

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Rimantas Urnikis**

**Išdegančių priedų įtaka  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių adsorbcinėms  
savybėms**

Baigiamasis magistro darbas

**Vadovas**

lekt. dr. Andrius Jaskūnas

**Kaunas, 2015**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**  
**FIZIKINĖS IR NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

TVIRTINU

Katedros vedėja

prof. dr. Ingrida Ancutienė

**Išdegančių priedų įtaka  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių adsorbcinėms  
savybėms**

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

**Darbą atliko**

Rimantas Urnikis

**Vadovas**

lekt. dr. Andrius Jaskūnas

**Recenzentas**

doc. Dr. R. Šlinkšienė

**Kaunas, 2015**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Rimantas Urnikis

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Baigiamojo darbo „Išdegančių priedų įtaka  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių adsorbcinėms savybėms“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2015 m. gegužės mėn. 19 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Rimanto Urnikio, baigiamasis darbas tema „Išdegančių priedų įtaka  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių adsorbcinėms savybėms“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

---

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
Prof. E.Valatka

Suderinta:  
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja  
prof. dr. I. Ancutienė

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3  
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

2015 m. vasario mėn. 12 d.

**MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS**

Išduota studentui (-ei) **Rimantui Urnikiui**

1. Darbo tema: „Išdegančių priedų įtaka  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių adsorbcinėms savybėms”
2. Darbo tikslas – pagaminti  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinius ir ištirti išdegančių priedų įtaką jų adsorbcinėms savybėms bei sukurti principinę technologinę schemą, skirtą jiems gaminti. Darbo uždaviniai:
  - 2.1. Zolių-gelių sintezės būdu pagaminti  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinius su įvairiais išdegančiais priedais.
  - 2.2. Ištirti pagamintų  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių fizikines ir chemines savybes.
  - 2.3. Nustatyti  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių adsorbcijos gebas esant įvairioms adsorbcijos sąlygoms ir adsorbtivams.
  - 2.4. Apskaičiuoti  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių adsorbcijos pusiausvirosius ir kinetinius parametrus, pateikti procesą aprašančias matematinės lygtis.
  - 2.5. Pateikti principinę technologinę schemą, skirtą  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  dariniams gaminti.
3. Darbo sudėtinės dalys:
  - 3.1. Įvadas
  - 3.2. Literatūros apžvalga
  - 3.3. Metodinė dalis
  - 3.4. Rezultatai ir jų analizė
  - 3.5. Išvados
  - 3.6. Bibliografinių nuorodų sąrašas
  - 3.7. Santrauka
  - 3.8. Autoriaus CV

Užduoties išdavimo data 2015 m. vasario mėn. 10 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. gegužės 20 d.

Vadovas: lekt. dr. Andrius Jaskūnas  
(vardas, pavardė)

\_\_\_\_\_  
2015-02-10  
(parašas, data)

Užduotį gavau: Rimantas Urnikis  
(studento vardas, pavardė)

\_\_\_\_\_  
2015-02-10  
(parašas, data)

## TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS .....	7
LENTELIŲ SĄRAŠAS .....	8
SANTRAUKA.....	9
SUMMARY.....	10
ĮVADAS .....	11
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	13
1.1. Adsorbcija teorija.....	13
1.2. Adsorbentų tipai, savybės ir jų pritaikymas .....	14
1.3. Adsorbcijos pusiausvyra ir teorija .....	18
1.3.1. Monomolekulinės adsorbcijos teorija (Langmuir izoterma) .....	20
1.3.2. Polimolekulinės adsorbcijos teorija .....	21
1.3.3. BET adsorbcijos teorija .....	21
1.4. Katalizatorių nešikliai .....	22
1.4. Adsorbentų gamyba zolių – gelių sintezės metodu .....	23
1.5. Kalcio aluminatų panaudojimo sritys .....	24
2. METODINĖ DALIS.....	27
2.1. Tyrime naudotos medžiagos .....	27
2.2. $C_xAl_yO_z$ adsorbentų su išdegančiais priedais paruošimo metodika.....	27
2.3. Benzono garų adsorbcijos tyrimo aparatūra ir metodika. ....	28
2.4. Cu(II) adsorbcijos iš vandeninių tirpalų tyrimo aparatūra ir metodika .....	28
2.5. Atominė absorbcinė spektrinė analizė .....	29
2.6. Rentgeno difrakcinė analizė .....	30
2.7. Infraraudonojo spektro (IR) molekulinė absorbcinė spektrinė analizė.....	30
3. REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ.....	31
3.1. Adsorbentų rentgeno difraktogramos, IR spektrogramos ir jų aptarimas.....	31
3.2. Benzono garų adsorbcijos ant pagamintų adsorbentų parametrai.....	33
3.3. Vario(II) jonų adsorbcijos ant pagamintų adsorbentų parametrai .....	35

3.3.1. Vario adsorbcijos kinetiniai modeliai.....	35
3.3.2. Vario jonų adsorbcijos pusiausvyros parametrai.....	38
3.3.1. Temperatūros įtaka vario jonų adsorbcijai .....	42
4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS.....	43
IŠVADOS.....	47
BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS.....	48
CURRICULUM VITAE.....	50

## PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

<b>1.1 pav.</b> Pagrindiniai adsorbcijos terminai .....	13
<b>1.2 pav.</b> Adsorbentų porų tipai .....	15
<b>1.3 pav.</b> Penki adsorbcijos izotermų tipai pagal Brunauerio klasifikaciją .....	19
<b>1.4 pav.</b> Zolių – gelių proceso ir galimų jo produktų schema [20] .....	24
<b>1.5 pav.</b> CaO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fazių diagrama [15].....	26
<b>2.1 pav.</b> Adsorbcijos gebų matavimo aparatūra esant pastoviai temperatūrai .....	28
<b>2.2 pav.</b> Adsorbcijos gebų matavimo aparatūra su maišykle .....	29
<b>3.1 pav.</b> Sendintų kalcio aluminatų su priedais rentgenogramos .....	31
<b>3.2 pav.</b> Nesendintų kalcio aluminatų su priedais rentgenogramos .....	32
<b>3.3 pav.</b> Sendintų kalcio aluminatų IR spektrinės analizės kreivės .....	33
<b>3.4 pav.</b> Nesendintų kalcio aluminatų IR spektrinės analizės kreivės .....	33
<b>3.5 pav.</b> Benzono garų sendintų adsorbentų paviršiuje adsorbcijos kinetinės kreivės .....	34
<b>3.6 pav.</b> Benzono garų nesendintų adsorbentų paviršiuje adsorbcijos kinetinės kreivės .....	34
<b>3.7 pav.</b> Vario jonų adsorbcijos kinetinės kreivės sendintų adsorbentų paviršiuje.....	36
<b>3.8 pav.</b> Vario jonų adsorbcijos kinetinės kreivės nesendintų adsorbentų paviršiuje .....	36
<b>3.9 pav.</b> Vario jonų adsorbcijos izotermės esant 25 °C temperatūra.....	39
<b>3.10 pav.</b> Vario jonų adsorbcija skirtingose temperatūrose ant C <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>z</sub> – C <sub>aktiv</sub> adsorbentų .	42
<b>4.1 pav.</b> Principinė technologinė schema Ca <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>z</sub> dariniams gaminti .....	44

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

<b>1.1 lentelė.</b> Fizikinė ir cheminė adsorbcija.....	14
<b>1.2 lentelė.</b> Adsorbentų panaudojimo sritys.....	18
<b>1.3 lentelė.</b> Kai kuriuose procesuose naudojami katalizatoriai .....	23
<b>2.1 lentelė.</b> Pagaminti adsorbentai .....	27
<b>2.2 lentelė.</b> Vario atominės adsorbcijos analizės sąlygos.....	29
<b>3.1 lentelė.</b> Benzeno garų adsorbcijos rodikliai .....	35
<b>3.2 lentelė.</b> Vario jonų adsorbcijos parametrai (3 h).....	35
<b>3.3 lentelė.</b> Vario adsorbcijos, ant tiriamų sendintų adsorbentų, adsorbcijos kinetinių modelių parametrai.....	38
<b>3.4 lentelė.</b> Vario adsorbcijos, ant tiriamų nesendintų adsorbentų, adsorbcijos kinetinių modelių parametrai.....	38
<b>3.5 lentelė.</b> Vario jonų adsorbcijos parametrai esant 10 g/l Cu(II) koncentracijai.....	39
<b>3.6 lentelė.</b> Vario adsorbcijos, ant tiriamų adsorbentų, adsorbcijos modelių parametrai .....	41



Urnikis, R. Išdegančių priedų įtaka  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių adsorbcinėms savybėms. Chemijos inžinerijos magistro baigiamasis darbas / darbo vadovas lekt. dr. Andrius Jaskūnas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Kaunas, 2015. 50 psl.

## SANTRAUKA

Magistro baigiamojo darbo tema – „Išdegančių priedų įtaka  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių adsorbcinėms savybėms“

Šiame darbe zolių – gelių metodu buvo susintetinti 8  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  adsorbentai su aktyvintos anglies, sacharozės ir krakmolo priedais. Buvo tirta šių priedų įtaka adsorbentų adsorbcinėms savybėms. Buvo atlika benzeno garų ir vario(II) tirpalo adsorbcija ant šių adsorbentų. Taip pat atlikta IR spektro analizė, rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė ir atominė absorbcinė spektrinė analizė.

Gautų rezultatų analizei buvo panaudoti pseudo pirmojo laipsnio, pseudo antrojo laipsnio, Vermeulen ir dalelių difuzijos matematiniai modeliai.  $\text{Cu}^{2+}$  jonų adsorbcijos pusiausvyros tyrimo rezultatai buvo analizuojami naudojant Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Temkin ir Elovich adsorbcijos izotermių lygtis. Iš gautų duomenų buvo padaryta išvada, kad vyksta chemisorbcija. Geriausias adsorbcines sąvybes parodė adsorbentai su aktyvintos anglies priedu.

Atsižvelgus į gautus rezultatus, pateiktos technologinės rekomendacijos ir principinė technologinė schema  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  dariniams su aktyvintos anglies priedu gaminti.

Darbo apimtis puslapiai 50, jį sudaro santrauka, paveikslų ir lentelių sąrašas, įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, tyrimo rezultatai ir jų aptarimas, technologinės rekomendacijos, išvados, literatūros sąrašas, priedai ir gyvenimo aprašymas. Darbe yra 18 paveikslų ir 11 lentelių.

Urnikis R. Influence of calcination additives on adsorptive properties of  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  based materials. Master's Final Work / Supervisor lect. dr. Andrius Jaskūnas; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Physical and Inorganic Chemistry. Kaunas, 2015. 50p.

## SUMMARY

The topic of Master's thesis – „Influence of calcination additives on adsorptive properties of  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  based materials”.

In this work sol – gel method was used to synthesize eight  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  adsorbents with activated carbon, saccharose and starch additives. Influence of these additives on adsorption properties was investigated. Benzene gas and copper(II) solution adsorption on these adsorbents were conducted. In addition, the IR spectrum, atomic absorption spectrum and X-ray diffraction analyses were carried out.

To analyze collected data, pseudo first order, pseudo second order, Vermeulen and intraparticle diffusion mathematic models were applied.  $\text{Cu}^{2+}$  ions adsorption equilibrium experiment results were analyzed using Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin – Radushkevich and Elovich adsorption isotherms. From gathered results conclusion were made that adsorption process is chemisorption. Best adsorptive properties yielded adsorbents with activated carbon additive.

Based on obtained results, the technological guidelines and principal technological scheme for the production of  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  derivatives were proposed.

The volume of the work is 50 pages and consists of summary, a list of figures and tables, introduction, literature survey, methodology part, results and discussion, technological recommendations, conclusions, references, appendices and CV. The work contains 18 figures and 11 tables.

## ĮVADAS

**Temos aktualumas.** Nuo pat 20a. pradžios adsorbcija buvo viena iš labiausiai mokslininkus dominančių sričių. Adsorbcijos reiškinys sudaro pagrindą daugeliui labai svarbių procesų. Negali būti nė abejonės dėl technologinės, aplinkosauginės ir biologinės adsorbcijos svarbos. Jos praktinis pritaikymas pramonėje ir aplinkos apsaugoje iš pagrindų pakeitė daugelį procesų. Substrato adsorbcija yra pirmas žingsnis daugelyje katalizinių procesų. Mišinių perskyrimo metodai tiek laboratorijoje, tiek pramoniniame lygyje vis labiau remiasi komponento koncentracijos pokyčio prie paviršiaus panaudojimu. Be to, tokios svarbios problemos, kaip vandens, nuotekų, oro ir dirvožemio valymas, yra sprendžiamos adsorbcijos pagalba. Per pastaruosius metus buvo pasiekta didelė pažanga naujų adsorbentų vystyme. Vieni iš jų – kalcio aluminatai.

Kalcio aluminatais ( $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ ) vadinami mineralai, gauti kartu kaitinant kalcio oksidą ( $\text{CaO}$ ) ir aliuminio oksidą ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aukštose temperatūrose. Jie yra termiškai atsparūs, chemiškai inertiški ir stabilūs, turi aukštą lydymosi temperatūrą, didelį mechaninį atsparumą net aukštose temperatūrose, mažą šiluminį plėtimosi koeficientą. Šios savybės suteikia kalcio aluminatams platų pritaikymą įvairiose technologijose tokiose kaip: ugniai atsparių medžiagų, elektroninių prietaisų paviršių, pluoštinių – optinių temperatūrinių daviklių, drėgmės jutiklių gamyboje; kaip struktūrinė medžiaga – lydymo reaktorių gamybai; kaip katalizatorius arba katalizatoriaus nešiklis aplinkos taršai mažinti; naftos perdirbimo cheminiuose procesuose.

Atlikti tyrimai šias medžiagas naudojant kaip adsorbentus anglies dioksido adsorbcijai valant vandenį. Taip pat šios medžiagos pradėtos naudoti kaip nikelio katalizatoriaus nešiklis metano riformingui su anglies dioksidu, vandenilio gamybai iš biomedžiagų naudojant garų riformingą, amoniako ir metanolio gamybai.

**Darbo tikslas.** Darbo tikslas – pagaminti  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinius ir ištirti išdegančių priedų įtaką jų adsorbcinėms savybėms bei sukurti principinę technologinę schemą, skirtą jiems gaminti. Darbo tikslui pasiekti reikėjo įvykdyti šias užduotis:

- 1) Zolių – gelių sintezės būdu pagaminti  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinius su įvairiais išdegančiais priedais.
- 2) Ištirti jų fizikines ir chemines savybes.
- 3) Nustatyti adsorbcijos gebas esant įvairioms adsorbcijos sąlygoms ir adsorbcyvams.
- 4) Apskaičiuoti  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  darinių adsorbcijos pusiausvirosius ir kinetinius parametrus
- 5) Pateikti procesą aprašančias matematinės lygtis ir technologinę schemą, skirtą jiems gaminti.

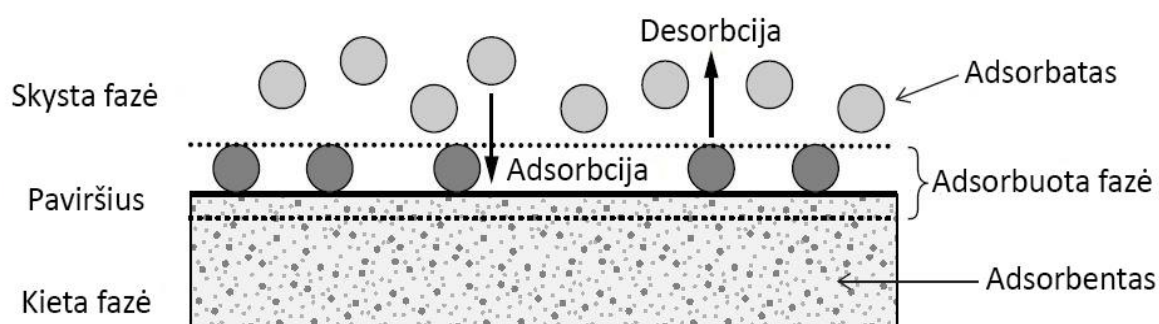
**Mokslinis naujumas ir praktinė reikšmė.** Zolių – gelių metodu pagaminti adsorbentai su skirtingais išdegančiais priedais. Ištirtos jų adsorbcinės savybės adsorbuojant benzeno garus ir vario jonus. Pasiūlyta technologinė schema šiems adsorbentams gaminti.

**Darbo apimtis.** Baigiamąjį darbą sudaro įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, tyrimo rezultatai ir jų analizė, technologinės rekomendacijos, išvados, ir 29 šaltinių bibliografinių nuorodų sąrašas. Darbo apimtis – 50 puslapių, kuriuose yra 11 lentelių ir 18 paveikslų.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Adsorbcija teorija

Adsorbcija – tai savaiminis medžiagos koncentracijos padidėjimas fazių sąlyčio paviršiuje. Adsorbcijos proceso stadijos ir komponentai pavaizduoti 1.1 paveiksle. Kieti medžiaga, ant kurios paviršiaus vyksta adsorbcija yra vadinama adsorbentu, adsorbuojama medžiaga – adsorbatu. Keičiant skystosios fazės parametrus (pavyzdžiui, koncentracija, temperatūrą, pH) adsorbuota medžiaga gali atitrūkti nuo paviršiaus ir grįžti atgal į skystą fazę. Šis atvirkštinis procesas yra vadinamas desorbcija [1].



