)$. Координати x і y нумерують тут вузол ґратки. В об'ємі, відведеному під краплі, міститься рідина з густиною ρ_L , в решту вільного простору системи поміщається газ (пар) із густиною ρ_g .

2) За відомою густиною флюїду знаходяться заселеності $\{f_k\}$ по 9 на кожен вузол ґратки $\{x, y\}$, а з них – вектори швидкостей потоків $\mathbf{u}(x,y)$.

Пункти 0, 1 і 2 належать до ініціалізації і виконуються один раз на початку обчислень.

3) За відомою густиною флюїду знаходяться густини сил, що діють на флюїд $\mathbf{F}(\rho,x,y)$. В об'ємі флюїду – це сили когезії, на твердих поверхнях – сили адгезії.

4) За відомими силами $\mathbf{F}(\rho,x,y)$ знаходяться збільшення швидкості потоків $\Delta\mathbf{u}(x,y)$ і обчислюються нові швидкості $\mathbf{u}^*=\mathbf{u}+\Delta\mathbf{u}$.

4) За новими швидкостями та щільністю знаходяться рівноважні заселеності $\{f_k^{eq}\}$.

5) Виконується «зіткнення» або релаксація поточних заселеностей до їхніх рівноважних значень з характерним часом релаксації τ . Знаходяться проміжні значення заселеності $\{f_k^*\}$.

6) Виконується «поширення» чи стрімінг. Знаходяться оновлені значення заселеності $\{f_k^*\} \rightarrow \{f_k\}$.

7) Застосовуються граничні умови. У нашому випадку це відбиття частинок від усіх твердих поверхонь. В результаті, нові значення $\{f_k\}$ безпосередньо на межах між твердим тілом та флюїдом модифікуються за певними правилами.

8) Задається новий крок за часом та з мікророзподілу $\{f_k\}$ розраховуються оновлені макрохарактеристики процесу: $\rho(x,y)$ та $\mathbf{u}(x,y)$.

9) Ці дані відображаються на екрані. На цьому завершується повний цикл обчислень. Оскільки нові заселеності та швидкості вже визначені на кроках 6 та 7, новий цикл обчислень починається з кроку 3 по дев'ятий.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ШУНГІТУ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Вихідна полірована та шліфувана поверхня шунгіту краще змочується спиртовим розчином, ніж водою (табл. 1), що пояснюється більш високим поверхневим натягом води. Для вихідної шліфованої поверхні спостерігали менші за значеннями кути змочування, ніж для полірованої, що відповідає рівнянню Венцеля-Дерягіна [16, 17]. Кути змочування поверхні водою і водно-спиртовими розчинами в умовах натікання та відтікання різняться, має місце гістерезис змочування.

Таблиця 1. Кути змочування (± 2 град.) шунгіту водою та водно-спиртовим розчином

| Поверхня | Шліфувана | | Полірована | |
|------------------------|-----------|------------|------------|------------|
| | натікання | відтікання | натікання | Відтікання |
| Вода | 61 | 40 | 90 | 71 |
| Водно-спиртовий розчин | 48 | 36 | 57 | 48 |

Основною причиною гістерезису змочування шунгіту є неоднорідність хімічного складу його поверхні та пористість. Стан поверхні вихідного шунгіту було досліджено за допомогою електронної мікроскопії, рентгенофазового і мікрорентгеноспектрального аналізів. Встановлено, що на його поверхні, крім рентгеноаморфного вуглецю (41 %), знаходяться зерна окремих

мінералів оксиду кремнію й алюмосилікату калію [10]. Такі гетерогенні (хімічно неоднорідні) тверді поверхні, які складаються з ділянок з різним значенням поверхневої енергії, по різному змочуються рідинами.

Ізотерма адсорбції та диференційний розподіл об'єму пор за розмірами вихідного зразку наведено на рис. 2. Вихідний зразок шунгіту має питому поверхню $S_{\text{ВЕТ}} = 8.6 \text{ м}^2/\text{г}$,

сумарний об'єм пор $V_S = 0.033 \text{ см}^3/\text{г}$, радіус пор 2.5–7 нм (рис. 2 б). На ізотермі адсорбції (рис. 2 а) спостерігається гістерезис. Гістерезис на ізотермах адсорбції мезопористих матриць пов'язаний з особливістю адсорбційного потенціалу в мезопорах, що призводить до капілярної конденсації [37–42]. Мезопори найкращим чином підходять для процесу сорбції, вони можуть бути використані для тривалого зберігання сорбованих речовин без порушення їхніх біологічних властивостей. Тому, шунгіт ефективно адсорбує водорозчинні домішки з водно-спиртового розчину, утримує їх в мезопорах в певних обсягах, а після п'яти циклів сорбції втрачає здатність до сорбції [9].

Здатність мезопористих матриць до капілярної конденсації пояснює також наявність гістерезису змочування. Заповнення пор вологою після попереднього контакту зразка з водою та водно-спиртовим розчином приводить до формування гетерогенної

поверхні, яка змочується краще, ніж гомогенна. Як відомо, капілярна конденсація здійснюється за умов гарного змочування пористої матриці, а крайовий кут змочування є інформативною характеристикою структури та стану поверхні вуглецевих матеріалів (шорсткості, суцільності, наявності домішок у приповерхневому шарі, хімічної природи поверхневих функціональних груп) [11–13].

Вуглецеві матеріали активно окиснюються киснем з повітря. При 400–500 °С вони здатні поглинути від 15 до 25 % кисню, хемосорбція кисню призводить до формування на поверхні вуглецевих матеріалів кисневмісних груп, кислотність яких може суттєво різнитися [43–44]. Ідентифікація поверхневих груп проводиться з використанням різних методів, серед яких: нейтралізація груп основами різної сили (метод Бьома), термопрограмована десорбція з інфрачервоною, або маспектрометричною реєстрацією продуктів, ІЧ спектроскопія, рентгенфотоелектронна спектроскопія.

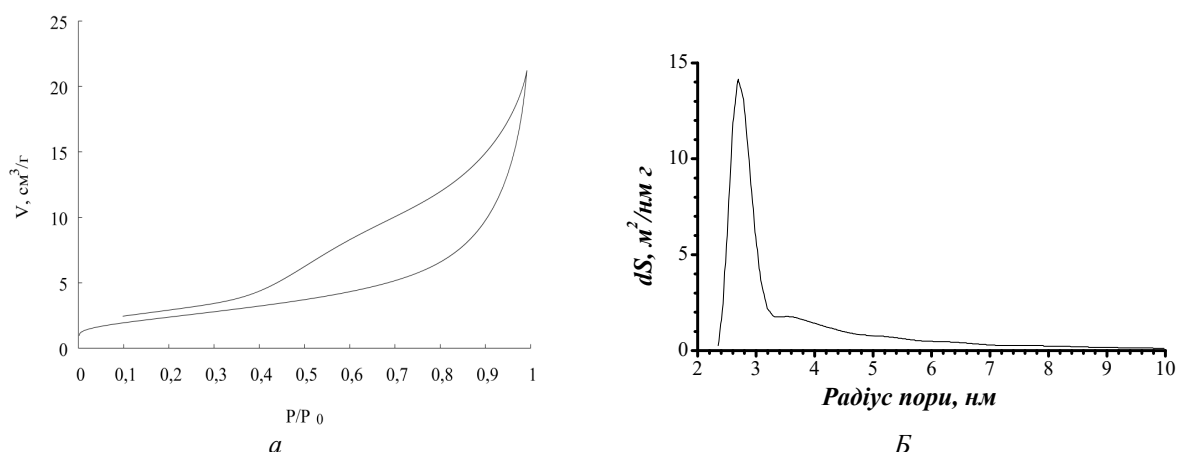


Рис. 2. Ізотерма адсорбції (а) та диференційний розподіл об'єму пор за розмірами (б) вихідного зразка шунгіту

Встановлено, що за кислотну функцію на поверхні вуглецевих матеріалів головним чином відповідають кисневмісні групи, при розкладанні яких утворюються вуглецьвмісні гази і вода. Ці групи надають поверхні гідрофільні характеристики, вони відіграють ключову роль в адсорбції компонентів з рідкої (водної) фази за рахунок утворення водневого зв'язку та відповідальні за каталітичні властивості вуглецевих матеріалів [39]. Кількість адсорбованої води пропорційна концентрації саме цих груп.