1.1 pav. Pagrindiniai adsorbcijos terminai.

Adsorbcijos metu atsiranda sąveika tarp kieto adsorbento paviršiaus ir adsorbtyvo molekulių. Ši sąveika gali būti fizikinės arba cheminės prigimties. Atitinkamai pagal tai adsorbcija skirstoma į du tipus [2]:

1. Fizikinę adsorbciją;
2. Cheminę adsorbciją.

Fizikinę adsorbciją lemia Van der Valso jėgos tarp adsorbento ir adsorbtyvo. Jai būdingas grįžtamumas: adsorbuotos molekulės atitrūksta nuo adsorbento paviršiaus ir vėl grįžta į supančią erdvę – vyksta desorbcija. Proceso pradžioje adsorbcijos greitis didesnis negu desorbcijos, bet pamažu adsorbcija lėtėja, o desorbcija greitėja. Tam tikru momentu abiejų procesų greičiai susilygina ir nusistovi adsorbcijos pusiausvyra. Fizikinei adsorbcijai būdingas didelis greitis. Didėjant temperatūrai, adsorbcija mažėja, nes dėl padidėjusio šiluminio judėjimo greitėja desorbcija.

Cheminė adsorbicija pagrįsta chemine sąveika ir yra negrįžtamoji. Ji didėja kylant temperatūrai. Cheminei adsorbicijai, kaip ir cheminėms reakcijoms, reikia tam tikros aktyvacijos energijos, todėl ji dar vadinama aktyvintąja adsorbicija.

Sąveikos jėgos, dalyvaujančios fizikinėje ir cheminėje adsorbicijoje, yra skirtingos. Tai išryškėja palyginus šių procesų šiluminius efektus (adsorbicijos šilumai). Esant fizikinei adsorbicijai, šis efektas ne didesnis kaip 100 kJ/mol ir yra artimas dujų kondensacijos šilumai, o esant cheminei adsorbicijai – artimas cheminių junginių susidarymo šilumai ir siekia daugiau kaip 100 kJ/mol [2].

Cheminė adsorbicija vyksta nedideliu greičiu, kuris didėja kylant temperatūrai. Ji taip pat gali vykti aukštose temperatūrose, kuriose fizikinė adsorbicija labai maža. Reikia pažymėti, kad yra atvejų, kai aktyvintoji adsorbicija yra grįžtamoji. Tokie atvejai yra labai svarbūs katalizinėms heterogeninėms reakcijoms. Chemosorbicija iš prigimties yra apribota vienasluoksniu adsorbento padengimu, tuo tarpu, fizikinėje adsorbicijoje – daugiasluoksni adsorbicija yra įprasta. Pagrindiniai fizikinės ir cheminės adsorbicijos skirtumai pateikti 1.1 lentelėje [3]:

**1.1 lentelė.** Fizikinė ir cheminė adsorbicija

Fizikinė adsorbicija	Cheminė adsorbicija
Mažas šiluminis efektas (artima dujų kondensacijos šilumai)	Didelis šiluminis efektas (vyksta tik tuo atveju, kai adsorbatas ir adsorbentas gali sudaryti cheminę jungtį)
Būdinga maža aktyvacijos energija	Reikalinga nemaža aktyvacijos energija, kuri yra artima reakcijos aktyvacijos energijai
Neatranki (garai ir dujos adsorbuojasi ant įvairių adsorbentų)	Labai atranki
Vienasluoksni arba daugiasluoksni	Tik vienasluoksni
Nėra adsorbuotos medžiagos disociacijos	Gali vykti disociacija
Greita tik esant žemoms temperatūroms	Galima plačiame temperatūrų intervale
Greita, neaktyvuota, grįžtama	Aktyvuota, gali būti lėta ir negrįžtama
Nėra elektronų perdavimo, nors gali vykti adsorbato poliarizacija	Elektronų perdavimas sąlygojantis ryšių susidarymą tarp adsorbato ir paviršiaus

## 1.2. Adsorbentų tipai, savybės ir jų pritaikymas

Pačios svarbiausios adsorbento savybės, nepriklausomai nuo panaudojimo srities, yra: talpa, selektyvumas, regeneravimas, adsorbicijos greitis, suderinamumas ir kaina [4]. Retai kuris nors vienas adsorbentas bus tinkamas pagal visas savybes.

Adsorbicijos talpa yra pati svarbiausia adsorbento charakteristika. Paprastai tariant, tai yra adsorbato kiekis tenkantis adsorbento masės vienetui (ar tūriui). Jis priklauso nuo skystosios fazės koncentracijos, temperatūros ir kitų sąlygų (ypač nuo pradinės adsorbento būsenos). Paprastai,

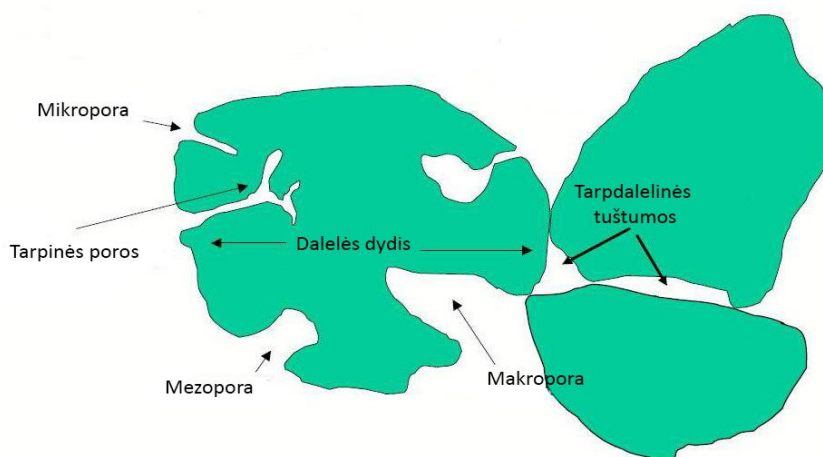
adsorbcijos talpos duomenys yra gaunami pastovioje temperatūroje esant skirtingoms adsorbato koncentracijoms (arba daliniui garų ar dujų slėgiui). Adsorbcijos talpa yra svarbiausias rodiklis nulemiantis technologijos išlaidas, nes nuo jos priklauso kiek reikės adsorbento, o tai savime nulemia adsorberio dydį, kuris dažniausiai ir yra brangiausias komponentas.

Adsorbentais naudojamos porėtos medžiagos, turinčios didelį savitąjį paviršių, kurį sudaro išorinis ir vidinis paviršiai. Poringumas paprastai apibrėžiamas kaip porų tūrio santykis su bendru adsorbento tūriu ir skaičiuojamas pagal formulę [3]:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_s + V_p} \quad (1.1)$$

Kur  $V_p$  – porų tūris,  $V_s$  – adsorbento tūris be porų

Pagal porų dydį adsorbentai skirstomi į [11]: mikroporinius (ceolitai, aktyvinta anglis), mezoporinius (silikageliai, aliumogeliai, aliumosilikageliai) ir makroporinius (ceolitai, sintetiniai adsorbentai). Mikroporinių adsorbentų diametras yra nuo 0,5 iki 1,5 – 2 nm. Jų santykinis paviršiaus plotas yra 500 – 1000 m<sup>2</sup>/g. Mezoporinių su tarpinėmis poromis porų dydžiai yra nuo 2 iki 100 – 200 nm. Jų santykinis paviršiaus plotas yra 10 – 500 m<sup>2</sup>/g. Ant porų sienelių, esant mažiems slėgiams, vyksta polimolekulinė garų adsorbcija, kuri didinant slėgį pereina į kapiliarinę kondensaciją. Makroporiniai adsorbentai – tai medžiagos, turinčios poras, didesnes nei 100 – 200 nm. Jų santykinis paviršiaus plotas yra 0,5 – 2 m<sup>2</sup>/g. Tokios poros lyginant su adsorbuojančiomis medžiagomis atrodo kaip lygus paviršius, todėl makroporiniams adsorbentams taikoma Lengmiūro adsorbcijos teorija. Makroporos sorbentuose atlieka transportinių kanalų vaidmenį, todėl adsorbcijos jų viduje galima neįskaičiuoti. Šios poros pavaizduotos 1.2 paveiksle:



**1.2 pav.** Adsorbentų porų tipai

Dažnai adsorbentai pasižymi tuo, kad tam tikras molekules adsorbuoja geriau nei kitas. Ši savybė vadinama selektyvumu arba atrankumu. Atrankumas priklauso nuo adsorbento ir adsorbtyvo prigimties, adsorbento porų ir adsorbtyvo molekulių dydžio [4].

Visos ciklinės adsorbcijos technologijos susideda iš dviejų stadijų. Be adsorbcijos stadijos yra ir desorbcijos stadija, kad adsorbentas galėtų veikti nuosekliuose cikluose su pageidautinomis savybėmis. Tai yra įmanoma, jei adsorbentas ir adsorbtyvas sudaro silpnus ryšius – kitaip tariant, vyksta fizikinė adsorbcija. Tokia regeneracija gali būti atlikta keičiant temperatūrą, slėgį taip pat panaudojant dujas, garus arba skysčius. Tuo tarpu, chemisorbcija reikalauja papildomos atskyrimo operacijos, kurioje adsorbentas pašalinamas cheminių reagentų pagalba. Šios regeneracijos trūkumai: didelė reagentų kaina, užteršimo kenksmingais chemikalais pavojus ir nevisiška regeneracija [1].

Didžioji dalis mineralų ir sintetinių medžiagų jau yra išbandyti kaip adsorbentai. Kai kurių pritaikymas buvo sėkmingas, nepaisant blogų adsorbicinių savybių, vien dėl mažos savikainos. Kiti pasirodė nepaprastai efektingais adsorbentais, tačiau praktiškai buvo nepritaikomi. Kai kurio neorganinės medžiagos gali labiau veikti kaip adsorbentai nei adsorbentai, bet būti pritaikomi srityse nuo džiovinimo iki PCB (polichlorinti bifenilai) regeneravimo. Jų tarpe yra metalų chloridai ( $\text{CaCl}_2$ ), oksidai ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ), silikatai ( $\text{MgSiO}_3$ ), sulfatai ( $\text{CaSO}_4$ ) ir daugelis kitų [12]. Kai kurie yra naudojami bevandenėje būsenoje, tuo tarpu kiti yra hidratuoti. Gausybė kitų neorganinių adsorbentų, tokių kaip molis, aliumofosfatai ir mezoporiniai adsorbentai, yra nuolat tyrinėjami, tačiau kol kas jų pritaikymas yra ribotas. Dažniausiai cheminėje technologijoje yra sutinkami šie adsorbentai:

#### *Aktyvuotas aliuminio oksidas*

Aktyvuotas aliuminio oksidas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) yra gaminamas iš hidratuoto aliuminio oksido  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , kur  $n = 1$  arba  $3$ , kuris yra iškaitinamas konkrečiose sąlygose ir gaunamas  $n \sim 0,5$ . Tai yra balta arba pilkšva, neskaidri medžiaga, turinti išvaizdą panašią į kreidą. Aktyvuotas aliuminio oksidas pasižymi mechaniniu stiprumu bei cheminiu inertiškumu. Tai hidrofilinis labai porėtas adsorbentas, kurio savitasis paviršiaus plotas yra nuo  $200$  iki  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  [4].

#### *Silikagelis*

Silikageliai paprastai yra skaidrūs arba tūrintys pilką atspalvį adsorbentai. Kita vertus, kai kurie silikageliai yra gaminami įmaišant aluminatų, todėl tai jiems suteikia išvaizdą panašią į aktyvuotą aliuminio oksidą. Silikagelis pasižymi keliomis formomis, kurioms priklauso įvairūs silikagelio tipai, porėtas borosilikatinis stiklas ir aerogeliai. Pastarieji yra sąlyginai nauji, nepaprastai porėti adsorbentai, kurie turi keletą pritaikymo sričių. Jų unikalios savybės padaro juos daug žadančia ateities perspektyva. Tiek silikagelis, tiek porėti stiklai yra atsparūs dulkėms ir



dilimui. Silikagelių paviršiaus plotas priklausomai nuo tankio svyruoja nuo 300 iki 900 m<sup>2</sup>/g, – tankesnės medžiagos turi didesnį paviršiaus plotą. Dažniausiai yra gaminamos nuo 1 iki 3 mm skersmens rutulio formos granulės. Silikagelis yra pigus, mechaniškai tvirtas adsorbentas, kurio regeneracija gali būti vykdoma ~120 °C temperatūroje [12].

#### *Ceolitai*

Didžioji dalis ceolitų yra aliumosilikatai, kurie yra ne kas kita kaip stechiometrinai pastarųjų adsorbentų – silikagelių ir aliuminio oksidų – mišiniai. Bendra ceolitų formulė yra  $M_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_n] \cdot mH_2O$  (M = K, Na, Mg, Ca). Šiuo metu yra žinoma apie 40 gamtinių ir apie 150 sintetinių ceolitų. Šie adsorbentai pasižymi dideliu poringumu, savituoju paviršiumi, didele dujų sorbcine geba, termostabilumu, atsparumu agresyviai aplinkai ir selektyvia adsorbcija. Pagal porų dydį ceolitai gali būti su mažomis poromis (ceolitas A) su vidutinio dydžio poromis, ir su didelėmis poromis (X ir Y ceolitai) [4]. Reikia paminėti, kad toks ceolitų skirstymas pagal porų dydį yra sąlyginis, nes X ir Y ceolitų porų dydis siekia vos viena nanometrą.

#### *Aktyvintosios anglis*

Nors ceolitų pasirinkimas yra labai gausus, aktyvintųjų anglių yra dar įvairesnis. Tai plačiausiai paplitę adsorbentai, kurie adsorbuoja tiek polines, tiek nepolines adsorbtyvo molekules. Savitasis paviršiaus plotas paprastai svyruoja nuo 300 iki 1500 m<sup>2</sup>/g, priklausomai nuo pagrindinės medžiagos, aktyvacijos metodo, tankio ir kt., nors kai kurių, pagamintų iš naftos kokso, gali viršyti 3000 m<sup>2</sup>/g. Didžiausias aktyvintųjų anglių trūkumas yra mažas terminis atsparumas – dauguma anglių termiškai atsparios tik iki 200 °C .

#### *Polimerinės medžiagos*

Polimeriniai adsorbentai dažniausiai būna skaidrūs apvalūs rutuliukai, kurių spalva priklauso nuo gaminio. Tipiniai polimeriniai adsorbentai yra polistirolo/divinilbenzeno kopolimerai, turintys sferinę formą ir didelį porų tūrį. Kai kurie polimeriniai adsorbentai yra aktyvuoti pirolizės metu (panašiu būdu kaip ir anglių adsorbentai) išlaikydami savo tvirtumą ir sferinę formą. Kai kurie polimeriniai adsorbentai yra pakankamai hidrofiliški, kad būtų naudojami kaip džiovavimo agentai, o kiti – gana hidrofobiški. Polimerinių adsorbentų savitasis paviršiaus plotas paprastai yra mažesnis nei aktyvintųjų anglių adsorbentų (nuo 5 iki 800 m<sup>2</sup>/g). Atitinkamai porų skersmuo svyruoja nuo maždaug 2 iki 200 nm arba nuo 0,3 iki 200 nm, jei adsorbentai aktyvuoti. Pagrindinis šių adsorbentų trūkumas – pakartotinai naudojant, jie yra linkę susitraukti arba išbrinkti. Polimerinių adsorbentų panaudojimo galimybes yra apribotos dėl jų didelės kainos, tačiau kai kuriose srityse jie yra nepakeičiami.

### *Diatomitas*

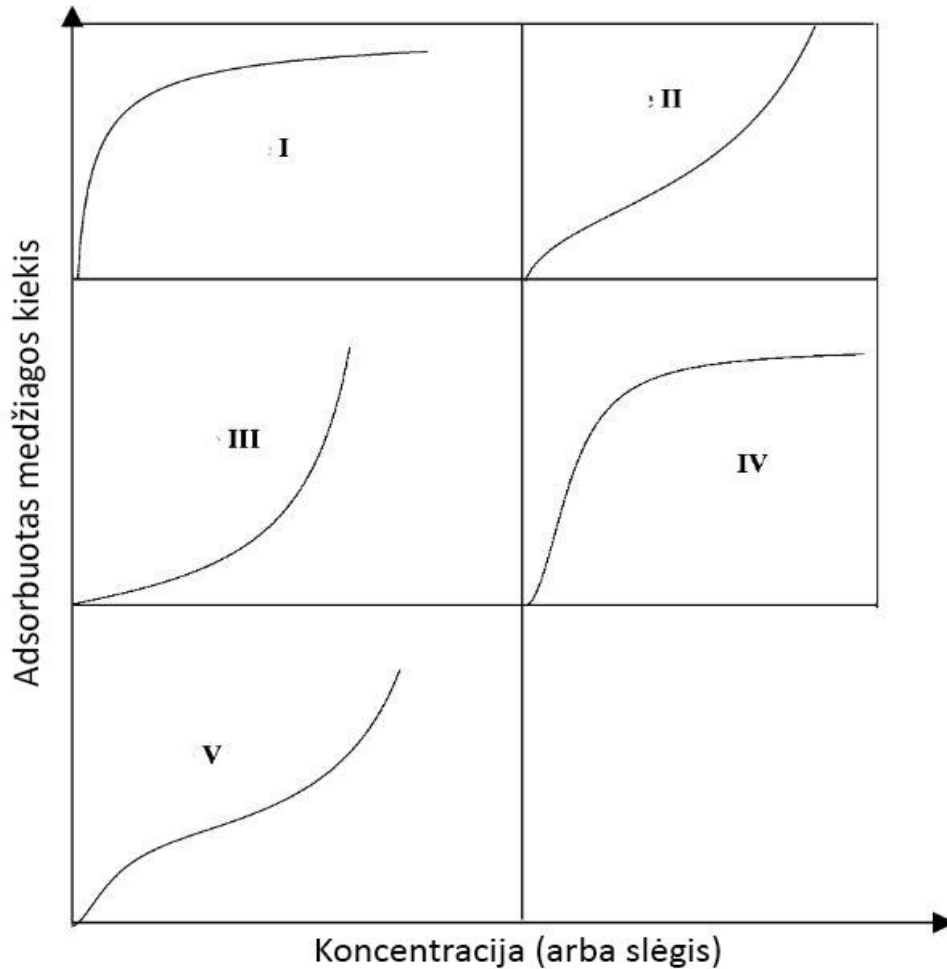
Tai baltos spalvos, panaši į kreidą nuosėdinė uoliena. Pagrindinę uolienos masę sudaro titnagdumblių skeletai. Diatomitą sudaro: 86 % silicis, 5 % natris, 3 % magnis ir 2 % geležis. Jis pasižymi mažu tankiu  $2000 \text{ kg/m}^3$ , o jo paviršiaus plotas siekia  $40 - 90 \text{ m}^2/\text{g}$ . NaOH apdorotas diatomitas pasižymi gera sunkiųjų metalų ( $99 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g}$ ,  $28 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{g}$ ,  $55 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ ) adsorbicine geba, todėl gali būti panaudotas nuotekų valymui. Pramonėje diatomitas dažniausiai naudojamas filtravimui [4, 6].

#### **1.2 lentelė. Adsorbentų panaudojimo sritys [3, 5]**

Adsorbentas	Panaudojimas
Aktyvuotas aliuminio oksidas	Dujų džiovinimas Vandenilio chlorido šalinimas iš vandenilio Fluoridams, arsenui ir selenui išskirti Katalizatoriams gaminti ir kt.
Silikagelis	Dujų, šaldymo agentų, organinių tirpiklių džiovinimas Gamtinių dujų rasos taško kontrolei Organinių medžiagų išskyrimas iš dujų mišinių Katalizatorių nešiklis ir kt.
Ceolitai	$\text{SO}_x$ ir $\text{NO}_x$ šalinimas $\text{SO}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_2$ , $\text{NH}_3$ , $\text{HS}$ ir kt. medžiagoms iš dujų mišinių išskirti Vandens valymas Organinių junginių perskyrimas Vandenilio gryninimas ir kt.
Anglis	Vandens valymas Medžiagų atskyrimas ir valymas Katalizatoriai ir katalizatorių nešikliai $\text{SO}_x$ ir $\text{NO}_x$ šalinimas ir kt.
Polimerai ir dervos	Aromatinių ir alifatinių junginių atskyrimas Antibiotikų ir vitaminų valymas Sočiųjų rūgščių atskyrimas iš vandens ir tolueno ir kt.

#### **1.3. Adsorbcijos pusiausvyra ir teorija**

Adsorbcijos izotermė išreiškia adsorbuotos medžiagos kiekio priklausomybę nuo tirpale ar dujose esančios medžiagos pusiausvrosios koncentracijos, esant pastoviai temperatūrai. Adsorbuotos medžiagos kiekis priklauso nuo adsorbento paviršiaus, adsorbento ir adsorbtyvo prigimties, koncentracijos ir temperatūros. Fizikinės adsorbcijos izotermės gali būti įvairių formų priklausomai nuo proceso sąlygų ir jame dalyvaujančių medžiagų. Literatūroje galima rasti daugybę adsorbcijos izotermų. Brunaueris ir jo kolegos suklasifikavo adsorbcijos izotermas į penkis charakteringus tipus, pavaizduotus 1.3 paveiksle [8].



**1.3 pav.** Penki adsorbcijos izotermų tipai pagal Brunauerio klasifikaciją

I tipo izotermės. Šio tipo izotermės būdingos mikroporiams adsorbentams, kurių porų skersmuo artimas adsorbtyvo molekulių dydžiui. Šios izotermės vadinamos Langmuir izotermėmis ir būdingos adsorbcijos procesams, kurių metu adsorbento paviršiuje susidaro monomolekulinis adsorbato sluoksnis, užpildantis siauras mikroporio adsorbento poras [9].

II tipo izotermės. Jos vadinamos S tipo izotermėmis. Šioms izotermėms būdingas įlinkio taškas, kuris pagal Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) teoriją atitinka monomolekulinio sluoksnio užpildymą. Priešingai nei Langmuir izotermės atveju, adsorbcija nesibaigia monomolekulinio sluoksnio užpildymu, o tęsiasi adsorbento paviršiuje formuojantis polimolekuliniam adsorbato sluoksniui. Tokių izotermės pobūdį visada lemia bent du priešingi mechanizmai. Nepolinių organinių junginių adsorbcija ant aliumosilikatų yra būdingas pavyzdys – šios medžiagos yra mažai giminingos. Bet kai tik aliumosilikato paviršius padengiamas šiais junginiais, kitos organinės molekulės adsorbuojamos daug lengviau. Šis fenomenas vadinamas

indukuotą adsorbiciją, kuri būdinga aktyviosioms paviršiaus medžiagoms ir kompleksiniams junginiams [9, 10].

III rūšies izotermės. Ant mažai porėtų adsorbentų vykstantiems adsorbicijos procesams būdingos III rūšies izotermės. Šio tipo izotermės būdingos adsorbicijos procesams vykstantiems, kai susidaręs ryšys tarp adsorbento ir adsorbato yra silpnas (pvz.: adsorbatus nedrėkina paviršiaus) [9, 10].

IV tipo izotermės. Šio tipo izotermės būdingos adsorbicijos procesams vykstantiems ant porėtų, didelio paviršiaus ploto adsorbentų, daugiausiai pasižyminčių mezoporomis. Esant mažoms santykinio slėgio reikšmėms IV ir II rūšies izotermės yra panašios, tačiau didėjant santykiniam slėgiui IV rūšies izotermėms būdingas staigus adsorbuotos medžiagos kiekio didėjimas. Šį didėjimą sąlygoja adsorbento mezoporose vykstanti kapiliarinė kondensacija. Tokie adsorbicijos procesai taip pat pasižymi ir histerezės efektu [9, 10].

V rūšies izotermės. Šios izotermės analogiškos III rūšies izotermėms, tačiau būdingos adsorbicijai mezoporose, kai vyksta kapiliarinė kondensacija. Kaip ir V rūšies izotermių atveju, taip ir šiuo atveju kapiliarinė kondensacija vyksta, kai pasiekiamas atitinkamas santykinis slėgis [9, 10].

Cheminės adsorbicijos atveju izotermės gali būti labai sudėtingos. Chemosorbicijos metu gali susidaryti tarpiniai junginiai, vykti keletas skirtingų reakcijų, o suminis jų greitis gali būti mažas. Dėl šių priežasčių sunku nustatyti ar pasiekta proceso pusiausvyrą.

Dažniausiai cheminė adsorbicija yra monomolekulinė ir vyksta ant aktyviųjų centrų esančių adsorbento paviršiuje, tokiu būdu susiformuojant monomolekuliniam adsorbato sluoksniui. Kai šis sluoksnis visiškai užpildytas, chemisorbcija nebevyksta. Tai reiškia, kad šiam adsorbicijos tipui būdinga ribota adsorbicinė geba.

#### *1.3.1. Monomolekulinės adsorbicijos teorija (Langmuir izoterma)*

Monomolekulinės adsorbicijos teorija leidžia ant kietų sorbentų įvertinti didžiausius nukrypimus nuo Henrio dėsnio, kurie susiję su adsorbuoto tūrio arba sorbento paviršiaus apribojimais [10,11]:

- 1) Adsorbicija yra lokalizuota atskiruose adsorbicijos centruose; kiekvienas iš centrų sąveikauja tik su viena adsorbato molekule – susidaro monomolekulinis sluoksnis. Adsorbuotos molekulės yra stipriai sujungtos su adsorbicijos centrais. Vyksta sąveikos, artimos cheminėms jėgoms.
- 2) Molekulių adsorbicija vyksta aktyviuose centruose. Adsorbicijos centrai yra energetiškai ekvivalentiniai ir nepriklausomi, t. y. adsorbicija, vykstanti ant vieno adsorbicijos centro, nedaro įtakos kitų centrų adsorbicijai. Tai reiškia, kad adsorbicijos

diferencinė šiluma pastovi ir adsorbato molekulių tarpusavio sąveikos galima nevertinti.

- 3) Kai aktyvus centras sorbuoja molekulę, jis tampa neaktyvus.
- 4) Adsorbcijos procesas yra pusiausvirasis. Adsorbcijos procesas sudaro dinaminę pusiausvyrą su desorbcija. Adsorbuota molekulė būna sorbuota tik tam tikrą laiką. Šis laikas priklauso nuo temperatūros.
- 5) Nėra sąveikos tarp sorbuotų molekulių.

### *1.3.2. Polimolekulinės adsorbcijos teorija*

Poliani (Michael Polanyi) 1915 m. pasiūlė vadinamąją polimolekulinės adsorbcijos teoriją, kartais vadinamą potencine adsorbcijos teorija. Jis nustatė, kad [4, 10, 11]:

- 1) Medžiagų adsorbcija vyksta tik dėl fizikinių jėgų.
- 2) Molekulės adsorbcija nepriklauso nuo jau esančių sorbuotų molekulių.
- 3) Sorbento paviršiuje nėra aktyvių centrų. Adsorbcinės jėgos veikia sorbento paviršiuje, sudarydamos ištisinį jėgos lauką.
- 4) Adsorbcinės jėgos veikia dideliu atstumu (didesniu nei molekulių skersmuo). Šis atstumas yra adsorbcinis tūris.
- 5) Adsorbcinės jėgos, tostant nuo paviršiaus silpnėja ir tam tikru atstumu yra lygios 0.
- 6) Adsorbcinės jėgos nepriklauso nuo temperatūros, todėl, keičiant temperatūrą, adsorbcinis tūris nesikeičia. Tai neprieštaruoja tam, kad adsorbcijos dydis mažėja keliant temperatūrą. Šiuo atveju adsorbuotos medžiagos kiekis sumažėja dėl šiluminio judėjimo, o adsorbcinės jėgos lieka nepakitusios.

### *1.3.3. BET adsorbcijos teorija*

Sujungdami Lengmiūro ir Poliani adsorbcijos teorijų teiginius mokslininkai Brunaueris, Emmetas ir Telleris (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ir Edvard Teller, 1938) sukūrė polimolekulinės dujų adsorbcijos ant kietų adsorbentų teoriją. Pagal šią teoriją adsorbciją lemia tik fizikinės jėgos ir procesas yra grįžtamasis, t. y. adsorbcijos ir desorbcijos izotermos sutampa. Sorbento paviršiuje yra tam tikras skaičius vienodų aktyvių centrų, kurie energetiškai yra lygiaverčiai, susidarant polimolekuliniam adsorbcijos sluoksniui. Sąveikos tarp sorbuotų molekulių nėra. Šis teiginys galioja tik pirmajam užsipildymo sluoksniui. Visuose kituose, išskyrus pirmąjį, tarp adsorbcijos egzistuoja molekulių sąveika, atitinkanti kondensaciją. Kiekviena sorbuota molekulė aktyviame centre, esančiame sorbento paviršiuje, yra aktyvus centras tolesnėms sorbuojamoms molekulėms antrajame sluoksnyje. Kiekviena sorbuota molekulė, esanti antrajame ir tolesniuose sluoksniuose, turi tą pačią statistinių būsenų skaičių kaip ir skystyje. Lengmiūro teorija gali būti taikoma kiekvienam sluoksniui [8].

BET adsorbcijos teorijos teiginiai:

- 1) Sorbento paviršiuje yra tam tikras skaičius vienodų aktyvių centrų.
- 2) Sąveikos tarp sorbuotų molekulių nėra.
- 3) Kiekviena sorbuota molekulė aktyviame centre, esančiame sorbento paviršiuje, yra aktyvus centras sekančioms sorbuojančioms molekulėms antrame sluoksnyje.
- 4) Kiekviena sorbuota molekulė, esanti antrame ir sekančiuose sluoksniuose, turi tą pačią statistikinių būsenų skaičių, kaip ir skystyje. Lengmuir teorija gali būti taikytina kiekvienam sluoksniui.

#### 1.4. Katalizatorių nešikliai

Katalizatorių nešikliai dažniausiai yra kietos medžiagos su dideliu savituoju paviršiumi. Heterogeninių katalizatorių reakingumas pasireiškia prie paviršiaus atomų. Todėl yra skiriamos didelės pastangos, kad padidinti katalizatoriaus savitąjį paviršių paskirstant jį nešiklyje. Nešiklis gali būti inertiškas arba dalyvauti katalizinėje reakcijoje. Tipiniai nešikliai yra įvairių rūšių anglių, aliuminio oksido ir silikagelio pagrindo.

Du pagrindiniai metodai yra taikomi nešikliams su katalizatoriumi paruošti [5]:

*Imirkymo metodas.* Kieto nešiklio suspensija yra veikama katalizatoriaus tirpalu ir gauta medžiaga yra aktyvuojama. Aktyvacija vykdoma tokiomis sąlygomis, kad katalizatorius (dažniausiai metalo druska) yra konvertuojamas į aktyvią būseną (galbūt net į patį metalą). Tokias atvejais, katalizatoriaus nešiklis dažniausiai yra granuliuotos formos.

*Nusodinimo metodas.* Katalizatoriaus nešiklis gali būti paruoštas iš homogeninio tirpalo nusodinant. Pavyzdžiui, rūgštinis aliuminio druskos ir katalizatoriaus tirpalas yra paveikiamas baze, kad iškristų hidroksido nuosėdos, kurios po to yra iškaitinamos.

Nešikliai paprastai būna termiškai labai stabilūs ir gali atlaikyti procesus, reikalingus aktyvuoti katalizatoriui. Pavyzdžiui, daugelis katalizatorių yra aktyvuojami juos veikiant vandenilio srautu aukštoje temperatūroje. Po ilgo naudojimo katalizatorių aktyvumas sumažėja dėl srautuose esančių priemaišų, ir tokiais atvejais, jie kartais yra vėl aktyvuojami, naudojant oksidacijos – redukcijos ciklus [7].

Beveik visi pagrindiniai heterogeninių reakcijų katalizatoriai yra palaikomi nešiklių (1.3 lentelė).

### 1.3 lentelė. Kai kuriuose procesuose naudojami katalizatoriai

Procesas	Reagentai, produktai	Katalizatorius	Nešiklis
Amoniako sintezė (Haber – Bosch sintezė)	$N_2+H_2$ , $NH_3$	Geležies oksidai	$Al_2O_3$
Vandenilio gamyba (garų riformingas)	$CH_4+H_2O$ , $H_2O+CO_2$	Nikelis	$K_2O$
Etilenoksido sintezė	$C_2H_4+O_2$ , $C_2H_4O$	Sidabras su daugeliu promotorių	$Al_2O_3$
Ziegel – Natta etileno polimerizacija	Propilenas, polipropilenas, etilenas, polietilenas	$TiCl_3$	$MgCl_2$

### 1.4. Adsorbentų gamyba zolių – gelių sintezės metodu

Zolis – koloidinė kietųjų dalelių suspensija skystyje. Zolyje esančios kietos fazės molekulės arba dalelės nesudaro ištisinės struktūros tirpale, o yra tolygiai pasisikirsčiusios tirpiklyje. Dalelėms jungiantis tarpusavy susidaro trimatis tinklas, didėja klampa, kol zolis virsta į gelį. Kai tirpiklis yra vanduo, tirpalas gali būti vadinamas akvazoliu arba hidrozoliu, o jei tirpiklis yra organinis – organozoliu [18].