Температурна залежність втрати маси зразків вихідного шунгіту та після п'яти циклів сорбції і температурна залежність різниці між втратою маси зразка шунгіту після п'яти циклів сорбції і вихідного та її диференціальна форма наведена на рис. 3. Вихідний шунгіт (см. рис. 3 а, крива 1) характеризується незначним сумарним ефектом (менше 1.2 %) втрати маси при нагріванні в температурному інтервалі 30–500 °С. Ефект втрати маси при 100 °С відповідає десорбції фізично сорбованої води,

а подальше зменшення маси при нагріванні, імовірно, зв'язано з розкладанням функціональних груп поверхні шунгіту та видаленням газоподібних CO_2 , H_2O , CO , тощо. Порівняно з вихідним зразком шунгіту, зразок після п'яти циклів адсорбції (см. рис. 3 а, крива 2) характеризується помітним ефектом втрати маси в температурному інтервалі 80–180 °С. При цьому значення Δm мало змінюється до 100 °С. Це говорить про те, що сорбовані речовини знаходяться у порах, а не на поверхні шунгіту, і вони починають видаляти

лише після нагрівання вище 100 °С. Зменшення Δm складає $\sim 0.7\%$, що узгоджується з невеликим значенням питомої поверхні шунгіту.

Ідентифікацію поверхневих груп вихідних зразків шунгіту (рис. 4 а) і після п'ятикратного їх використання як сорбента (рис. 4 б) виконано методом ППВВ шляхом реєстрації спектрів поглинання в середньому ІЧ діапазоні ($4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$). В табл. 2 наведені положення смуг поглинання характерні для ІЧ-спектрів шунгіту.

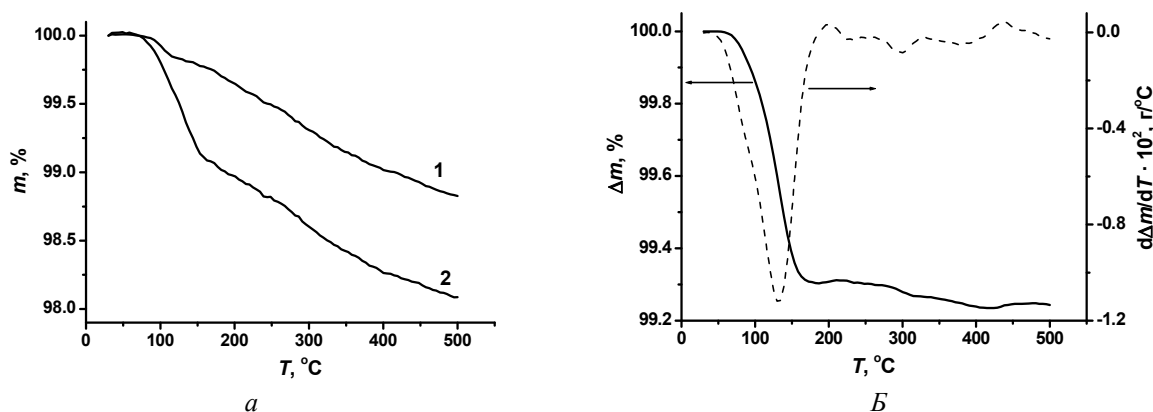


Рис. 3. Температурна залежність втрати маси зразків вихідного шунгіту (1) та після п'яти циклів сорбції (2) (а) і температурна залежність різниці між втратою маси зразка шунгіту після п'яти циклів сорбції і вихідного (1) та її диференціальна форма (2) (б) [4]

Таблиця 2. Смуги поглинання ІЧ спектрів шунгіту

| Смуга поглинання, см^{-1} | Коливання |
|------------------------------------|---|
| 3656 | Асиметричні валентні коливання О–Н зв'язку |
| 3500 | Валентні коливанням Н–О–Н зв'язків у молекулах адсорбованої води |
| 3380 | Симетричні валентні коливання О–Н зв'язку |
| 2937 | Асиметричні валентні коливання С–Н зв'язку |
| 2866 | Симетричні валентні коливання С–Н зв'язку |
| 1594 | Деформаційні коливання Н–О–Н зв'язків у молекулах адсорбованої води |
| 1217 | Асиметричні валентні коливання О–Si–О зв'язку |
| 1157 | Валентні коливання О–Si–О зв'язку |
| 1087 | Валентні коливання С–О зв'язку в енольній групі |
| 1085 | Асиметричні валентні коливання О–Si–О зв'язку |
| 1020 | Симетричні валентні коливання О–Si–О зв'язку |
| 970 | Валентні коливання Si–О зв'язку в силанольній групі |
| 797–770 | Симетричні валентні коливання Si–О зв'язку |

Спектр поглинання вихідного шунгіту характеризується наявністю широких інтенсивних смуг поглинання з максимумами 3380 і 3656 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням О–Н зв'язку гідроксильної групи.

З цього спектру важко визначити, з якими атомами (вуглецю чи кремнію) зв'язані гідроксильні групи, тобто вони є складовою фенольної або енольної чи силанольної групи, оскільки в спектрі присутні смуги поглинання

обох зв'язків (C–O і Si–O), і вони перекриваються в області 1087 см^{-1} . Інтенсивність гідроксильних функціональних смуг значно зменшується у спектрі відпрацьованого шунгіту, що вказує на зменшення їхньої кількості на поверхні шунгіту. В той же час у спектрі відпрацьованого шунгіту реєструються інтенсивні смуги з максимумами 3500 і 1594 см^{-1} , які відповідають валентним і деформаційним коливанням Н–О–Н зв'язків у молекулах адсорбованої води. Разом з цим, інтенсивність смуги поглинання валентних коливань C–O зв'язку суттєво нижча для спектра поглинання зразка шунгіту після використання його як сорбента. Інтенсивність і форма смуг поглинання Si–O зв'язків за виключенням області 1087 см^{-1} не змінюється між спектрами вихідного і відпрацьованого шунгітів. Смуги поглинання валентних коливань C–H зв'язку 2937 см^{-1} і 2866 см^{-1} проявляються значно інтенсивніше у спектрах вихідного шунгіту. Отже, очевидно, що

силанольні групи не беруть участі у сорбції, а C–H зв'язки та гідроксильні групи приєднані до атомів вуглецю у фенольній або енольній формі перетворюються на вуглецьвмісні гази і воду та як показано раніше, втрачаються після нагрівання в температурному інтервалі $80\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$.

Після п'яти циклів сорбції та проведеної термічної обробки ($180\text{ }^\circ\text{C}$, 20 год, вакуум) питома поверхня та об'єм пор для зразків шунгіту зростають до $10.8\text{ м}^2/\text{г}$ і $0.035\text{ см}^3/\text{г}$, помітно зростає і частка пор з радіусом $2.5\text{--}3.5$ та $5\text{--}7\text{ нм}$. Кількість пор більших розмірів зберігається приблизно однаковою, що узгоджується зі зростанням площі поверхні та об'єму пор і зменшенням їхнього середнього радіусу при переході від вихідного зразка до відпрацьованого. Це свідчить про принципову можливість відновлення адсорбційних центрів на поверхні шунгіту, що подовжить термін його використання як сорбента [4].