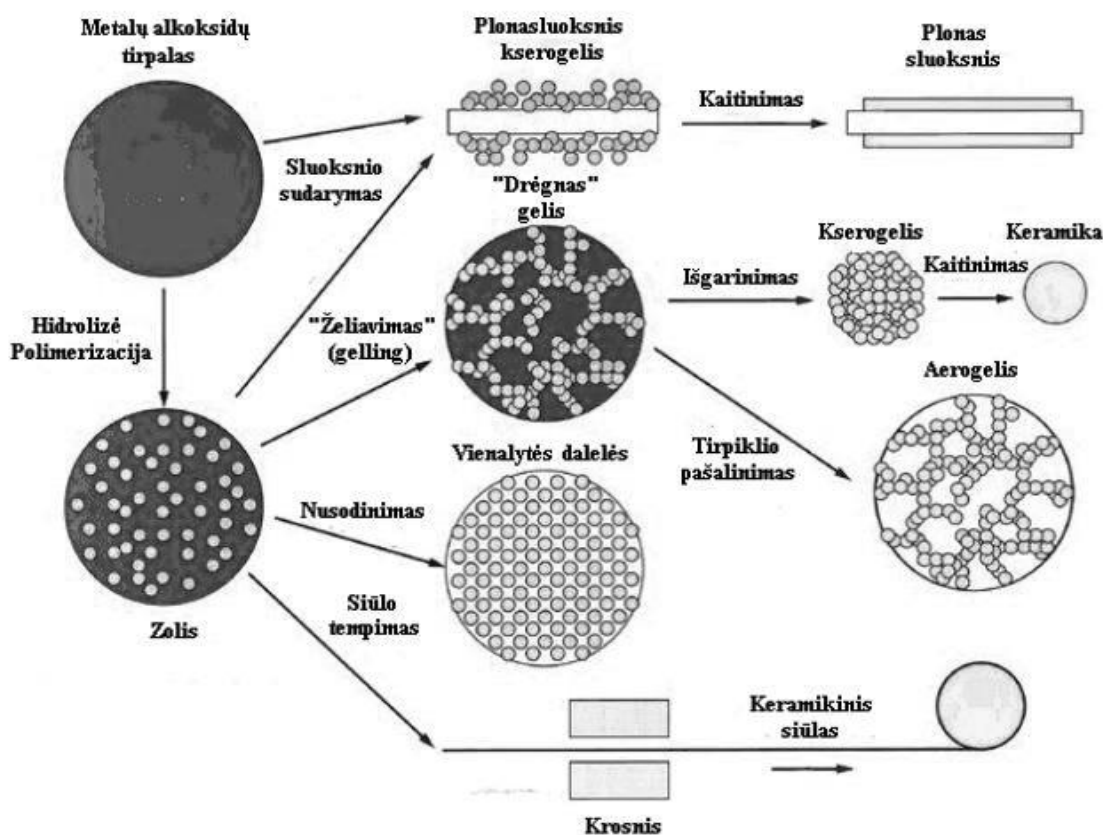
Gelis – koloidas, dispersinė sistema (paprastai drebučių pavidalo), kuri dėl sandaros turi kieto kūno savybių. Gelį sudaro mažiausiai dvi fazės. Viena fazė yra skysta (tirpiklis, paprastai – vanduo), kita – disperguota medžiaga. Geliai susidaro koaguluojant ir koalescuojant zoliams, kai disperguotosios medžiagos molekulės sudaro trimatį tinklą. Gelių konsistencija gali būti nuo minkštų drebučių iki tvirtos elastingos medžiagos. Džiūdami geliai negrįžtamai suyra [18, 19].

Zolių – gelių sintezės procesas, kuris turi potencialiai didelę technologinę vertę, leidžia sukurti medžiagas, kurių unikalios struktūros ir savybės yra retai gaunamos naudojant kitus metodus. Zolių – gelių technologija paruoštos medžiagos yra labai didelio grynumo ir homogeniškumo, pasižymi kontroliuojamomis daugiafazėmis mikrostruktūromis, tinklo forma ir lieto paviršiaus savybėmis, kurios gaunamos naudojant žemesnę temperatūrą, negu temperatūra, naudojama kitiems procesams. Didelio grynumo metalo alkoksidai yra naudojami kaip pradinė medžiaga skystoje aplinkoje arba zolyje išsisklaidžiusių nanometrinių darinių sintezei, iš ko vėliau susiformuoja gelis. Konkreti gelio nanostruktūra gali būti paruošta naudojant chemines reakcijas, kuriose dalyvauja pradinė medžiaga [19].

Pagal zolių – gelių technologiją pradinė medžiaga yra maišoma ir formuojama koloidinė suspensija, po to dažniausiai seka liejimo operacijos, kurių metu mažo klampumo zolis yra patalpinamas į tam tikras formas. Brandinimas suteikia kitas reikalingas mechanines savybes tolimesniam apdirbimui. Po brandinimo porose esantys tirpikliai yra pašalinami džiovinant.

Stabilizavimo etapas yra reikalingas panaikinti visam likusiam cheminės absorbcijos būdu susikaupusiam vandeniui. Zolių – gelių procesas taikomas apsauginių sluoksnių, aktyvų ir tankių monolitų, kvarco ir aliuminio pluošto, plonos keraminės plėvelės ir biomedicininė priemonių gamybai. Dauguma zolių – gelių metodu paruoštų medžiagų yra sudarytos iš nanostruktūrų ir yra daugiakomponentės [3].

Pradinės medžiagos, kurios dažniausiai naudojamos zolių – gelių metode, yra neorganinių metalų druskos arba organiniai metalų junginiai. Koloidinė suspensija – zolis susidaro šioms medžiagoms dalyvaujant hidrolizės ir polimerizacijos reakcijose [20] (1.4 pav.).



1.4 pav. Zolių – gelių proceso ir galimų jo produktų schema [20]

### 1.5. Kalcio aluminatų panaudojimo sritys

Kalcio aluminatais ( $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) vadinami mineralai, gauti kartu kaitinant kalcio oksidą ( $\text{CaO}$ ) ir aliuminio oksidą ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aukštose temperatūrose. Jie technologiškai labai svarbūs, nes yra termiškai atsparūs, chemiškai inertiški ir stabilūs, turi aukštą lydymosi temperatūrą, didelį mechaninį atsparumą net aukštose temperatūrose, mažą šiluminį plėtimosi koeficientą, mažą tankį, mažą dielektrinę skvarbą, didelį atsparumą šarmams, rūgštims ir korozijai. Šios savybės suteikia



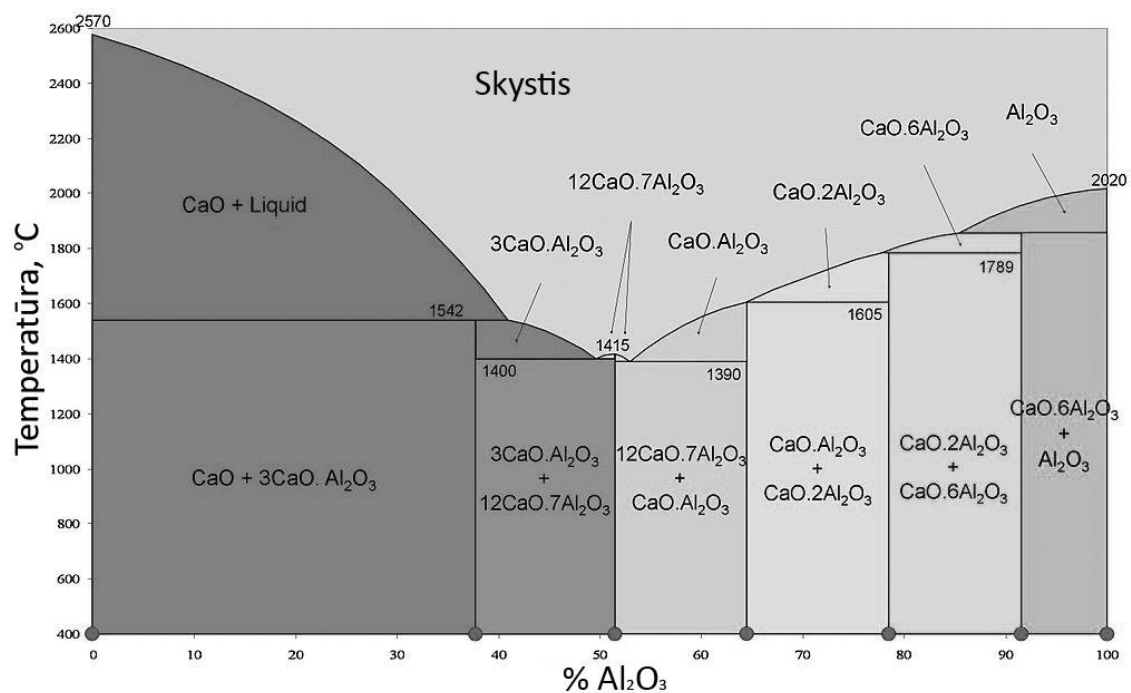
kalcio aluminatams platų pritaikymą įvairiose technologijose tokiose kaip: ugniai atsparių medžiagų, elektroninių prietaisų paviršių, pluoštinių – optinių temperatūrinių daviklių, drėgmės jutiklių gamyboje; kaip struktūrinė medžiaga – lydymo reaktorių gamybai; kaip katalizatorius arba katalizatoriaus nešiklis aplinkos taršai mažinti; naftos perdirbimo cheminiuose procesuose.

Katalizatoriai, kuriuose nešiklis yra kalcio aluminatas, pradėti naudoti pramonėje įvairiuose cheminiuose ir naftos perdirbimo procesuose, tokiuose kaip anglies oksidų hidrinimas, metano konversija, amoniako skaidymas, dujų valymas. Kalcio aluminatai naudojami kaip kokybiška optinė ir struktūrinė keramika, liepsnos detektorių ir dantų gamyboje, Jie atlieka svarbų vaidmenį cemento technologijoje kaip rišamosios medžiagos. Atlikti tyrimai šias medžiagas naudojant kaip adsorbentus anglies dioksido adsorbicijai valant vandenį. Taip pat šios medžiagos pradėtos naudoti kaip nikelio katalizatoriaus nešiklis metano riformingui su anglies dioksidu, vandenilio gamybai iš biomedžiagų naudojant garų riformingą, amoniako ir metanolio gamybai. Nustatyta, kad kalcio aluminatai yra labai stabilūs ir aktyvūs katalizatoriai angliavandenilių krekingo procese, taip pat sunkiųjų angliavandenilių su mažu kokso kiekiu skaidymui bei metano dalinei oksidacijai į sintezės dujas [17].

Rivas Mercury [14] susintetino didelio grynumo dvinarį junginį – monokalcio aluminatą ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ). Tam jis panaudojo maltus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  arba amorfinio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mišinius su  $\text{CaO}$ . Visgi, šis metodas reikalauja pastovaus tarpinio malimo ir daug valandų trunkančio kaitinimo aukštoje temperatūroje. Milteliai gauti šiuo metodu dažniausiai yra aglomeruoti, yra nevienodo dydžio ir formos. D. Asmi [15] panaudojęs drėgno malimo metodą, gavo rezultatus, kurie rodė, kad  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  susiformavo temperatūrose apytiksliai tarp 1000 ir 1300 °C, kur galų gale 1650 °C temperatūroje susiformavo  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zawrah ir Khalil [16], pasitelkę terminės dekompozicijos metodą, gavo  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  fazes aukštesnėse nei 1000 °C temperatūrose. Alternatyvios žemos temperatūros technikos, tokios kaip zolių gelių, atvirkštinės micelės, polimerinio prekursoriaus proceso ir degimo, buvo taip pat pritaikytos kalcio aluminatams gauti .

1.5 paveiksle pateikta CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazių diagrama. Stabilios kalcio aluminatų fazės, susidariusios esant atmosferiniam slėgiui ir drėgmei yra:

- Trikalčio aluminatas, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C3A)
- Dodekalkalcio aluminatas, 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7) (majenitas)
- Monokalčio aluminatas, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA)
- Monokalčio dialuminatas, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA2)
- Monokalčio hekso – aluminatas CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA6)



1.5 pav. CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazių diagrama [15]

## 2. METODINĖ DALIS

### 2.1. Tyrime naudotos medžiagos

Darbe naudotos medžiagos buvo chemiškai ir analitiškai grynai reagentai:

- 1) Aliuminio nitratas  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 2) Kalcio nitratas  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) Natrio šarmas  $\text{NaOH}$
- 4) Vario nitratas  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 5) Aktyvinta anglis
- 6) Sacharozė
- 7) Krakmolas
- 8) Benzenas
- 9) Distiliuotas vanduo

### 2.2. $\text{C}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ adsorbentų su išdegančiais priedais paruošimo metodika

Eksperimentui atlikti, reikėjo pagaminti 8  $\text{C}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  pagrindo adsorbentus su skirtingais išdegančiais priedais (2.1 lentelė).

#### 2.1 lentelė. Pagaminti adsorbentai

Priedas	Žymėjimas	
	Sendinti	Nesendinti
Be priedo	S	N
Aktyvinta anglis (5%)	C – S	C
Sacharozė (5%)	Sa – S	Sa
Krakmolas (5%)	Kr – S	Kr

Adsorbentų pagrindas buvo gaminamas zolių – gelių metodu iš 20 g  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ir 10 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nuosėdų, kurios buvo gautos sumaišius atitinkamus kiekius paruoštų 0,4 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ir 0,4 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  su 1 M  $\text{NaOH}$ :



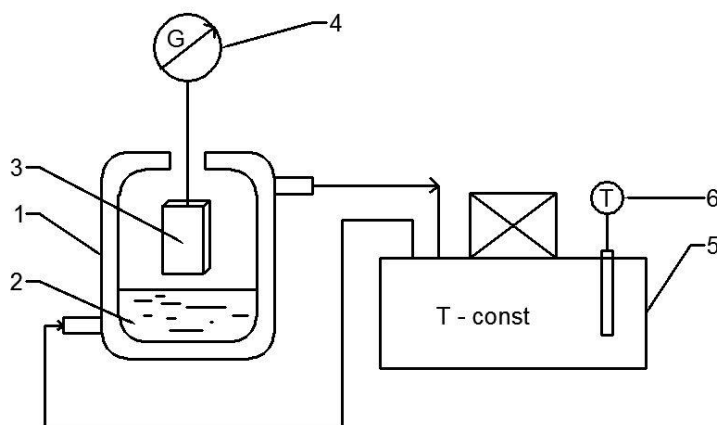
Susidariusios nuosėdos (geliai) buvo filtruojamos Biuchnerio piltuve. Siekiant pašalinti likusius jonus, filtratas buvo plaunamas distiliuotu vandeniu. Praplovimas tikrinamas sočiuoju  $\text{BaCl}_2$  tirpalu. Gauti aliuminio ir kalcio hidroksidai buvo gerai sumaišomi. Į taip pagamintus gelius buvo įmaišomi 3 skirtingi priedai: 1,5 g aktyvintųjų anglių (C), 1,5 g sacharozės (Sa) ir 1,5 g krakmolo (Kr). Paruoštos medžiagos 7 paras sendinamos. Iš sendintų gelių ekstruzijos būdu buvo

suformuotos ~ 4 x 6 mm granulės. Suformuotos granules vieną parą džiovinamos aplinkos temperatūroje ir po to kaitinamos 3 h esant 800 °C temperatūrai krosnyje. Temperatūra didinama 50 °C žingsniu kas 30 min, taip išvengiant terminio smūgio.

Analogiškai paruošiamos kitos medžiagos su tais pačiais priedais ir iškart granuliuojamos be sendinimo.

### 2.3. Benzeno garų adsorbcijos tyrimo aparatūra ir metodika.

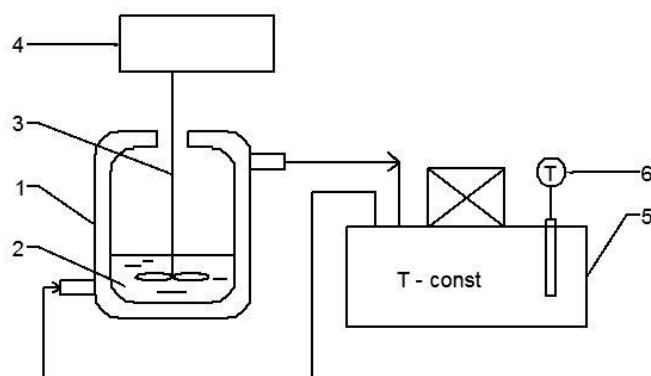
Adsorbentų geba adsorbuoti benzeno garus matuota stendinėje aparatūroje (2.1 pav.). Tyrimui buvo panaudota 0,856 – 1,486 g adsorbentų, kurie prieš matavimus buvo 1 h regeneruoti azoto aplinkoje 350 – 400 °C temperatūroje. Adsorbcija buvo vykdoma izoterminėje stiklinėje palaikant pastovią 25 °C temperatūrą termostatu. Adsorbentų talpos benzeno garams buvo išmatuotos laboratorinėmis svarstyklėmis BJIA–200–M. Sveriami trijų skaičių po kabelio tikslumu. Adsorbuotas adsorbato kiekis buvo apskaičiuotas pagal svarstyklių rodmenis vienam gramui adsorbento.



**2.1 pav.** Adsorbcijos gebų matavimo aparatūra esant pastoviai temperatūrai: 1 – izoterminė stiklinė, 2 – tirpalas, 3 – adsorbento kiuvetė (metalinis tinklelis), 4 – specialios svarstyklės, 5 – termostatas, 6 – temperatūros matuoklis

### 2.4. Cu(II) adsorbcijos iš vandeninių tirpalų tyrimo aparatūra ir metodika

Temperatūrinėms priklausomybėms ir adsorbcijos kinetikai nustatyti naudota stendinė aparatūra (2.2 pav.), sudaryta iš termostatuojamos stiklinės, kurioje 0,5 g tiriamojo adsorbento granuliu buvo užpilta 50 ml Cu(II) tirpalu. Vario tirpalui paruošti buvo naudotas grynas  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ir distiliuotas vanduo. Bandymo metu mišinys buvo pastoviu greičiu maišomas laboratorine maišykle. Mėginiai imami pasirinktais laiko intervalais, pritraukiant 1 ml tirpalo per vamzdelį su filtru.