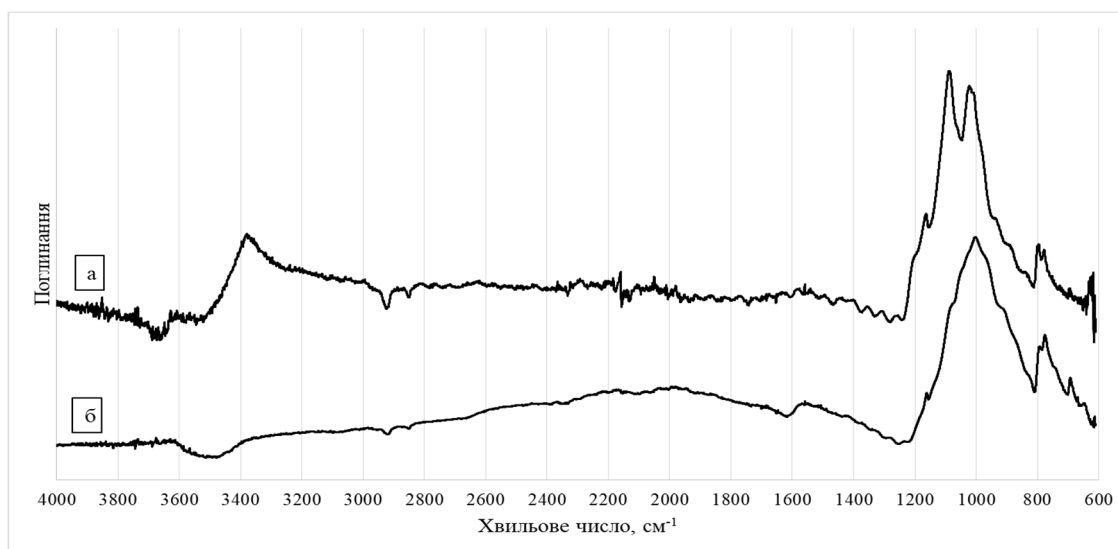


Рис. 4. Спектри ППВВ в середній ІЧ-області спектра зразків шунгіту: природний шунгіт (а), шунгіт після проходження п'яти циклів сорбції (б)

ВИСНОВКИ ДО ПЕРШОГО РОЗДІЛУ

Адсорбційна здатність шунгіту залежить від величини питомої поверхні, її шорсткості та хімічного складу, наявності на ній функціональних груп та пористості.

Гідрофільні характеристики поверхні переважно надають гідроксильні функціо-

нальні групи, що приєднані до атомів вуглецю у фенольній або енольній формі. Ці групи відіграють ключову роль в адсорбції компонентів з рідкої (водної) фази за рахунок утворення водневого зв'язку. Інтенсивність і форма смуг поглинання Si–O зв'язків за виключенням області 1087 см^{-1} не змінюється між спектрами вихідного і відпрацьованого

шунгітів, отже, силанольні групи не беруть участі у сорбції.

За умов гарного змочування мезопори сприяють перетворенню гомогенної пористої поверхні в гетерогенну завдяки здійсненню процесу капілярної конденсації, сформована таким чином гетерогенна поверхня (рідина - тверде тіло) краще змочується рідиною, ніж гомогенна (тверде тіло - пора). Порівняно з вихідним, зразок шунгіту після п'яти циклів адсорбції характеризується помітним ефектом втрати маси (1.8 %) в температурному інтервалі 80–180 °С. Це свідчить про те, що сорбовані речовини знаходяться у порах, а не на поверхні шунгіту, і вони починають видаляються лише після нагрівання вище 100 °С. Тому, утримуючи шкідливі домішки в мезопорах, шунгіт є ефективним сорбентом при очищенні спиртових розчинів. Але після п'яти циклів адсорбції він втрачає здатність до сорбції. Характерною особливістю спектральних характеристик зразка шунгіту після його п'ятикратного використання як сорбента, є відсутність відгуку від функціональних поверхневих гідроксильних груп.

З одержаних даних випливає, що процес відновлення гідроксильних груп, що відбувається після нагрівання в температурному інтервалі 80–180 °С, має позитивно позначитися на адсорбційних характеристиках шунгіту і селективності видалення домішок як з водно-спиртових розчинів, так і з інших рідких середовищ. Регенерація адсорбційних властивостей шунгіту можлива за умов термічної обробки відпрацьованого сорбенту в аргоні, водяною парою та в середовищі CO₂. Така обробка приводить до практично повного видалення сорбованих органічних речовин, збільшення питомої поверхні і частки пор з радіусом 2.5–3.5 та 5–7 нм. Для промислового використання можна рекомендувати всі способи регенерації шунгіту, але метод відновлення за допомогою CO₂ є більш економічно виправданий для використання на лікеро-горілчаных підприємствах, де в процесі спиртового бродіння виділяється саме вуглекислий газ. Він є дешевим, не токсичним і його доцільно рекомендувати для регенерації шунгіту в промислових умовах [10].

Отже, природні мезопористі матеріали типу шунгіту, на які багата Україна, здатні до тривалого зберігання сорбованих речовин,

найкращим чином відповідають процесу сорбції різноманітних харчових продуктів та води. Це дозволяє також рекомендувати такі матеріали як матриці для інкапсуляції різних наночастинок, в тому числі наночастинок металів.

РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЗМОЧУВАННЯ ШУНГІТУ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Вилучення з поверхні зразків шунгіту центрів адсорбції після п'ятикратного їх використання як сорбента повинно було призвести до погіршення змочування. Але, на відміну від вихідних, дослідити методом контактного змочування зразки шунгіту з розміром частинок 2 мм було неможливо. Тому для оцінки зміни гідрофільності поверхні шунгіту після п'яти циклів сорбції використали моделювання методом LBM.

На рис. 5 показано результати розрахунку методом LBM еволюції крапель на двох хімічно неоднорідних в горизонтальному напрямку зразках твердої фази. Саме така хімічна неоднорідність поверхні властива шунгіту. Вона складається з двох різних ділянок, що має неоднорідний хімічний склад (оксиди та вуглець). Одна частка поверхні змочується рідиною гарно, а інша погано. Тому одним з перших завдань моделювання було підтвердити факт наявності різних кутів натікання у різних напрямках при змочуванні поверхні твердої фази, що складається з ділянок, які змочуються по різному.

На рис. 5 права половина поверхні зразку є гідрофільною з кутом змочування 18°, а ліва – гідрофобною з кутом змочування 90°. Початкове положення ($t = 0.0$) відповідає сферичній краплі, яка контактує з твердим тілом в одній точці. Конфігурація (рис. 5 а) ілюструє злиття крапель, конфігурація (рис. 5 б) – формування капілярного містка, (рис. 5 в) відповідає краплі в околиці пори, краплі (рис. 5 г та рис. 5 д) розташовані на локально однорідних ділянках поверхні, а крапля (рис. 5 е), як і місток (рис. 5 б), розташовані посередині між ділянками з різним кутом змочування.

Варто зазначити, що для достатньо гострого кута (18°) моделювання кінетики розтікання краплі передбачає ефект випереджаючого змочування поверхні твердої фази в перехідній стадії (рис. 6 а). Даний

ефект є відомим [11–13] і має місце завдяки кращій адсорбції із газової фази на більш гідрофільну поверхню. Для більших кутів цей ефект випередження (в динаміці) виражено

слабше, але і в цьому випадку має місце деяке випрямлення фронту краплі на її межі з поверхнею твердої фази (рис. 6 б).

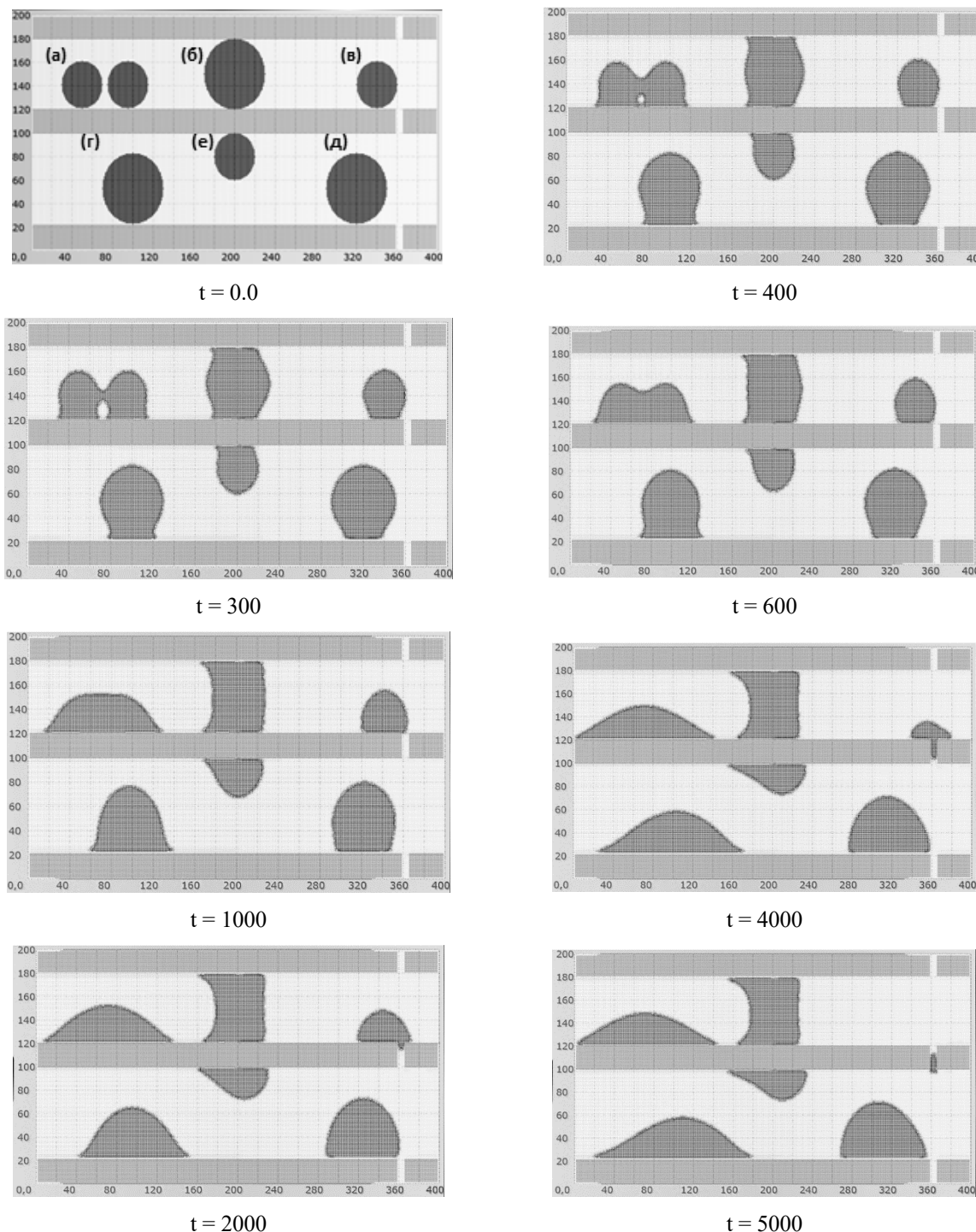


Рис. 5. Форма крапель та капілярного містка в різні моменти часу (в одиницях Δt) на хімічно неоднорідній поверхні твердої фази

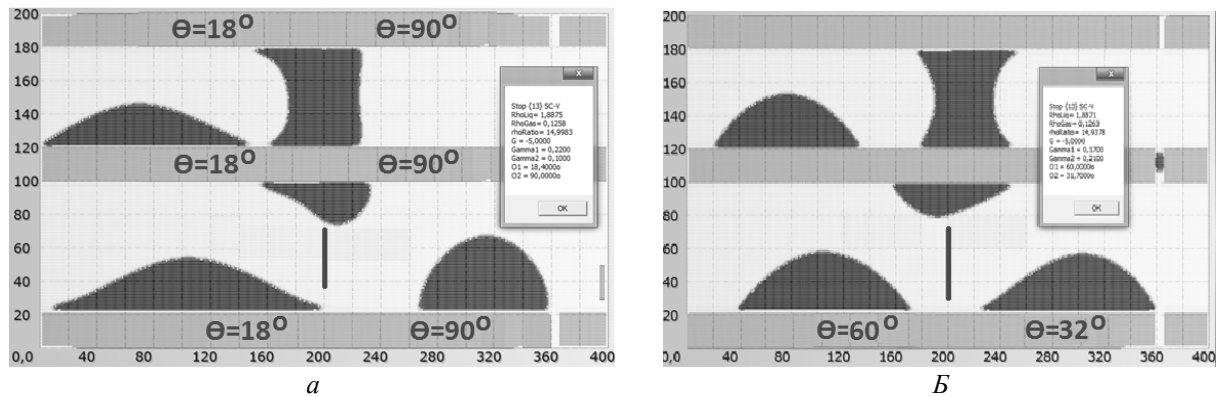


Рис. 6. Рівноважні конфігурації капілярного містка та крапель ($t = 10000$) для двох неоднорідних підкладок, в яких ліва та права половини відрізняються кутом змочування: $\Theta = 18^\circ/90^\circ$ для (а), $\Theta = 60^\circ/32^\circ$ для (б)

На сформованому асиметричному капілярному містку між двома поверхнями видно переходи кривизни вздовж його бічної поверхні. На поверхні твердої фази з гідрофобного боку формується кут 90° , проте решта бічної поверхні містка має негативну кривизну, яка відповідає за капілярну силу. Цікавою є також кінетика перебудови геометричної форми об'єму, зайнятого рідиною в процесі формування містка. Має місце просторово-неоднорідна зміна кривизни від позитивної для сферичної краплі до негативної, яка є типовою для меніска. В лабораторному експерименті зафіксувати ці швидкоплинні зміни практично неможливо.

Отже, у фізиці розтікання та змочування ключову роль відіграє характер еволюції форми рідкого об'єкта, який контактує із твердою поверхнею доволі складної геометрії. Метод LBM добре відтворює всі важливі геометричні аспекти такої еволюції, та фізику процесу в цілому, і забезпечує розуміння прихованих нюансів та їхніх причин, що є справжньою метою розрахунків. Деякі з цих нюансів можна спостерігати в реальному експерименті, а деякі лише передбачаються теорією і складні для спостереження, оскільки стосуються до швидкоплинних мезоскопічних процесів. У цьому плані моделювання процесу змочування методом LBM можна трактувати як ще один свого роду експериментальний метод діагностики поверхні, який працює в області малих часів і розмірів та швидких перехідних процесів.

В рамках 2D моделі видно, що неоднорідність хімічного складу поверхні твердої фази призводить до локальних спотворень форми периметра – краплі та локального контактного кута змочування поблизу лінії контакту. Відповідну повну картину форми трифазної межі для випадково-неоднорідних поверхонь можна отримати, здійснюючи розрахунки в рамках 2D моделі для набору вертикальних перерізів краплі, що проходить через її вершину. Послідовне з'єднання між собою отриманих точок трифазного контакту дозволяє приблизно отримати контур основи краплі на твердої поверхні, як показано на рис. 7 а.

Ці особливості можуть бути використані для дослідження анізотропії змочування складних поверхонь, не вдаючись до повного 3D моделювання. Наприклад, на рис. 7,б зображено експериментальне спостереження розтікання сконденсованих крапель на гладенькій, енергетично сильно неоднорідній поверхні (вид згори). Результат отримано за допомогою інтерференційної методики [45]. Якісна геометрична подібність окремих форм крапель, що експериментально спостерігаються, та результатів моделювання (рис. 7), дозволяє зробити висновок про мозаїчно-блочну будову поверхні твердої фази, причому сусідні мікро-блоки сильно відрізняються між собою по поверхневій енергії.

На рис. 8 представлено результати моделювання розтікання краплі на шорсткій поверхні за наявності геометричного поверхневого рельєфу.