**2.2 pav.** Adsorbcijos gebų matavimo aparātūra su maišykle: 1 – izoterminē stiklinē, 2 – tirpalas, 3 – maišyklē, 4 – el. variklis, 5 – termostatas, 6 – temperatūros matuoklis

Adsorbcijas pusiausvyrai nustatyti, adsorbentai (0,5 g) buvo užpilti 50 ml 1, 3, 5, ir 10 g/l koncentracijų Cu(II) tirpalais ir palikti stovėti kambario temperatūroje užkimštose kolbutėse. Visi mėginai buvo periodiškai maišomi ir po 100 h – filtruojami ir analizuojami. Vario sugertis buvo apskaičiuota pagal atitinkamą jonų koncentraciją skystojoje fazėje:

$$q_{\tau} = \frac{(C_0 - C_{\tau}) \cdot V}{m} \quad (2.3)$$

kur:  $q_{\tau}$  – adsorbuoto katijono kiekis, mg/g;  $C_0$  ir  $C_{\tau}$  – pradinė ir laiko momentu  $\tau$  katijono koncentracija, mg/l;  $V$  – tirpalo tūris, l;  $m$  –  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  adsorbento masė, g.

## 2.5. Atominė absorbcinė spektrinė analizė

Vario(II) koncentracijos buvo nustatytos Perkin Elmer AAnalyst 200 liepsnos atominės absorbcijos spektrometru. Bandiniai atomizuojami acetileno (7,5 l/min) ir oro (10 l/min) mišinio liepsnoje. 2.1 lentelėje pateikiamos vario atominės absorbcijos analizės sąlygos.

**2.2 lentelė.** Vario atominės absorbcijos analizės sąlygos

Bangos ilgis, nm	Plyšys, mm	Santykinis triukšmas	Charakteringa koncentracija, mg/l	Charakteringos koncentracijos patikrinimas, mg/l	Linijinis intervalas, mg/l
324,75	2,7/0,8	1	0,025	1,3	1,6
327,40	2,7/0,8	1,1	0,055	2,6	1,6
216,51	1,8/1,35	7,2	0,15	6,5	6,5
249,22	2,7/1,35	1,7	2	100	30

## **2.6. Rentgeno difrakcinė analizė**

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) buvo atlikta D8 Advance ( Bruker AXS, Vokietija ) difraktometru. Analizės metu naudota  $\text{CuK}_\alpha$  spinduliuotė, 0,02 mm Ni filtras, o detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °. Analizė atlikta intervale  $2\theta=3\text{--}90$  °, matuojant intensyvumą  $6^\circ/\text{min}$  greičiu. Anodinė įtampa  $U_a=40$  kV, o srovės stipris  $I=40$  mA.

## **2.7. Infraraudonojo spektro (IR) molekulinė absorbcinė spektrinė analizė**

IR spektrinė analizė atlikta Perkin Elmer FT–IR System spektrometru. Analizei naudotos tabletės su optiškai švairiu KBr. Bandiniai buvo tirti infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki  $400\text{ cm}^{-1}$ .

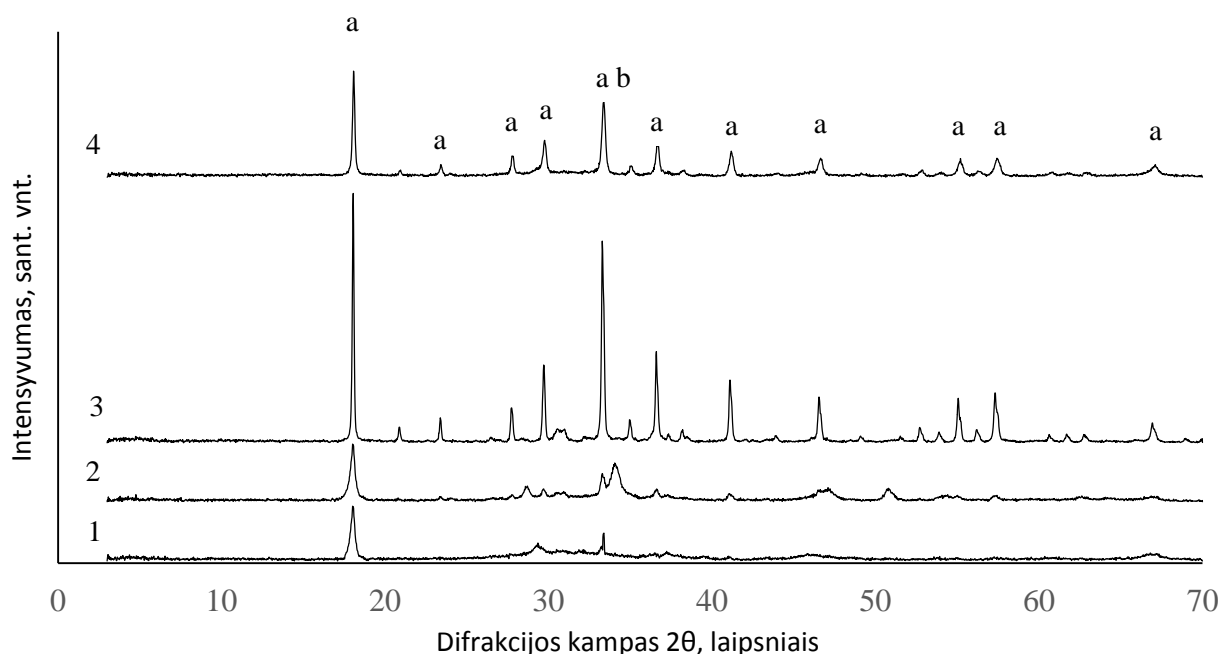
### 3. REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

#### 3.1. Adsorbentų rentgeno difraktogramos, IR spektrogramos ir jų aptarimas

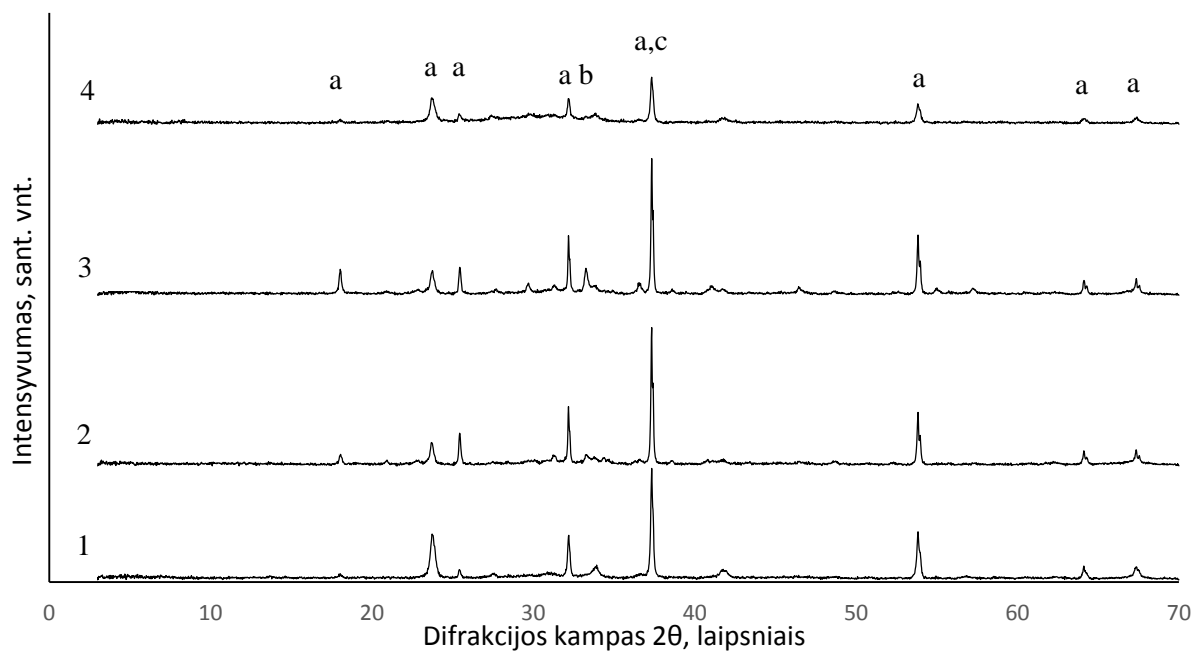
Siekiant ištirti pagamintų junginių struktūrą, buvo atlikti analiziniai tyrimai, sudarytos adsorbentų difraktogramos ir infraraudonojo spektro molekulinės absorbcijos spektrogramos. Susintetintų adsorbentų rentgenogramos pateiktos 3.1 ir 3.2 paveiksluose.

Sendintų bandinių difraktogramoje matome, kad pagrindinis susidaręs junginys yra kalcio aluminatas – majenitas ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Bandinys be priedo ir su anglies priedu turi intensyviausias smailes, kas rodo didelį medžiagų kristališkumą, tuo tarpu, bandiniai su sacharozės ir krakmolo priedu, neturi intensyvių smailių, iš ko galime spręsti, kad susidarė daugiau amorfinės medžiagos.

Visose nesendintose medžiagose matomos aiškios kristalinės smailės. Tačiau kalcio aluminato susidarė žymiai mažiau nei sendintuose bandiniuose. Difraktogramoje matomos intensyvios kalcio oksido  $\text{CaO}$  ir  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  smailės. Taip pat buvo aptiktas nedidelis kiekis  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , kuris susidarė dėl kalcio oksido reakcijos su oro drėgme [21]:



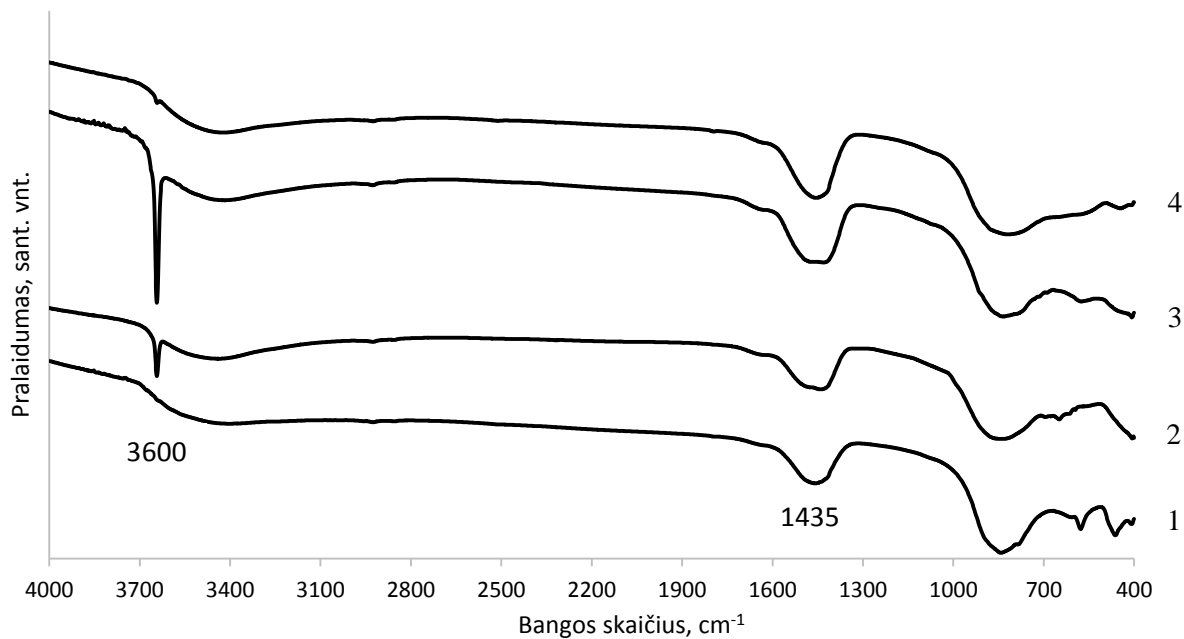
**3.1 pav.** Sendintų kalcio aluminatų su priedais rentgenogramos: 1 – su krakmolo priedu, 2 – su sacharozės priedu, 3 – su anglies priedu, 4 – be priedo. Žymenys: a –  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  b –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



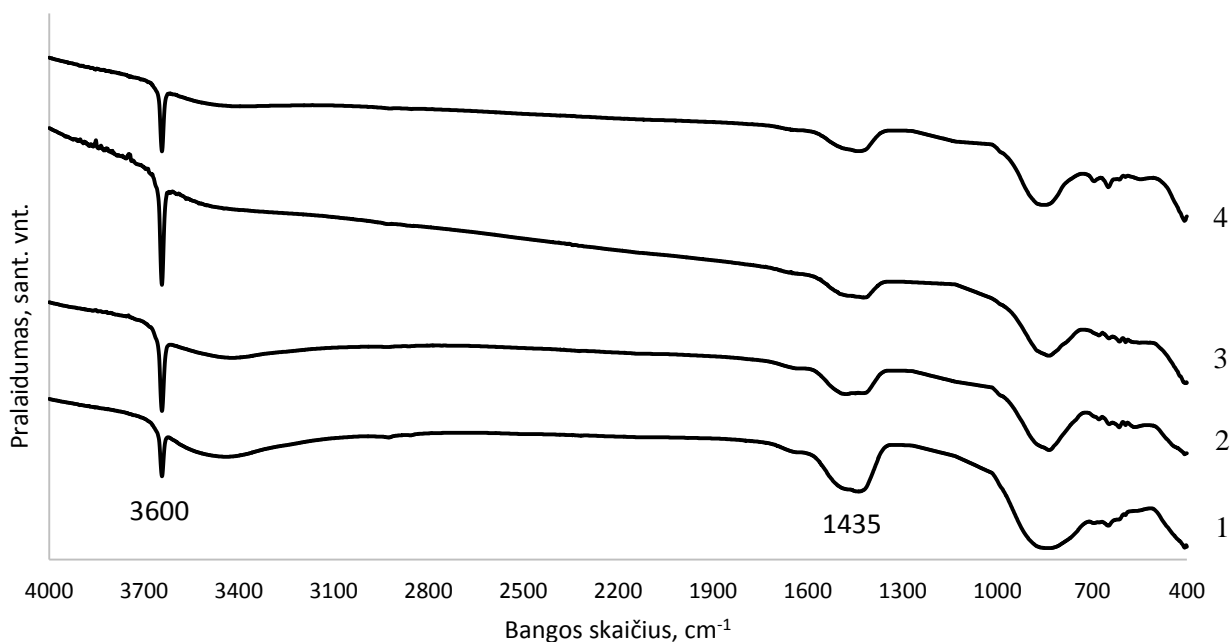
**3.2 pav.** Nesendintų kalcio aluminatų su priedais rentgenogramos: 1 – su krakmolo priedu, 2 – su sacharozės priedu, 3 – su anglies priedu, 4 – be priedo. Žymenys: a –  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ; b –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; c –  $\text{CaO}$

IR spektrogramos nepasižymi juostų gausa. Buvo ieškoma ryšių su anglimi, bet nebuvo rasta. Spektrinės analizės kreivėse matomos smailės ties  $3600\text{ cm}^{-1}$  atitinka H-O-H virpesius, kurie yra būdingi vandens molekulėms. Smailės esančios intervale tarp  $1450 - 1410$  ir  $880 - 800\text{ cm}^{-1}$  atitinka  $\text{CO}_3^{2-}$  valentinius virpesius [22].  $880 - 800\text{ cm}^{-1}$  intervalui taip pat gali būti priskiriamas O-O junginys. Nedidelės smailės esančios  $700 - 550\text{ cm}^{-1}$  intervale yra būdingos Al-O-Al ir Al-O.