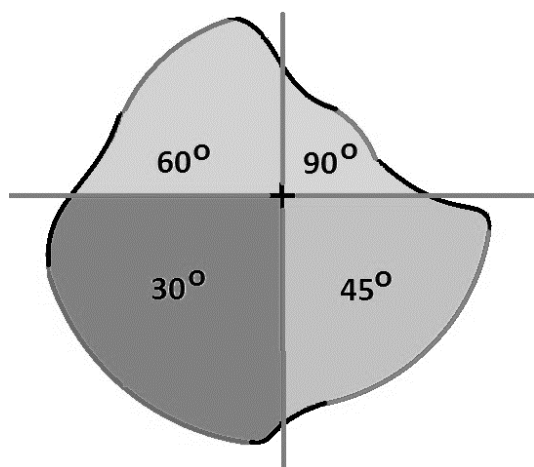


Рис. 7. а – Стаціонарна форма лінії трифазного контакту краплі (вигляд зверху), яка була отримана з моделювання двовимірних перерізів, що проходять через її вершину. Зразок твердої фази складається з чотирьох областей з різним кутом змочування. Крапля спочатку контактує з нею у точці стикування цих областей (яка позначена хрестиком). На межах між областями кут змочування дорівнює проміжному значенню

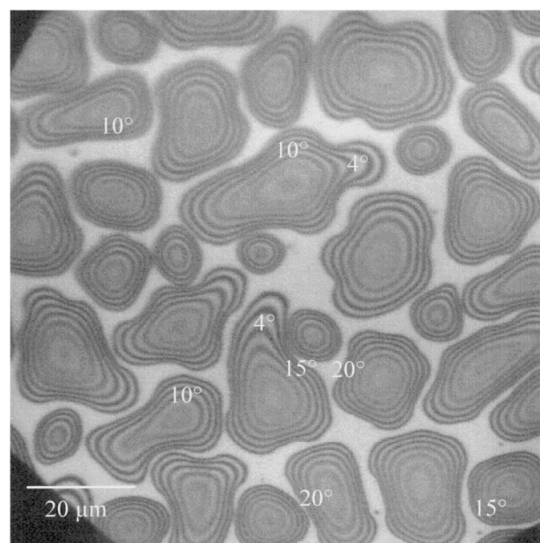


Рис. 7. б – Мікроскопічні краплі води, утворені конденсацією на натрієво-вапняне предметне скло з дуже низькою шорсткістю (< 2 нм). Неправильна форма крапель свідчить про велику неоднорідність поверхневої енергії. Контактні кути коливаються між 4 і 20° [45]

Оскільки у цьому випадку в моделі враховані тільки капілярні сили, то реальні розміри крапель повинні бути меншими за капілярну довжину, яка у випадку води становить 2.7 мм. Таким чином, результати відображають поведінку як міліметрових крапель на субміліметровому рельєфі, так і мікронних крапель на субмікронному рельєфі. Однак нанорозмірні капілярні містки та краплі на нанорельєфі також може бути смодельовано, оскільки метод є мезоскопічним за своєю природою та застосовним і в цьому діапазоні розмірів.

Тут ми намагалися відтворити процес взаємодії крапель рідини з поверхнею твердої фази в залежності від часу розтікання краплі по поверхні з геометричним рельєфом типу «щітки» для ряду значень відстані між виступами, ширини виступів та кута змочування. Початкова конфігурація (рис. 8 а) відповідає сферичній краплі. Видно, що гідрофобний рельєф виштовхує краплю з себе нагору і вона лежить на стовпчиках (рис. 8 б). На рельєфі з широкими западинами (рис. 8 в)

рідина на початковому етапі формує чітко помітні меніски, спрямовані вгору. На пізніх етапах при помірному змочуванні ($\theta \geq 45^\circ$) крапля змочує рельєф та проникає всередину (рис. 8 д та рис. 8 е). При хорошому змочуванні ($\theta = 18^\circ$) вона додатково розтікається уздовж поверхні всередині самого рельєфу, утворюючи форму типу «капельшок гриба» (рис. 8 ж та рис. 8 з). Для неоднорідної поверхні (рис. 8 г) асиметрія краплі зберігається, якщо її периметр спирається на плоскі вершини рельєфу. Таким чином, адсорбція на плоскій поверхні суттєво залежить від характеру змочування. При помірному змочуванні ($\theta \geq 45^\circ$) крапля повністю проникає та змочує рельєф, а при гарному змочуванні ($\theta = 18^\circ$) розтікається уздовж поверхні всередині самого рельєфу.

На рис. 9 наведено результати моделювання процесу розтікання краплі по поверхні зі змінним кутом змочування та проникнення рідини в тверду фазу, яка містить вузькі капіляри. Така форма капілярів відповідає розмірам мезопор в структурі шунгіту.

Розрахунки прогноують значний вплив кута змочування і геометрії пор на еволюцію форми краплі та динаміку проникнення її в пористе середовище з вузькими капілярами. При куті змочування 85° відбувається блокування проникнення рідини всередину, рис. 9 а. Для геометричного рельєфу з гідрофільною поверхнею при куті змочування 60°

вже на початковій стадії спостерігається ефект проникнення рідини всередину, рис. 9 б. При менших значеннях кутів змочування ($\Theta = 45^\circ$ рис. 9 в та $\Theta = 18^\circ$ рис. 9 з) спостерігається повне просочення, а верхівка краплі на стадії повного просочення набуває характерної форми «капельюшка гриба».

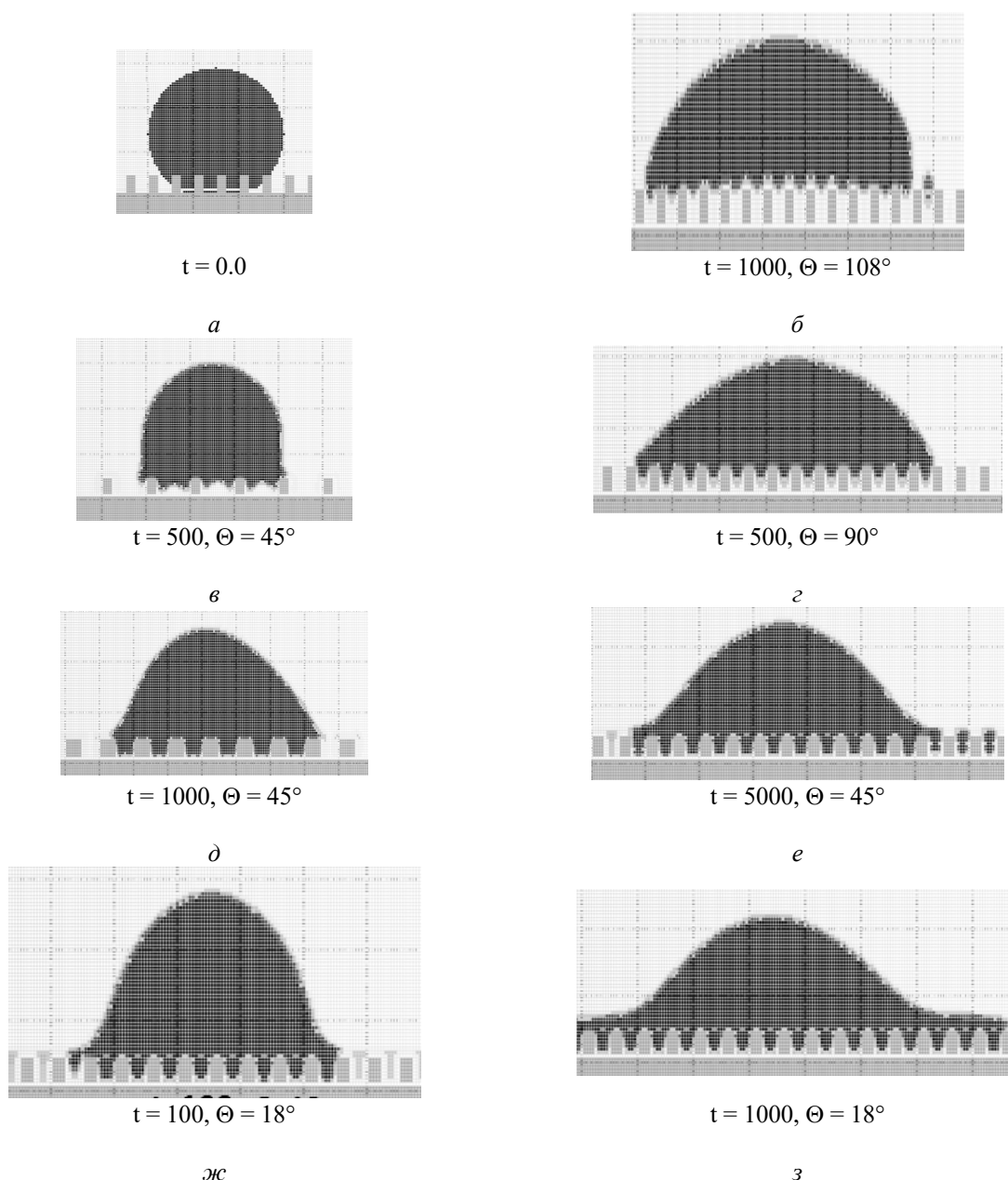


Рис. 8. Розтікання краплі на геометричному рельєфі типу «щітки»: а – початкова конфігурація, б – гідрофобний рельєф поверхні, в – рельєф з широкими западинами, д, е – рельєф з широкими западинами при помірному змочуванні ($\Theta \geq 45^\circ$), ж, з – рельєф з широкими западинами при гарному змочуванні ($\Theta = 18^\circ$)