**3.3 pav.** Sendintų kalcio aluminatų IR spektrinės analizės kreivės: 1 – be priedo, 2 – su anglies priedu, 3 – su sacharozės priedu, 4 – su krakmolo priedu

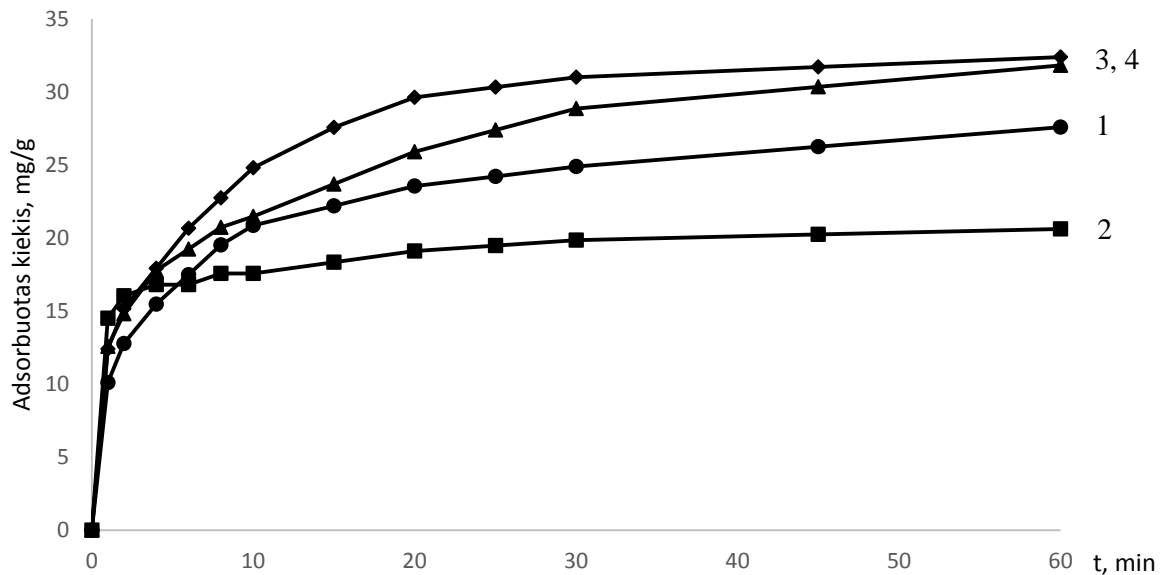


**3.4 pav.** Nesendintų kalcio aluminatų IR spektrinės analizės kreivės: 1 – be priedo, 2 – su anglies priedu, 3 – su sacharozės priedu, 4 – su krakmolo priedu

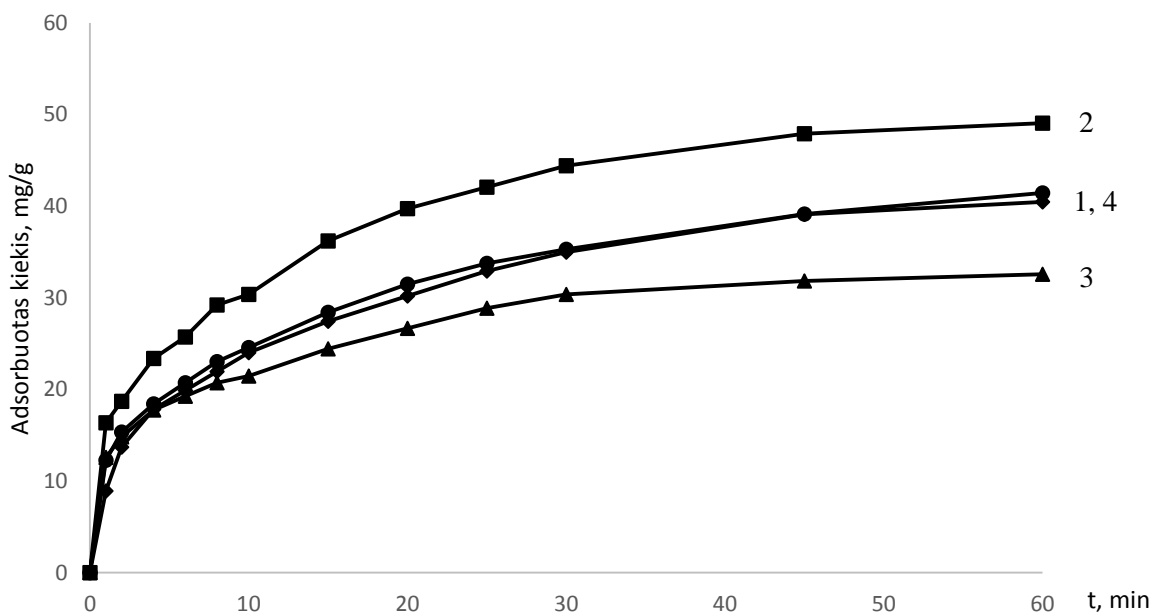
### 3.2. Benzeno garų adsorbcijos ant pagamintų adsorbentų parametrai

Adsorbcijos procesas gali būti panaudotas dujų valymui ir koncentravimui. Siekiant ištirti pagamintų adsorbentų adsorbcinę gebą, buvo atliekamas eksperimentas su benzeno dujomis. Benzenas – dažnai naudojama medžiaga adsorbentų charakteristikoms nustatyti. Adsorbcijos

tyrimas buvo vykdomas aparaturoje (2.1 pav.) aplinkos slėgyje ir 25 °C temperatūroje. Pusiausvyra nusistovėjo gana greitai, todėl visiems bandiniams adsorbicija buvo vykdoma tik po vieną valandą ir iš gautų duomenų buvo sudarytos kinetinės adsorbicijos kreivės (3.5 ir 3.6 pav.).



**3.5 pav.** Benzeno garų sendintų adsorbentų paviršiuje adsorbicijos kinetinės kreivės: 1 – be priedo; 2 – su anglies priedu; 3– su sacharozės priedu; 4 – su krakmolo priedu



**3.6 pav.** Benzeno garų nesendintų adsorbentų paviršiuje adsorbicijos kinetinės kreivės: 1 – be priedo; 2 – su anglies priedu; 3– su sacharozės priedu; 4 – su krakmolo priedu

Nesendinti adsorbentai gavosi šiek tiek poringesni už sendintus, todėl adsorbavo benzeną truputį geriau. Adsorbentai sorbavo benzeną pakankamai greitai, tačiau nedaug. Ryškiausias skirtumas matomas tarp adsorbentų su anglies priedu: sendintas adsorbavo dvigubai mažiau benzeno už nesendintą. Tai aiškinama didelės benzeno molekulės neprasiskverbimu į gilesnius adsorbento sluoksnius, dėl mažo adsorbento purėtumo.

Iš gautų kinetinių kreivių sunku tiksliai įvertinti išdegančių priedų įtaką adsorbentų sorbcinei gebai, tačiau galima teigti kad medžiagos nėra tinkamos adsorbicijai iš dujinės fazės. Didžiausia sorbcine geba (49,06 mg/g) pasižymėjo nesendintas adsorbentas su aktyvintų anglių priedu, kai tuo tarpu, yra žinoma daug panašių adsorbentų su adsorbicine geba siekiančia 300 mg/g ir daugiau [4].

### 3.1 lentelė. Benzeno garų adsorbicijos rodikliai

Adsorbentas	S	C – S	Sa – S	Kr – S	N	C	Sa	Kr
Adsorbuotas kiekis, mg/g	27,59	20,62	31,82	32,39	41,44	49,06	32,56	40,47

### 3.3. Vario(II) jonų adsorbicijos ant pagamintų adsorbentų parametrai

#### 3.3.1. Vario adsorbicijos kinetiniai modeliai

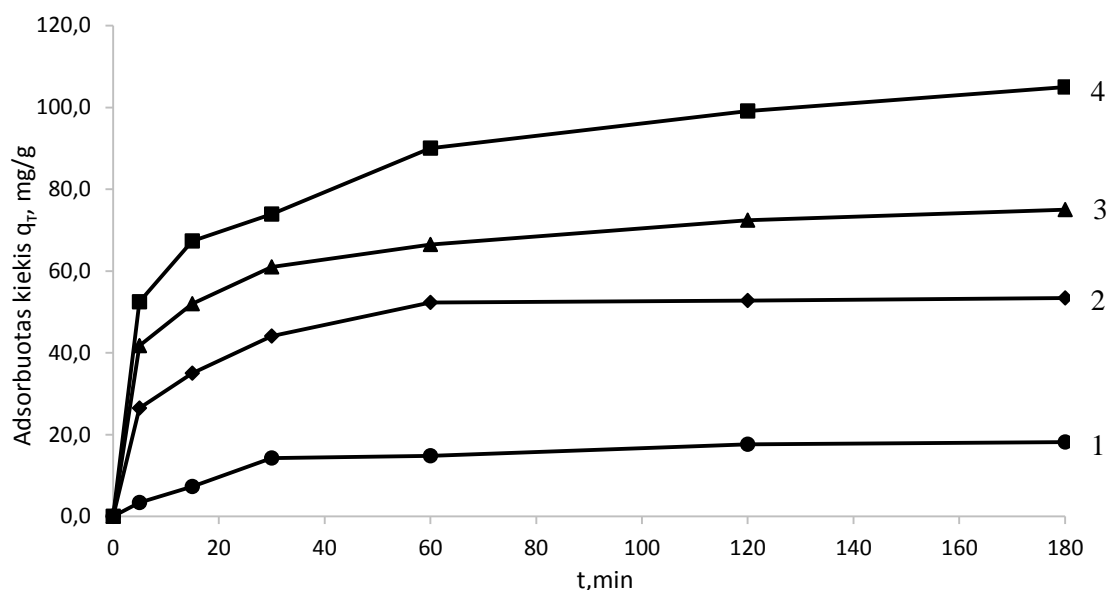
Yra žinoma, kad skystosios fazės adsorbicijos procesas yra labai efektyvus dažų, organinių teršalų, ir nutekamųjų vandenų valymui. Taip pat skystos fazės adsorbicija yra puikus būdas užnešti aktyviam komponentui ant katalizatoriaus nešiklio. Šioje dalyje buvo tirta Cu(II) jonų adsorbicija ant pagamintų katalizatorių. Adsorbuotas vario kiekis buvo perskaičiuotas į aktyvaus komponento (CuO) koncentraciją.

Norint gauti duomenų apie adsorbicijos procesą buvo atlikti kinetiniai eksperimentai 25 °C temperatūroje naudojant (2.2 pav.) aparatūrą. Adsorbuotų vario jonų priklausomybės nuo adsorbicijos laiko pavaizduotos 3.7 ir 3.8 paveiksluose. Kaip matome iš 3.7 ir 3.8 paveikslo, adsorbicijos procesas sparčiausiai vyksta per pirmąją valandą. Po to procesas nusistovi ir vyksta pastoviu greičiu.

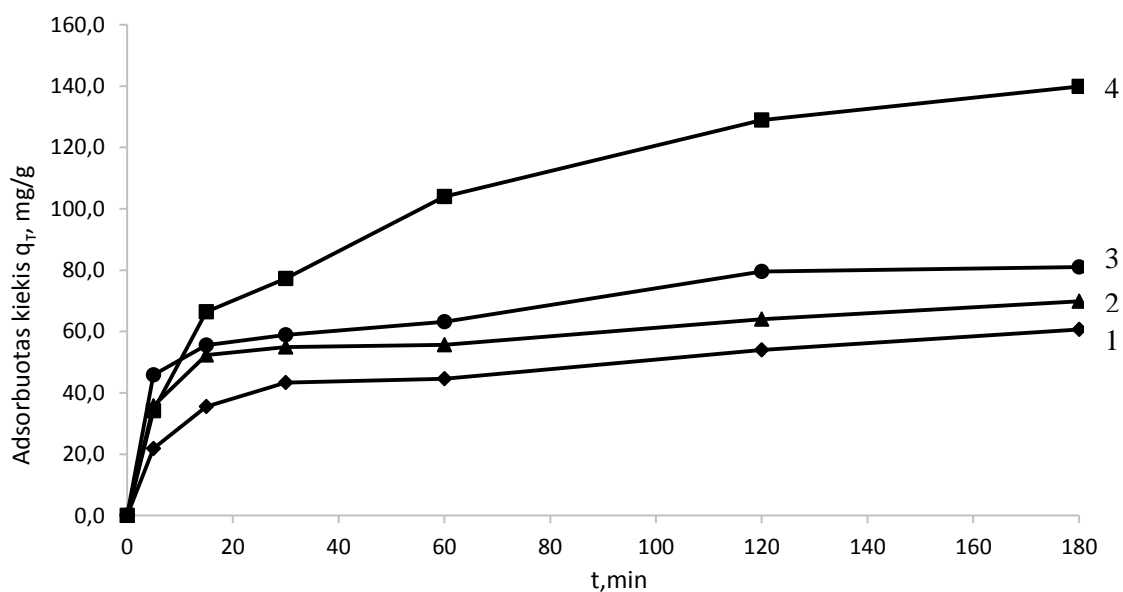
#### 3.2 lentelė. Vario jonų adsorbicijos parametrai (3 h)

Adsorbentas	S	C – S	Sa – S	Kr – S	N	C	Sa	Kr
Adsorbuotas kiekis $q_T$ , mg/g	18,2	105	75	53,4	81	139,9	69,8	60,7
Adsorbuotas kiekis perskaičiuotas į CuO, %	2,28	13,15	9,39	6,69	10,14	17,52	8,74	7,60

Didžiausia adsorbcine geba (139,9 mg/g) pasižymėjo nesendintas adsorbentas su aktyvintų anglių priedu. Tai yra 17,52 % aktyvaus CuO komponento. Didesnė už 10 procentų aktyvaus komponento koncentracija yra pakankamai geras rodiklis. Sacharozės ir krakmolo priedai neturėjo žymios įtakos sorbcinei gebai. Didžiausias kontrastas matomas tarp sendinto (18,2 mg/g) ir nesendinto (81 mg/g) adsorbentų be priedų. Tai paaiškinama tuo, kad nesendintas adsorbentas gavosi daug porėtesnis ir tai savaime padidino jo adsorbcinę gebą. Tačiau jis buvo mechaniškai daug silpnesnis, todėl nėra tinkamas kaip katalizatoriaus nešiklis.



**3.7 pav.** Vario jonų adsorbcijos kinetinės kreivės sendintų adsorbentų paviršiuje: 1 – be priedo; 2 – su krakmolo priedu; 3– su sacharozės priedu; 4 – su anglies priedu



**3.8 pav.** Vario jonų adsorbcijos kinetinės kreivės nesendintų adsorbentų paviršiuje: 1 – su krakmolo priedu; 2 – su sacharozės priedu; 3– be priedo; 4 – su anglies priedu

Kad būtų galima geriau suprasti adsorbcijos mechanizmą, gautiems rezultatams buvo pritaikyti keturi skirtingi kinetiniai modeliai: pseudopirmojo laipsnio (Lagergreno lygtis), pseudoantrojo laipsnio (Ho lygtis), Vermeulen ir dalelių difuzijos (IPD).

Pseudopirmas modelis teigia, kad adsorbcijos greitis yra tiesiogiai proporcingas aktyvių adsorbcijos centrų skaičiui [2]:

$$\frac{dq_{\tau}}{d\tau} = k_1(q_e - q_{\tau}) \quad (3.1)$$

kur:  $k_1$  yra pseudo–pirmo laipsnio greičio konstanta ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  ir  $q_{\tau}$  yra adsorbuotas vario kiekis ( $\text{mmol/g}$ ) esant pusiausvyrai ir tam tikru laiko momentu  $t$  ( $\text{min}$ )

Pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis remiasi prielaida, kad adsorbcijos greitis priklauso nuo adsorbcijos centrų skaičiaus pakelto kvadratu [2]:

$$\frac{dq_{\tau}}{d\tau} = k_2(q_e - q_{\tau})^2 \quad (3.2)$$

kur  $k_2$  yra pseudo–antro laipsnio greičio konstanta ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis negali nustatyti difuzijos mechanizmo, todėl kinetiniai duomenys buvo analizuojami naudojant dalelių difuzijos modelį. [29]. Dalelių difuzijos modelio parametrai apskaičiuojami naudojant tiesinę lygtį:

$$q_{\tau} = k_i \tau^{1/2} + C \quad (3.3)$$

kur  $k_i$  yra intraparticle diffusion greičio konstanta  $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$

Vermeulen kinetinio modelio [29] privalumas yra tas, kad jis gali būti panaudotas įvertinant greitį limituojančią stadiją susijusią su difuzija:

$$\frac{qt}{q_e} = \sqrt{1 - e^{(-K_V \tau)}} \quad (3.4)$$

kur  $K_V$  yra lygties konstanta priklausanti nuo dalelių dydžio ir difuzijos koeficiento.

Visi modeliai buvo pritaikyti naudojant eksperimento duomenis naudojant tiesinės regresijos analizę. Tam tikslui buvo panaudotos kiekvieno modelio tiesinės formos, kurias pritaikius eksperimentiniams rezultatams turėjome gauti tiesias linijas. Gautų tiesių linijų polinkio kampai ir atkirstos ašys buvo panaudotos kinetiniams parametrams apskaičiuoti. Gauti rezultatai pavaizduoti 3.3 lentelėje.

Kaip 3.3 ir 3.4 lentelių rezultatai rodo, tik pseudoantrojo laipsnio modelis atitiko eksperimentinius duomenis su patikimumo koeficientu didesniu už 0,99, kas nėra neįprasta, kadangi šis modelis yra vienas iš labiausiai naudojamų adsorbcijai su jonų mainais, ypač jei vyksta chemisorbcija. Pseudopirmas ir dalelių difuzijos modelis netiko patenkinamai eksperimentinius duomenis ir galėjo būti atmesti kaip netinkami. Kita vertus, Vermeulen modelis palyginti neblogai tiko kinetiniams rezultatams aprašyti, nes jo patikimumo koeficientas svyravo tarp 0,912 (Sa) ir 0,984 (C – S). Vermeulen modelio tinkamumas reiškia, kad limituojanti tokios adsorbcijos

stadija yra dalelių difuzija. Vario jonų difuzija tampa lėtesnė, kai adsorbento paviršiaus adsorbcijos centrai būna užpildyti vario jonais.

**3.3 lentelė.** Vario adsorbcijos, ant tiriamų sendintų adsorbentų, adsorbcijos kinetinių modelių parametrai

Kinetinis modelis	Linijinė lygties forma	Lygties parametrai	Adsorbentas			
			S	C – S	Sa – S	Kr – S
Pseudopirmojo laipsnio	$\ln(q_e - q_\tau) = \ln q_e - k_1 \tau$	$k_1, \text{min}^{-1}$	0,028	0,024	0,028	0,037
		$R^2$	0,955	0,928	0,915	0,890
Pseudoantrojo laipsnio	$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \tau$	$k_2, \text{g/mmol} \cdot \text{min}$	0,135	0,057	0,116	0,177
		$R^2$	0,995	0,997	0,999	0,999
Intraparticle diffusion	$q_\tau = k_i \tau^{1/2} + C$	$k_i, \text{mmol/g} \cdot \text{min}^{1/2}$	0,021	0,123	0,088	0,063
		$R^2$	0,875	0,817	0,743	0,759
Vermeulen	$-\ln\left(1 - \left(\frac{q_\tau^2}{q_e}\right)\right) = K_V \tau$	$K_V, \text{min}^{-1}$	0,023	0,018	0,022	0,032
		$R^2$	0,967	0,984	0,974	0,912

**3.4 lentelė.** Vario adsorbcijos, ant tiriamų nesendintų adsorbentų, adsorbcijos kinetinių modelių parametrai.

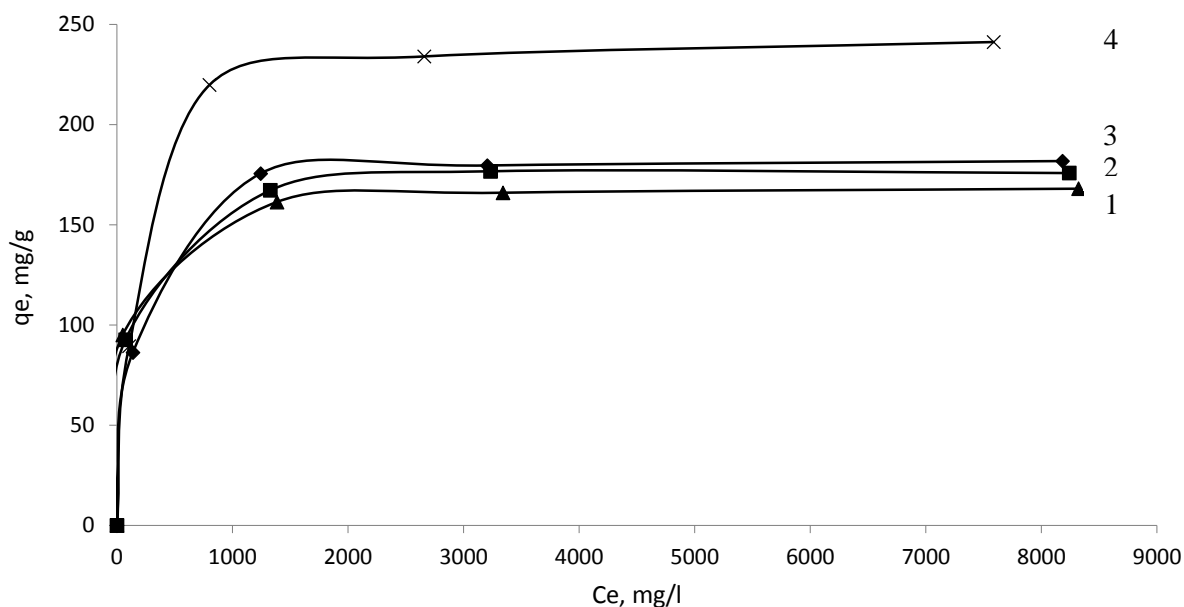
Kinetinis modelis	Linijinė lygties forma	Lygties parametrai	Adsorbentas			
			N	C	Sa	Kr
Pseudopirmojo laipsnio	$\ln(q_e - q_\tau) = \ln q_e - k_1 \tau$	$k_1, \text{min}^{-1}$	0,033	0,025	0,021	0,018
		$R^2$	0,919	0,985	0,766	0,875
Pseudoantrojo laipsnio	$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \tau$	$k_2, \text{g/mmol} \cdot \text{min}$	0,075	0,017	0,099	0,066
		$R^2$	0,993	0,994	0,994	0,990
Intraparticle diffusion	$q_\tau = k_i \tau^{1/2} + C$	$k_i, \text{mmol/g} \cdot \text{min}^{1/2}$	0,095	0,164	0,082	0,071
		$R^2$	0,778	0,956	0,733	0,872
Vermeulen	$-\ln\left(1 - \left(\frac{q_\tau^2}{q_e}\right)\right) = K_V \tau$	$K_V, \text{min}^{-1}$	0,028	0,016	0,015	0,013
		$R^2$	0,923	0,991	0,912	0,947

### 3.3.2. Vario jonų adsorbcijos pusiausvyros parametrai

Adsorbcijos pusiausvyros tyrimui buvo pasirinkti keturi didžiausia adsorbcine talpa pasižymintys adsorbentai: sendintas su anglies priedu, sendintas su krakmolo priedu, sendintas su sacharozės priedu ir nesendintas su anglies priedu. Adsorbcija buvo vykdoma 100 h kambario temperatūroje. Vario jonų adsorbcijos rezultatai pateikti 3.9 paveiksle.

**3.5 lentelė.** Vario jonų adsorbcijos parametrai esant 10 g/l Cu(II) koncentracijai

Adsorbentas	C – S	Sa – S	Kr – S	C
Adsorbuotas kiekis $q_r$ , mg/g	181,8	175,8	168,0	241,2
Adsorbuotas kiekis perskaičiuotas į CuO, %	22,73	21,98	21,00	30,15



**3.9 pav.** Vario jonų adsorbcijos izotermės esant 25 °C temperatūrai: 1 – sendintas su krakmolo priedu; 2 – sendintas su sacharozės priedu; 3 – Sendintas su aktyvintos anglies priedu; 4 – nesendintas su anglies priedu

Vario jonų adsorbcijos izotermos forma yra būdinga cheminei adsorbcijai. Beveik maksimalus adsorbuotų vario jonų kiekis kambario temperatūroje buvo pasiektas naudojant 5g/l Cu<sup>2+</sup> tirpalą, todėl tolimesnis vario jonų koncentracijos didinimas tirpale neturėjo įtakos.

Norint apibūdinti gautas vario jonų adsorbcijos izotermas, buvo panaudota keletas dviejų parametru adsorbcijos modelių: Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich ir Dubinin – Radushkevich (D – R). Apskaičiavus adsorbcijos izotermių fizikocheminius parametrus ir remiantis teorinėmis prielaidomis, galima gauti žinių apie adsorbcijos mechanizmą ir adsorbento paviršiaus savybes.

Langmuir modelis yra paremtas prielaida, kad kiekvienas aktyvus homogeniško paviršiaus centras yra užimtas tik vienos molekulės, kurios adsorbcijos energija yra pastovi ir nepriklauso nuo paviršiaus padengimo [23]:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.5)$$

kur:  $q_e$  ir  $C_e$  yra pusiausvyros kietos (mol/g) ir skystos (mol/l) fazių koncentracijos;  $q_m$  yra Langmuir lygties konstanta, nusakanti adsorbcijos talpą (mol/g);  $K_L$  – adsorbcijos pusiausvyros konstanta (l/mol).

Freundlich adsorbcijos modelis [24] yra taip pat dažnai naudojamas ir priešingai nei Langmuir modelis yra paremtas prielaida, kad adsorbcija vyksta ant heterogeninio paviršiaus su nevienodu adsorbcijos energijos pasiskirstymu, kuri turi tendencija mažėti logaritmiškai, didėjant paviršiaus užpildymui:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.6)$$

kur:  $K_F$  ir  $n$  yra Freundlich lygties konstantos rodančios adsorbcijos talpą ir adsorbcijos proceso intensyvumą.

Temkin modelis [26] remiasi panašiomis prielaidomis kaip ir Freundlich modelis, bet teigia, kad adsorbcijos energijos mažėjimas yra ne logaritminis, o linijinis, ir yra vienodai pasiskirstęs:

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e) \quad (3.7)$$

kur  $\Delta Q$  ir  $K_T$  yra Temkin lygties konstantos susijusios su šilumos adsorbcija (J/mol) ir pusiausvyros konstanta.

Elovich modelis [27] apibūdina adsorbciją su daugiasluoksniu adsorbato formavimusi, kuris nulemia eksponentiškai didėjantį naujų adsorbcijos vietų skaičių:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (3.8)$$

kur  $q_m$  ir  $K_E$  yra maksimali adsorbcijos talpa (mol/g) ir pusiausvyros konstanta.

Dubinina – Radushkevich modelis [25] yra pagrįstas potencinės energijos teorija ir adsorbcija ant heterogeninio paviršiaus:

$$q_e = q_m \exp\left[-\frac{(RT \ln(1+1/C_e))^2}{2E^2}\right] \quad (3.9)$$

kur  $q_m$  ir  $E$  yra maksimali adsorbcijos talpa (mol/g) ir adsorbcijos energija (J/mol),  $R$  yra dujų konstanta (J/mol·K) ir  $T$  yra absoliučioji temperatūra (K).

Minėtų modelių tinkamumas buvo nustatytas naudojant eksperimentinius duomenis tiesinėse atitinkamų lygčių formose ir įvertinant jų patikimumo koeficientus ( $R^2$ ). Įvertinti parametrams taip pat buvo naudotos tiesinės modelių lygtys. Tiesios linijos buvo gautos atidedant modelių atitinkamus kintamuosius, kas leido grafiškai nustatyti konstantas iš polinkio kampų ir kiekvienos analizuotos linijos atkirstų ašių. Gauti rezultatai pateikiami 3.6 lentelėje.

Iš gautų rezultatų matyti (3.2 lent.), visų modelių tinkamumas ženkliai skiriasi. Geriausiai tinkantys adsorbcijai buvo Langmuir ir Dubinina – Radushkevich modeliai, kurių patikimumo



koeficientai yra didesni už 0,99. Izotermų modeliai, tinkamumo atžvilgiu, gali būti surikiuoti pagal sekančia tvarką: Langmuir > Dubinin – Radushkevich > Temkin > Freundlich > Elovich.

### 3.6 lentelė. Vario adsorbcijos, ant tiriamų adsorbentų, adsorbcijos modelių parametrai

Adsorbcijos modelis	Tiesinė lygties forma	Lygties parametrai	Adsorbentas			
			C	C – S	Sa – S	Kr – S
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$q_m$ , mg/g	247,15	185,33	168,78	177,24
		$K_L$ , L/mg	0,0071	0,0093	0,0102	0,0176
		$R^2$	0,999	0,999	1	0,999
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$K_F$	34,85	37,05	61,78	51,68
		$n$	4,30	5,47	8,97	7,35
		$R^2$	0,815	0,836	0,926	0,905
Temkin	$\ln q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e + \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T$	$\Delta Q$ , J/mol	69,74	105,85	173,68	140,41
		$K_T$ , L/mol	0,20	0,38	16,20	2,62
		$R^2$	0,847	0,8478	0,935	0,912
Elovich	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{1}{q_m} q_e$	$q_m$ , mg/g	46,30	28,66	16,06	20,43
		$K_E$ , L/mg	0,094	0,23	20,17	2,73
		$R^2$	0,729	0,766	0,911	0,882
Dubinin – Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_m - \frac{(RT \ln(1 + 1/C_e))^2}{2E^2}$	$q_m$ , mg/g	232,99	179,63	165,16	164,36
		$E$ , kJ/mol	16,52	14,65	35,97	29,38
		$R^2$	0,998	0,998	0,997	0,994

Gautas Langmuir ir Dubinin – Radushkevich modelių atitikimas rodo, kad vario jonų adsorbcija yra sudėtingas procesas, kadangi jis vyksta formuojantis adsorbato monosluoksniui ant galimų homogeninių ir heterogeninių paviršių. Be to, netinkantys kiti modeliai atmeta daugiasluoksnės adsorbcijos galimybę. Didžiausias adsorbuotų vario jonų kiekis, susijęs su adsorbento užpildymu ir adsorbato monosluoksnio susiformavimu, buvo nustatytas grafiškai ir Lengmuir modeliui jis yra  $q_m(C) = 247,15$  mg/g,  $q_m(C - S) = 185,33$  mg/g,  $q_m(Sa - S) = 168,78$  mg/g,  $q_m(Kr - S) = 177,25$  mg/g. Šie dydžiai gerai sutampa su Dubinin – Radushkevich modelio dydžiais –  $q_m(C) = 232,99$  mg/g,  $q_m(C - S) = 179,63$  mg/g,  $q_m(Sa - S) = 165,15$  mg/g,  $q_m(Kr - S) = 164,36$  mg/g. Tai patvirtina abiejų modelių tinkamumą. Adsorbcijos geba, apskaičiuota taikant Dubinin – Radushkevich modelį, yra labai panaši į eksperimentinius rezultatus, o taikant Lengmuir modelį – praktiškai sutampa. Adsorbcijos pobūdis gali būti apibūdinamas bedimensiu atskyrimo faktoriumi  $R_L$  [28]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.10)$$

Atskyrimo faktoriaus dydis parodo koks yra adsorbcijos pobūdis. Jei  $1 > R_L > 0$ , tai rodo kad modelis tinkamas, o adsorbcija palanki. Vario adsorbcijai, ant kalcio aluminatų adsorbentų,

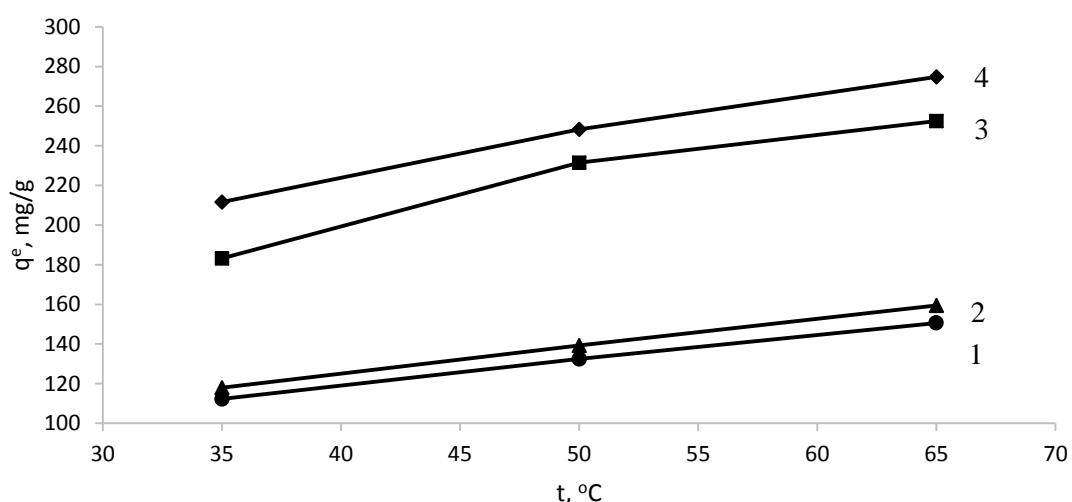
perskyrimo faktoriaus dydžiai svyruoja tarp 0,0056 ir 0,141, priklausomai nuo pradinės koncentracijos, kas rodo palankią adsorbciją.

Dubin – Radushkevich modelio parametras  $E$  reiškia adsorbcijos energiją, kuri yra lygi energijos kiekiui (J) reikalingam adsorbuoti vienam moliui medžiagos. Apskaičiuotos vario jonų adsorbcijos energijos vertės yra:  $E(C) = 16,52$  kJ/mol,  $E(C - S) = 14,65$  kJ/mol,  $E(Sa - S) = 35,97$  kJ/mol,  $E(Kr - S) = 29,38$  kJ/mol. Adsorbcijos energija patenka į cheminės adsorbcijos energijos intervalą, todėl galime teigti, kad vario jonų adsorbcija ant tiriamųjų adsorbentų yra chemisorbcija.

### 3.3.1. Temperatūros įtaka vario jonų adsorbcijai

Temperatūros įtaka adsorbcijai buvo tiriama ant sendintų (C – S) ir nesendintų (C) adsorbentų su aktyvintos anglies priedais. Bandymams buvo atliktas 35, 55 ir 65 °C temperatūrose naudojant 5 g/l ir 10 g/l  $Cu^{+2}$  tirpalus. Adsorbcijos laikas – 3 valandos.

Adsorbcijos kreivės (3.10 pav.) rodo, kad adsorbcija aiškiai gerėja, didėjant temperatūrai. Didesnės vario tirpalo koncentracija beveik neturi įtakos adsorbcijai – esant 5 g/l vario tirpalo koncentracijai, nesendinto adsorbento adsorbcijos talpa yra 275 mg/g, o esant 10 g/l vario koncentracijai adsorbcijos talpa yra 252 mg/g. Keliant temperatūrą adsorbcijos talpa didėja palyginti nedaug – nuo 216 mg/g esant 35 °C temperatūrai iki 274 mg/g nesendintam adsorbentui su anglies priedu esant 65 °C temperatūrai – todėl vykdyti adsorbciją aukštoje temperatūroje nėra tikslo. Apibendrinant, galima teigti, kad vario jonų adsorbcija ant tirtų adsorbentų iš prigimties yra labai panaši į chemisorbciją, kadangi aukštesnėse temperatūrose, adsorbcija vyksta greičiau ir didėja adsorbuoto vario kiekis.