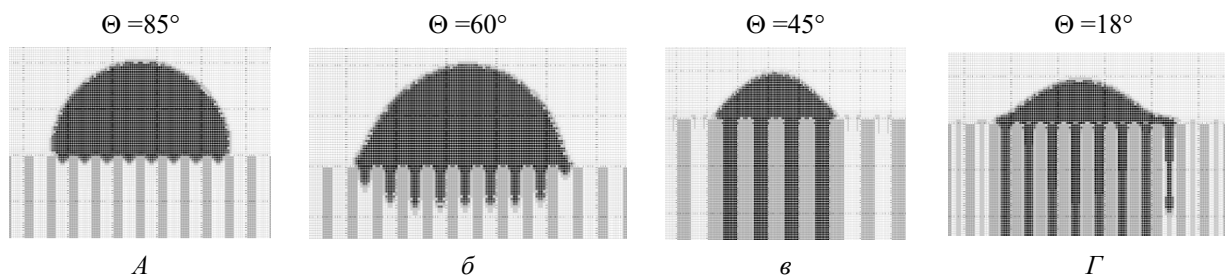


Рис. 9. Розтікання краплі по поверхні зі змінним кутом змочування та проникнення рідини в пористе тіло, сформоване вузькими капілярами

Крім того, при гарному змочуванні має місце проникнення рідини в дуже тонкі капіляри. На рис. 9 меніск усередині капіляра не видно через недостатню просторову роздільну здатність, однак є непрямі ознаки того, що капілярний тиск розтягує стовпчик рідини в капілярі та утворює передумови процесу його «закипання». Про це, зокрема, свідчить значна частка перехідного шару рідина - пар, помічена червоним на рис. 9 з. Отже, в умовах гарного змочування спостерігається «згущення» пари всередині «сухих» капілярів (що відображено інтенсивнішим блакитним кольором). Останнє відповідає початковим стадіям капілярної конденсації, яка відбувається в мезопористих матрицях. Процес капілярної конденсації передбачається теорією, але не реєструється в лабораторному експерименті. Це є ще одним аргументом на користь LBM-моделювання як ефективного способу дослідження взаємодії крапель з поверхнею нанопористого тіла.

ВИСНОВКИ ДО ДРУГОГО РОЗДІЛУ

Для моделювання складних випадків контактної взаємодії між рідиною та твердою фазою розроблено полегшений варіант методу ґраткових рівнянь Больцмана (Lattice Boltzmann method, LBM). 2D модель добре ідеологічно стикується з класичною експериментальною методикою лежачої краплі (або бічної проекції краплі), що стандартно застосовується для вимірювання кутів змочування та аналізу кінетики розтікання. Тому більшість розрахунків якісно узгоджується з отриманими експериментальними даними.

Результати LBM-моделювання є загальними у тому сенсі, що вони поширюються на усі системи «рідина - тверде

тіло» з однаковим граничним (статичним) кутом змочування. Можливість успішного моделювання такого широкого спектра найрізноманітніших процесів взаємодії між краплею та підкладкою обумовлена тим, що даний метод не є прив'язаним до якоїсь макроскопічної моделі, наприклад Кассі чи Венцеля-Дерягина, а виходить з рівнянь руху рідини та балансу сил взаємодії між молекулами різних сортів у різних фазах, або іншими словами співвідношенням між адгезією та когезією, відповідно до закону Юнга. В цілому, метод добре відтворює фізику процесу, та забезпечує розуміння прихованих нюансів та їхніх причин, що є справжньою метою розрахунків.

В роботі використано метод LBM для дослідження швидкоплинних процесів на мезо-рівні. У процесі моделювання із застосуванням двовимірної моделі ми вперше - методом LBM на базі відомих алгоритмів створили та протестували компактний, вузькоспеціалізований 2D вирішувач для моделювання капілярних явищ на гетерогенних поверхнях та в пористих середовищах довільної топології,

- промодельовали меніск, що контактує з хімічно неоднорідною поверхнею,

- промодельовали перехідну (насправді – дуже швидко) стадію утворення містка між двома поверхнями, з переходом від позитивної кривизни краплі, до негативної кривизни бічної стінки меніска,

- загострили увагу на деяких аспектах кінетики змочування рельєфу, утворення менісків на стінках рельєфу, капілярну конденсацію рідини між виступами рельєфу при хорошому змочуванні, яких, що хоч і передбачаються теорією, не видно у звичайному експерименті.

Отримані результати мають практичну цінність в таких галузях як тонка діагностика складних гетерогенних поверхонь методами змочування та розтікання, контрольована інкапсуляція НЧ у порах та пористих

середовищах зі складною топологією (можуть бути поширені на широкий клас мезопористих матричних матеріалів), атомна силова мікроскопія капілярних сил.

Experimental and theoretical study on shungite adsorption activity by the sessile drop method

O.O. Efremov, O.B. Loginova, S.P. Starik, G.D. Ilytska

*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
45 Nauky Pr., Kyiv, 03028, Ukraine*

*N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine
2 Avtozavodska Str., Kyiv, 04074, Ukraine, s.starik@ukr.net*

The contact wetting is one of the effective methods of studying the adsorption capacity of sorbents. The purpose of the work was to compare the experimentally obtained data on the adsorption capacity of shungite, obtained by the sessile drop method, and the results of modeling the behavior of liquid droplets on heterogeneous surfaces using the Boltzmann lattice method, and to show the suitability of the simplified version of the LBM method that we applied within the framework of a two-dimensional model for modeling complex cases of contact interaction between liquids and sorbent, when it cannot be carried out by the method of contact wetting.

The adsorption properties of shungite with regard to the extraction of various impurities from water-alcohol solutions and the capability of the sorbent to recover were investigated by the method of contact wetting and analyzed by involving the data obtained by the methods of nitrogen adsorption, thermogravimetry and IR spectroscopy. It is shown that the adsorption properties of shungite are due to the presence on its surface of hydroxyl functional groups attached to carbon atoms in phenol or enol form, which give the surface hydrophilic characteristics. These groups play a key role in the adsorption of components from the liquid (aqueous) phase due to the formation of a hydrogen bond during the sorption of components from the liquid phase, and are restored after heating in the temperature range of 80–180 °C with the formation of carbon-containing gases and water. It has been found that silanol groups present in shungite do not participate in sorption.

Compared to the original shungite sample, the sample after five cycles of adsorption is characterized by a noticeable effect of mass loss (1.8 %) in the temperature range of 80–180 °C. At the same time, the loss of mass is not significant at temperatures below 100 °C. This suggests that the sorbed substances are in the pores and not on the surface of shungite, and they begin to be removed only after heating above 100 °C.

The LBM method was used to study fast-moving processes at the meso-level. A comparative analysis of the experimental data obtained by the method of contact wetting with the results of simulation by the Boltzmann lattice method within the framework of the two-dimensional model was carried out. 2D modeling by the LBM method turned out to be an effective means of studying capillary condensation in mesopores, anticipatory wetting of the solid phase, liquid penetration into a porous medium with different topologies, and the formation of anisotropic droplets and anisotropic bridges. The role of mesopores in the sorption process was analyzed by modeling the behavior of liquid droplets on heterogeneous surfaces and using data on the course of adsorption and capillary processes on the surface of a solid phase with different levels of porosity, roughness, and functional composition.

Keywords: *natural sorbents, shungite, wetting hysteresis, adsorption, porous medium, lattice Boltzmann method, modeling*

ЛІТЕРАТУРА

1. Рожкова В.С., Кочнева И.В., Ковалевский В.В. Минералогическое исследование процессов взаимодействия шунгитовых пород с водой // Геология и полезные ископаемые Карелии. Выпуск 11. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. – 2008. – С. 243–248.