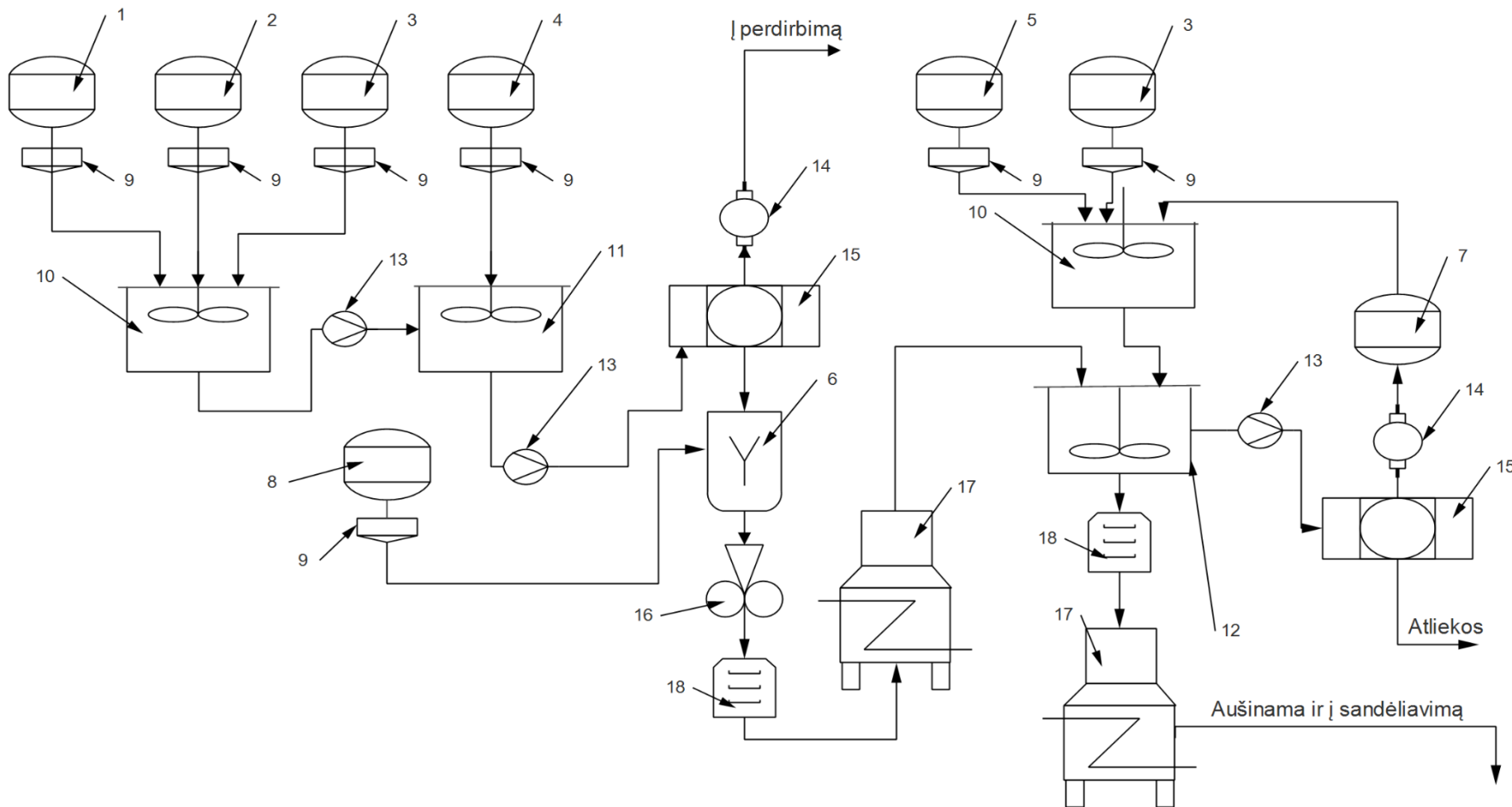


**3.10 pav.** Vario jonų adsorbcija esant skirtingoms temperatūroms ant  $C_xAl_yO_z - C_{aktv}$  adsorbentų: 1 – 5 g/l sendintas, 2 – 10 g/l sendintas, 3 – 5 g/l nesendintas, 4 – 10 g/l – nesendintas

#### 4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS

Kaip matome iš darbo rezultatų, pagaminti  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  dariniai pakankamai gerai adsorbuoja vario jonus. Todėl gali būti panaudoti kaip aktyvaus komponento (CuO) nešikliai katalizinėse reakcijose lakių organinių komponentų šalinimui. Tokių aktyvaus komponento nešiklių ir paties katalizatoriaus gamyba, buvo suprojektuota principinė technologinė schema (4.1 pav.).

*Technologinės schemos veikimo principas.* Į sumaišytuvą (10) iš talpyklos (1) ir iš talpyklos (2) atitinkamai dozuojamas  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ir  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , kur jie kartu sumaišomi su iš talpyklos (3) tiekiamu vandeniu. Toliau gautas tirpalas siurbliu (13) tiekiamas į sumaišytuvą – reaktorių (11), kur yra paveikiamas reikiamu kiekiu natrio šarmo. Gauta suspensija su  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ir  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nuosėdomis, siurbliu tiekiamas į vakuuminį filtrą, kur vakuuminio siurblio (14) pagalba atskiriamos kietoji ir skystoji fazės. Po atskyrimo  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ir  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nuosėdos sumaišomos maišymo inde (6) su aktyvinta anglimi, tiekiamą iš talpyklos (8). Toks mišinys tiekiamas granuliuojamam ekstruderį (16). Gautos 4 – 5 mm ilgio granules 3 valandas kaitinamos 800 °C temperatūroje krosnyje (17). Kaitinimo metu visa aktyvinta anglis išdega, padidindama adsorbento porėtumą. Susidaręs  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  adsorbentas, kurio pagrindinę dalį sudaro  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (majenitas) tiekiamas adsorbacijai į adsorberį (12). Į adsorberį taip pat tiekiamas 5 g/l vario nitrato tirpalas, kuris yra gaunamas sumaišytuve (10). Adsorbicijos procesas vykdomas 3 valandas. Iš susintetintų adsorbentų geriausiu mechaniniu atsparumu ir adsorbicine geba pasižymėjo sendintas adsorbentas su aktyvintos anglies priedu, kuris adsorbavo 181,8 mg/g (22,73 % CuO) vario jonų. Tai yra pusiausviroji adsorbicine talpa, kuri buvo pasiekta per 100 h. Kita vertus, per 3 h adsorbuotas kiekis – 105 mg/g (13,15 % CuO) irgi yra pakankamai didelis, todėl dėl žymiai mažesnių laiko sąnaudų yra pasirinktas šioje gamyboje). Po adsorbicijos, vario jonų prisisorbavęs adsorbentas 1 h džiovinamas 100 °C, po to iškaitinamas 6 h 450 °C temperatūroje ir tiekiamas į sandėliavimą, o likęs tirpalas siurbliu tiekiamas į vakuuminį filtrą, kur yra išvalomas nuo nuosėdų. Toks tirpalas laikomas talpykloje (7) iš kurios yra grąžinamas į maišytuve (10) pakartotiniam naudojimui.



**4.1 pav.** Principinė technologinė schema  $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  dariniams gaminti: 1 –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  talpykla; 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  talpykla; 3 –  $\text{H}_2\text{O}$  talpykla; 4 –  $\text{NaOH}$  talpykla; 5 –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  talpykla; 6 – sumaišytuvas; 7 – poadsorbcinio tirpalo talpykla; 8 – aktyvintos anglies talpykla; 9 – dozatoriai; 10 – sumaišytuvas ; 11 – sumaišytuvas – reaktorius; 12 – adsorberis; 13 – siurblys; 14 – vakuuminis siurblys; 15 – vakuuminis filtras; 16 – ekstruderis; 17 – krosnis; 18 – džiovykla

Šiai technologinei schemai apskaičiuojami medžiagų kiekiai reikalingi vienai tonai adsorbento su aktyviu priedu ( $m(\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z - \text{CuO}) = 1000\text{kg}$ ) gauti. Skaičiavimams naudojamos tos pačios medžiagos ir sąlygos kaip ir atlikto eksperimento metu.

Priimama, kad adsorbentų metu adsorbentų (12) adsorbentas su aktyvintos anglies priedu adsorbuoja  $105 \text{ mg/g Cu}^{2+}$  (3.3 lentelė). Tada reikalingas vario jonų kiekis:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{q_e * m_{\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z - \text{CuO}}}{1000} = \frac{105 * 1000}{1000} = 105 \text{ kg} \quad (4.1)$$

Reikalingas  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kiekis:

$$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}} * M_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{105 * 241,6}{63,546} = 399,21 \text{ kg} \quad (4.2)$$

Toliau apskaičiuojamas reikalingas vandens kiekis  $5\text{g/l Cu}^{2+}$  tirpalui gauti:

$$V_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Cu}) = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}} * 1000}{C_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{105 * 1000}{5} = 21000 \text{ L} = 21 \text{ m}^3 (21000 \text{ kg}) \quad (4.3)$$

Reikiamas adsorbento kiekis apskaičiuojamas iš galutinio produkto masės atėmus vario jonų masę:

$$m_{\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z} = m_{\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z - \text{CuO}} - m_{\text{Cu}^{2+}} = 1000 - 105 = 895 \text{ kg} \quad (4.4)$$

Adsorbentą sudaro du trečdaliai  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir vienas trečdalis  $\text{CaO}$ , kurie yra gaunami krosnyje (17), iškaitinus  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ir  $\text{C}_{\text{aktyv}}$  mišinį:



Todėl reikalingi aliuminio ir kalcio hidroksidų kiekiai yra:

$$m_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 895 * \frac{2}{3} * \frac{2 * M_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{895 * 2 * 78}{3 * 102} = 912,48 \text{ kg} \quad (4.7)$$

$$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 895 * \frac{1}{3} * \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{895 * 1 * 74}{3 * 56} = 394,23 \text{ kg} \quad (4.8)$$

Į  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ir  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mišinį yra įmaišomas 5% aktyvintos anglies priedas, kurio kiekis pažymimas  $x$  ir apskaičiuojamas iš lygties:

$$\frac{5}{100} = \frac{x}{m_{\text{Al}(\text{OH})_3} + m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + x} \quad (4.9)$$

$$x = 69,09 \text{ kg}$$

Reikalingi aliuminio ir kalcio nitrato bei natrio šarmo kiekiai apskaičiuojami remiantis šiomis reakcijų lygtimis:



$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = \frac{m_{\text{Al}(\text{OH})_3} \cdot M_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}}{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = \frac{912,48 \cdot 213}{78} = 2491,2 \text{ kg} \quad (4.11)$$

$$m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \cdot M_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}}{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} = \frac{394,23 \cdot 164}{74} = 873,70 \text{ kg} \quad (4.13)$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{Al}(\text{OH})_3} \cdot 3 \cdot M_{\text{NaOH}}}{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}} + \frac{m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \cdot 2 \cdot M_{\text{NaOH}}}{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \quad (4.14)$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{912,48 \cdot 3 \cdot 40}{78} + \frac{394,23 \cdot 2 \cdot 40}{74} = 1830,01 \text{ kg} \quad (4.15)$$

Aliuminio ir kalcio nitratų kiekiai perskaičiuojami į jų kristalohidračius:

$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} \cdot M_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}} = \frac{2491,2 \cdot 375}{213} = 4385,92 \text{ kg} \quad (4.16)$$

$$m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \cdot M_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{873,7 \cdot 236}{164} = 1257,28 \text{ kg} \quad (4.17)$$

Šie kristalohidračiai yra tirpinami vandenyje sumaišytuvą (10), kad būtų gauti  $c = 0,4 \text{ mol/l}$  tirpalai. Reikalingas tirpalo tūris pasiekti šiai koncentracijai:

$$V_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Al}, \text{Ca}) = \frac{n_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}{c} = \frac{\frac{4385,92}{375} + \frac{1257,28}{236}}{0,4} = 42,56 \text{ m}^3 \text{ (42560 kg)}$$

Tada reikalingas vandens kiekis gaunamas atėmus kristalohidračių masę:

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Al}, \text{Ca}) = 42560 - 4385,92 - 1257,28 = 36916,8 \text{ kg} \quad (4.19)$$

Suminis reikiamo vandens kiekis:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Al}, \text{Ca}) + m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Cu}) = 36916,8 + 21000 = 57916,8 \text{ kg} \quad (4.20)$$

Medžiagų kiekiai reikalingi vienai tonai adsorbento su aktyviu priedu gauti: 4385,92 kg  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 1257,28 kg  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 1830,01 kg NaOH; 69,09 kg  $C_{\text{aktv}}$ ; 531,9 kg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ir 399,21 kg  $\text{H}_2\text{O}$ .

## IŠVADOS

- 1) Pagaminti 8 adsorbentai su aktyvintos anglies, sacharozės ir krakmolo priedais. Keturi iš jų buvo sendinami. Sendinti adsorbentai buvo mechaniškai daug patvaresni už nesendintus adsorbentus.
- 2) Pagal rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenis, iškaitinus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ir  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  su įvairiais priedais 800 °C temperatūroje pagrindė buvo gautas kalcio aluminatas – majenitas ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ). IR spektrogramose taip pat buvo aptiktos aluminatams būdingos smailės.
- 3) Atlikus vario(II) jonų adsorbcijos tyrimus paaiškėjo, kad nesendintas adsorbentas su aktyvintos anglies priedu turi didžiausią adsorbcinę gebą (241,2 mg/g). Sacharozės ir krakmolo priedas turėjo tik nežymų teigiamą poveikį. Taip pat reikia paminėti, kad nesendintų adsorbentų  $\text{Cu}^{2+}$  jonų sorbcinė geba buvo šiek tiek didesnė nei sendintų adsorbentų. Adsorbuotų vario jonų kiekis yra tiesiogiai priklausomas nuo vario tirpalo koncentracijos. Tačiau didesnės nei 5 g/l koncentracijos naudojimas yra nerekomenduojamas, nes toliau didinant koncentraciją vario jonų adsorbcija beveik nebedidėja. Benzono adsorbcijos rezultatai neparodė jokios aiškios tendensijos.
- 4) Vario jonų adsorbcija ant tirtų adsorbentų iš prigimties yra labai panaši į chemosorbciją, kadangi aukštesnėse temperatūrose, adsorbcija vyksta greičiau ir didėja adsorbuoto vario kiekis. Ši hipotezė buvo patvirtinta adsorbcijos pusiausvyros ir kinetikos modeliais. Adsorbcijos pusiausvyros duomenis geriausiai aprašė Langmuir ir Dubinin – Radushkevich izotermų modeliai, kurie taip pat parodė, kad vario jonų adsorbcija vyksta susiformuojant monosluoksniui ant adsorbcijos centrų. Pseudo antrojo kinetinio modelio tinkamumas dar kartą patvirtina, kad vyksta chemosorbcija. Vermeulen modelio tinkamumas reiškia, kad limituojanti tokios adsorbcijos stadija yra dalelių difuzija.
- 5) Pagal pateiktą principinę technologinę schemą, apskaičiuoti vienai tonai adsorbento su aktyviu priedu gauti reikalingi medžiagų kiekiai: 4385,92 kg  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 1257,28 kg  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 1830,01 kg NaOH; 69,09 kg  $\text{C}_{\text{aktiv}}$ ; 531,9 kg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ir 399,21 kg  $\text{H}_2\text{O}$ .

## BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS

1. Eckhard Worch. Adsorption technology in water treatment. Berlin, 2012
2. Valatka E. Cheminių reakcijų inžinerija. Kaunas, 2012
3. Hellmut G. Karge, Jens Weitkamp. Molecular Sieves – Adsorption And Diffusion. Berlin 2008
4. Kent S. Knaebel. Adsorbent Selection. Dublin, 2011
5. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th edition, 2007
6. Ruthven D. M. Principles Of Adsorption And Adsorption Processes. JAV, 1984
7. Zhen Ma, Francisco Zaera. Heterogeneous Catalysis by Metals, 2006
8. Butterworth–Heinemann. Adsorption Calculation and Modeling. London, 1994.
9. M. Khalfaoui, M.H.V. Baouab, R. Gauthier. Adsorpt. Sci. Technol. (2002)
10. R. I. Masel. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, 1996.
11. Tatjana Romaškevič. Sorbentų Chemija. Vilnius, 2012
12. F. Rauquerol, J Rauquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications. Poland, 2014
13. Taylor H.F.W. *Cement Chemistry*. 1990
14. J.M. Rivas Mercury, P. Pena. Synthesis of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  from Powders, 2005
15. D.Asmi, B.H. O'Connor. Phase compositions and depth profiling of calcium aluminates in a functionally graded alumina/calcium – hexaluminate composite, 2001
16. M.F. Zawrah, N.M. Khalil. Synthesis and characterization of calcium aluminate nanoceramics for few applications, 2007
17. Atiyeh Ranjbar, Mehran Rezaei. Low temperature synthesis of nanocrystalline calcium aluminate compounds with surfactant-assisted precipitation method. Iran, 2013
18. Kumar R, Katare OP. Lecithin. Organogels as a potential phospholipid – structured system for topical drug delivery, 2005)
19. V. Singh. Sol – gel synthesis and characterization of adsorbent and photoluminescent nanocomposites of starch and silica, 2009
20. Chemat Technology. Sol gel technology and products. [žiūrėta 2015-05-20]. Prieiga per internetą: <http://www.chemat.com/chemattechnology/SolGel.aspx>
21. Kudlacz. Phase transitions within the lime cycle: Implications in heritage conservation. Granada, 2013
22. Brian Smith. Infrared Spectral Interpretation., CRC Press, 1999.



23. Jozsef Toth. Adsorption Theory, Modeling, and Analysis. Hungary, 2001
24. Alok Mittal. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. India, 2006
25. Roop Chand. Activated Carbon Adsorption, 2005
26. Guanbo Huang, Weisong Xie. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu<sup>2+</sup> ions, 2012
27. M.T. Yilmaz, S. Bayar. INVESTIGATION OF ADSORPTION OF THE DYESTUFF ASTRAZON RED VIOLET 3RN ON MONTMORILLONITE CLAY. Turkey, 2013
28. Thomas W. Weber and Ranjit K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, 2004
29. Samuel D. Faust, Osman M. Adsorption Processes for Water Treatment. JAV, 1986

## **CURRICULUM VITAE**

Rimantas Urnikis

Gimė 1990 m. sausio 3 d. Plungėje

1997–2007 m. Stalgėnų pagrindinė mokykla

2007–2009 m. Plungės senamiesčio vidurinė mokykla

2009–2013 m. Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas,  
bakalauro studijos

2013–2015 m. Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas, magistro  
studijos