2. Mosyn O., Yhnatov Y. Research of Influence of Shungite on Mountain Water from Bulgaria. Mathematical Models of Water Influenced from Shungite and Zeolite // Journal of Medicine, Physiology and Biophysics. – 2015. – V. 12. – P. 1–19.
3. Oliyuyk S., Mel'nyk L., Samchenko I. et al. The influence of shungite treatment methods on its absorption properties and on water treatment quality for beverages production // Ukr. Food J. – 2019. – V. 8, Issue 4. – P. 891–902.
4. Мельник Л.М., Ткачук Н.А., Турчун О.В. та ін. Адсорбційні властивості шунгіту в процесі очищення водно-спиртових розчинів // Сверхтвердые материалы. – 2017. – № 6. – С. 60–66.
5. Mosin O., Ignatov I. The structure and compositions of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite // International Journal of Advanced Scientific and Technical Research. – 2013. – V. 3, N 11. – P. 9–21.
6. Шейко Т.В., Мельник Л.М., Строй А.Н. Адсорбционная очистка сока столовой свеклы от ионов тяжелых металлов шунгитом // Сборник Научных трудов Международной конференции «Пищевая наука, техника и технологии – 2011» (14–15 октября 2011, Пловдив, Болгария). – С. 537–540.
7. Melnik L., Tkachuk N., Turchun O. et al. Water-alcohol absorbing cleaning out higher alcohols by shungite // Ukr. J. Food Sci. – 2014. – V. 2, Issue 2. – P. 312–317.
8. Турчун О.В., Мельник Л.М., Ткачук Н.А., Мельник З.П. Адсорбція альдегідів із водно-спиртових розчинів шунгітом // Наук. праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2014. – Вип. 45, Т. 3. – С. 30–34.
9. Патент на корисну модель UA 94899. Спосіб регенерації природного вуглецевмісного мінерала шунгіта / Мельник Л.М., Шейко Т.В., Матко С.В., Мельник З.П. – Опубл. 10.12.2014, Бюл. № 23.
10. Діюк В.Е., Іщенко О.В., Мельник Л.М. та ін. Відновлення адсорбційних властивостей шунгіту // Сверхтвердые материалы. – 2019. – № 4. – С. 1–10.
11. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – Москва: Химия, 1976. – 232 с.
12. Eustathopoulos N., Nicholas M.G., Drevet B. Wettability at High Temperatures. – Pergamon Materials Series, 1999. – 415 p.
13. Kaplan W.D., Chatain D., Wynblatt P., Craig Carter W. A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting // J. Mater. Sci. – 2013. – V. 48. – P. 5681–5717.
14. Case M.J., Böhringe K.F. Engineering surface roughness to manipulate droplets in microfluidic systems // Proceedings of the 18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. (MEMS). – 2005. – P.694–697.
15. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 7. – С. 98–102.
16. Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval Ph. Wettability versus roughness of engineering surfaces. In: Proceeding of 12th International Conference on Metrology & Properties of Engineering Surfaces. (8–10 July 2009, Rzeszow, Poland). P. 265–275.
17. Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval P. Wettability versus roughness of engineering surfaces // Wear. – 2011. – V. 271, N 3–4. – P. 523–528.
18. Krueger T., Kusumaatmaja H., Kuzmin A. et al. The Lattice Boltzmann Method. – Switzerland: Springer International Publishing, 2017. – 293 p.
19. Mohamad A.A. Lattice Boltzmann Method: Fundamentals and Engineering Applications with Computer Codes. 2nd ed. – Springer, 2019. – 222 p.
20. Huang H., Sukop M., Multiphase X.Lu. Lattice Boltzmann Methods: Theory and Application. – Wiley-Blackwell, 2015. – 373 p.
21. Shu Zh., Guo Ch. Lattice Boltzmann Method and its Applications in Engineering. – World Scientific Publishing Company, 2013. – 404 p.
22. Farhat H., Lee J.S., Kondaraju S. Accelerated Lattice Boltzmann Model for Colloidal Suspensions: Rheology and Interface Morphology. – Springer US, 2014. – 158 p.
23. Sukop M.C., Thorne D.T. Lattice Boltzmann modeling: an introduction for geoscientists and engineers. – Springer, 2006. – 173 p.
24. Succi S. The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond. – Oxford University Press, Oxford, 2001. – 285 p.
25. Succi S. The Lattice Boltzmann Equation: For Complex States of Flowing Matter. – Oxford University Press, USA, 2018. – 761 p.
26. Shan X., Chen H. Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components // Phys. Rev. E. – 1993. – V. 47, N 3. – P. 1815–1819.
27. Shan X., Chen H. Simulation of non-ideal gases and liquid-gas transitions by the lattice Boltzmann equation // Phys. Rev. E. – 1994. – V. 49, N 4. – P. 2941–2948.

28. *Martys N.S., Chen H.* Simulation of multicomponent fluids in complex three-dimensional geometries by the lattice Boltzmann method // *Phys. Rev. E.* – 1996. – V. 53, issue 1. – P. 743–751.
29. *Huang H., Lu X.-Y., Sukop M.C.* Multiphase lattice Boltzmann methods: theory and application. – Wiley-Blackwell, 2015. – 373 p.
30. *Kupershtokh A.L.* Three dimensional simulations of two-phase liquid-vapor systems on GPU using the lattice Boltzmann method // *Numerical Methods and Programming.* – 2012. – V. 13. – P. 130–138.
31. *Raiskinmäki P., Koponen A., Merikoski J., Timonen J.* Spreading Dynamics of Three-dimensional Droplets by the Lattice-Boltzmann Method // *Comput. Mater. Sci.* – 2000. – V. 18, N 1. – P. 18–27.
32. *Mark C.T., Wilson M.C.T., Kubiak K.J.* Simulation of Drops on Surfaces // *Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets.* First Edition. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2016 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA – P. 281–312.
33. *Hyväluoma J., Raiskinmäki P., Jäsberg A. et al.* Simulation of liquid penetration in paper // *Phys. Rev. E.* – 2006. V. 73, 3 Pt 2. – P. 036705.
34. *Kusumaatmaja H., Yeomans J.M.* Lattice Boltzmann Simulations of Wetting and Drop Dynamics // *Simulating Complex Systems by Cellular Automata.* – Understanding Complex Systems, Springer-Verlag, 2010.
35. *Michalski P.* State of The Practice for Lattice Boltzmann Method Software. – M. Eng. Thesis, McMaster University, 2021.
36. *Diyuk V.E., Mariychuk R.T., Lisnyak V.V.* Barothermal preparation and characterization of micro-mesoporous activated carbons. Textural studies, thermal destruction and evolved gas analysis with TG-TPD-IR technique // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – V. 124. – P. 1119–1130.
37. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
38. *Yang R.T.* Adsorbents: fundamentals and applications. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. – 424 p.
39. *Діюк В.Є.* Вуглецеві сорбенти. Одержання, будова та властивості: навч. посібник. КНУ. – Київ: ВПЦ “Київський університет”, 2017. – 143 с.
40. *Полторак О.М.* Термодинамика в физической химии. – Москва: Высшая школа, 1991. – 319 с.
41. *Sing K.S.W.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations) // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57, N 4. – P. 603–619.
42. Промышленный катализ в лекциях №7/2007/ P69 Под ред. А.С. Носкова. – Москва: Калвис, 2007. – 128 с.
43. *Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.Л.* Химический синтез алмаза. Аспекты общей теории // *Успехи химии.* – 1993. – Т. 34, № 6. – С. 99–117.
44. *Boehm H.P., Dichl F., Heck W., Sappok R.* Surface oxides of carbon // *Angew. Chem.* – 1964. – V. 76, N 17. – P. 742–751.
45. *Stoekelhuber K.W., Radoev B., Schulze H.J.* Some new observations on line tension of microscopic droplets // *Colloids Surf. A.* – 1999. – V. 15. – P. 6323–333.

REFERENCES

1. Rozhkova V.S., Kochneva I.V., Kovalevsky V.V. Mineralogical study of the processes of interaction of shungite rocks with water. In: *Geology and mineral resources of Karelia.* Issue 11. (Petrozavodsk: Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2008). P. 243. [in Russian].
2. Mosyn O., Yhnatov Y. Research of Influence of Shungite on Mountain Water from Bulgaria. Mathematical Models of Water Influenced from Shungite and Zeolite. *Journal of Medicine, Physiology and Biophysics.* 2015. **12**: 1.
3. Oliynyk S., Mel'nyk L., Samchenko I., Tkachuk N., Loginova O., Kisterska L. The influence of shungite treatment methods on its absorption properties and on water treatment quality for beverages production. *Ukr. Food J.* 2019. **8**(4): 891.
4. Mel'nyk L.M., Tkachuk N.A., Turchun O.V., Diyuk V.E., Ishchenko O.V., Byeda O.A., Kisterska L.D., Loginova O.B., Lysovenko S.O., Gontar O.G., Harashchenko V.V. Adsorption properties of shungite in purification of water-alcohol solutions. *J. Superhard Mater.* 2017. **39**(6): 416. [in Russian].
5. Mosin O., Ignatov I. The structure and compositions of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite. *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research.* 2013. **3**(11): 9.
6. Sheiko T.V., Mel'nyk L.M., Stroi A.N. Adsorption purification of table beet juice from heavy metal ions by shungite. In: *Proceedings of the International Conference “Food Science, Technology and Technologies – 2011”*, 14–15 October 2011, Plovdiv, Bulgaria. P. 537. [in Russian].

7. Mel'nyk L., Tkachuk N., Turchun O., Kutz A., Melnik Z. Water-alcohol absorbing cleaning out higher alcohols by shungite. *Ukr. J. Food Sci.* 2014. **2**(2): 312.
8. Turchun O.V., Mel'nyk L.M., Tkachuk N.A., Melnyk Z.P. Adsorption of aldehydes from water-alcohol solutions by shungite. *Transactions of the Odessa National Academy of Food Technologies.* 2014. **3**(45): 30. [in Ukrainian].
9. Patent UA 94899. The method of regeneration of the natural carbon-containing mineral shungite. Mel'nyk L.M., Sheiko T.V., Matko S.V., Melnyk Z.P. 2014. [in Ukrainian].
10. Diyuk V.E., Ishchenko O.V., Mel'nyk L.M., Kisterska L.D., Loginova O.B., Harashchenko V.V., Lysovenko S.O., Byeda O.A., Tkachuk N.A., Shevchenko O.Yu., Turchun O.V. Restoration of adsorption properties of shungite. *J. Superhard Mater.* 2019. **4**: 1. [in Ukrainian].
11. Summ B.D., Goryunov Yu.V. *Physico-chemical foundations of wetting and spreading.* (Moscow: Khimiya, 1976). [in Russian].
12. Eustathopoulos N., Nicholas M.G., Drevet B. *Wettability at High Temperatures.* (Pergamon Materials Series, 1999).
13. Kaplan W.D., Chatain D., Wynblatt P., Craig Carter W. A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting. *J. Mater. Sci.* 2013. **48**: 5681.
14. Case M.J., Böhringe K.F. Engineering surface roughness to manipulate droplets in microfluidic systems. In: *Proceedings of the 18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems.* (MEMS). 2005. P. 694.
15. Summ B.D. Hysteresis of wetting. *Soros Educational Journal.* 1999. **7**: 98. [in Russian].
16. Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval Ph. Wettability versus roughness of engineering surfaces. In: *Proceeding of 12th International Conference on Metrology & Properties of Engineering Surfaces.* (8–10 July 2009, Rzeszow, Poland). P. 265.
17. Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval P. Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Wear.* 2011. **271**(3–4): 523.
18. Krueger T., Kusumaatmaja H., Kuzmin A., Shardt O., Silva G., Viggen E.M. *The Lattice Boltzmann Method.* (Switzerland: Springer International Publishing, 2017).
19. Mohamad A.A. *Lattice Boltzmann Method: Fundamentals and Engineering Applications with Computer Codes.* 2nd ed. (Springer, 2019).
20. Huang H., Sukop M., Multiphase X. Lu. *Lattice Boltzmann Methods: Theory and Application.* (Wiley-Blackwell, 2015).
21. Shu Zh., Guo Ch. *Lattice Boltzmann Method and its Applications in Engineering.* (World Scientific Publishing Company, 2013).
22. Farhat H., Lee J.S., Kondaraju S. Accelerated Lattice Boltzmann Model for Colloidal Suspensions: Rheology and Interface Morphology. (Springer US, 2014).
23. Sukop M.C., Thorne D.T. *Lattice Boltzmann modeling: an introduction for geoscientists and engineers.* (Springer, 2006).
24. Succi S. *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond.* (Oxford: Oxford University Press, 2001).
25. Succi S. *The Lattice Boltzmann Equation: For Complex States of Flowing Matter.* (USA: Oxford University Press, 2018).
26. Shan X., Chen H. Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components. *Phys. Rev. E.* 1993. **47**(3): 1815.
27. Shan X., Chen H. Simulation of non-ideal gases and liquid-gas transitions by the lattice Boltzmann equation. *Phys. Rev. E.* 1994. **49**(4): 2941.
28. Martys N.S., Chen H. Simulation of multicomponent fluids in complex three-dimensional geometries by the lattice Boltzmann method. *Phys. Rev. E.* 1996. **53**(1): 743.
29. Huang H., Lu X.-Y., Sukop M.C. *Multiphase lattice Boltzmann methods: theory and application.* (Wiley-Blackwell, 2015).
30. Kupershtokh A.L. Three dimensional simulations of two-phase liquid-vapor systems on GPU using the lattice Boltzmann method. *Numerical Methods and Programming.* 2012. **13**: 130.
31. Raiskinmäki P., Koponen A., Merikoski J., Timonen J. Spreading Dynamics of Three-dimensional Droplets by the Lattice-Boltzmann Method. *Comput. Mater. Sci.* 2000. **18**(1): 18.
32. Mark C.T., Wilson M.C.T., Kubiak K.J. Simulation of Drops on Surfaces. In: *Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets.* First Edition. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2016 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA). P. 281.
33. Hyväluoma J., Raiskinmäki P., Jäsberg A., Koponen A., Kataja M., Timonen J. Simulation of liquid penetration in paper. *Phys. Rev. E.* 2006. **73**(3 Pt 2): 036705.

34. Kusumaatmaja H., Yeomans J.M. Lattice Boltzmann Simulations of Wetting and Drop Dynamics. In: *Simulating Complex Systems by Cellular Automata*. (Understanding Complex Systems, Springer-Verlag, 2010).
35. Michalski P. State of The Practice for Lattice Boltzmann Method Software. (M. Eng. Thesis, McMaster University, 2021).
36. Diyuk V.E., Mariychuk R.T., Lisnyak V.V. Barothermal preparation and characterization of micro-mesoporous activated carbons. Textural studies, thermal destruction and evolved gas analysis with TG-TPD-IR technique. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. **124**: 1119.
37. Karnaukhov A.P. *Adsorption. Texture of dispersed and porous materials*. (Novosibirsk: Nauka, 1999). [in Russian].
38. Yang R.T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. (Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003).
39. Diyuk V.E. *Carbon sorbents. Production, structure and properties*. Academic. manual. (KNU – Kyiv: VOC “Kyiv University”, 2017). [in Ukrainian].
40. Poltorak O.M. *Thermodynamics in physical chemistry*. (Moscow: Higher School, 1991). [in Russian].
41. Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations). *Pure Appl. Chem.* 1985. **57**(4): 603.
42. Noskova A.S. *Industrial catalysis in lectures No. 7/2007/P69*. (Moscow: Kalvys, 2007). [in Russian].
43. Rudenko A.P., Kulakova I.I., Skvortsova V.L. Chemical synthesis of diamond. Aspects of general theory. *Uspekhi khimii.* 1993. **34**(6): 99. [in Russian].
44. Boehm H.P., Dichl F., Heck W., Sappok R. Surface oxides of carbon. *Angew. Chem.* 1964. **76**(17): 742.
45. Stoeckelhuber K.W., Radoev B., Schulze H.J. Some new observations on line tension of microscopic droplets. *Colloids Surf. A.* 1999. **15**: 6323.

Надійшла 14.09.2023, прийнята 27.05.2024