

К РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИКИ РАСЧЕТА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЕКТИРУЕМЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВЫХ СОРБЕНТОВ

С.И. Дворецкий¹, А.А. Ермаков¹, А.С. Гурова²

*Кафедра «Технологическое оборудование и пищевые технологии», ТГТУ (1);
ФГУП «ТамбовНИИ» (2)*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: гранулированные цеолитовые сорбенты; глинистые минералы; сорбционно-структурные и физико-химические свойства; механическая прочность на раздавливание; эффективный коэффициент диффузии.

Аннотация: Обсуждаются основные закономерности формирования эксплуатационных характеристик гранулированных цеолитовых сорбентов (ГЦС) в зависимости от физико-химических, структурно-механических и сорбционно-структурных свойств глинистых связующих, применяемых при их получении. С микроскопических позиций обсуждаются механизмы диффузии и формирования прочностных характеристик ГЦС, полуэмпирические выражения для расчета эффективного коэффициента диффузии паров адсорбата и прочности сорбента. Получены количественные оценки для ГЦС, применяемые при сушке. Установлено, что основными свойствами глинистых связующих, влияющими на формирование эксплуатационных свойств ГЦС, являются их минералогическая природа и эффективная удельная поверхность. Вместе с тем отмечается и обсуждается ряд специфических факторов, оказывающих существенное влияние на эксплуатационные качества ГЦС.

Введение

Синтетические цеолиты получают путем гидротермального синтеза в виде высокодисперсных кристаллов, имеющих размер от десятков долей до нескольких микрон, что обуславливает применение их в большинстве технологических процессов катализа, сушки и разделения газов в гранулированной форме.

ГЦС состоит из кристаллического порошка – синтетического цеолита, и вяжущих добавок – связующих веществ. При этом подбор оптимальной рецептуры «цеолит – связующее» является одной из актуальных задач развития технологии получения цеолитовых сорбентов.

Несмотря на успешное решение практических задач, связанных с разработкой и созданием крупнотоннажного производства цеолитовых сорбентов общего назначения, следует отметить имеющиеся проблемы в теории и практике подбора оптимальных рецептур «цеолит – связующее» при создании ГЦС с улучшенными свойствами. В частности, существующие методы прогнозирования адсорбционных и механических свойств создаваемых ГЦС не позволяют в полной мере оценить оптимальные условия их эксплуатации и полный комплекс потребительских

свойств на ранних этапах подбора сорбентов. Все это приводит к значительным затратам средств и времени, а зачастую и недопустимым просчетам при выборе и создании новых рецептур ГЦС.

В настоящей работе предпринята попытка исследовать влияние физико-химических, структурно-механических и сорбционно-структурных свойств связующих на формирование эксплуатационных характеристик ГЦС и разработать инженерную методику расчета и прогнозирования данных характеристик.

Не касаясь технологий гранулирования, основанных на использовании таких связующих как окись алюминия, соли и окисоли алюминия, кремнезоль и эфиры кремневой кислоты и др., в дальнейшем условимся рассматривать только наиболее широко распространенную технологию получения ГЦС общего назначения, основанную на использовании в качестве связующих глинистых минералов (глин).

Экспериментальная часть

Для решения поставленной задачи был проведен комплекс экспериментальных исследований, включающий три основных этапа.

1. Изучение физико-химических, сорбционно-структурных и структурно-механических свойств глинистых минералов, используемых при гранулировании ГЦС.

2. Исследование физико-химических и сорбционно-структурных свойств цеолитовых сорбентов (собственно кристаллита).

3. Анализ адсорбционных и механических свойств ГЦС.

Целью первого этапа экспериментальных исследований являлся выбор наиболее типичных глинистых минералов, используемых для гранулирования ГЦС и определение их физико-химических, сорбционно-структурных и структурно-механических свойств, а также зависимости данных свойств от ряда технологических параметров процесса подготовки и гранулирования, и в частности, от температуры прокалики.

Известно, что в настоящее время при производстве ГЦС используются глины бентонитового и каолинитового типа. Поэтому в качестве рассматриваемых глин были выбраны глины Таганского и Куганакского месторождений, которые являются наиболее характерными представителями указанных групп глинистых минералов.

Исследование минералогического состава глин осуществлялось с привлечением целого ряда методов диагностики: рентгенография, термический анализ, химические методы исследования, методы определения глинистых минералов посредством органических красителей, сорбционные методы исследования и др. Привлечение такого обилия методов связано с разнообразием и сложностью объекта исследования.

Помимо определения минералогического состава указанных глин, особое внимание уделялось изучению сорбционно-структурных свойств и структурных изменений глин при действии высоких температур и установлению закономерностей, по которым они протекают, что крайне необходимо для определения оптимального температурного режима прокалики и оценки влияния связующего на адсорбционные свойства ГЦС. Для этого природные образцы глин Таганского и Куганакского месторождений прокачивались в диапазоне температур 350...700 °С в течение 6 часов, с последующим определением их сорбционных свойств по парам воды (рис. 1, 2).

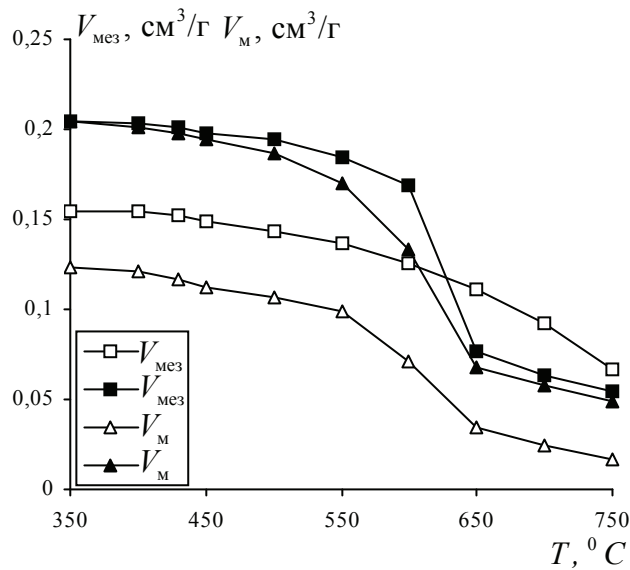


Рис. 1 Зависимости эффективной удельной поверхности и суммарного объема пор от температуры прокаливания глин Таганского (■, ▲) и Куганакского (□, △) месторождений

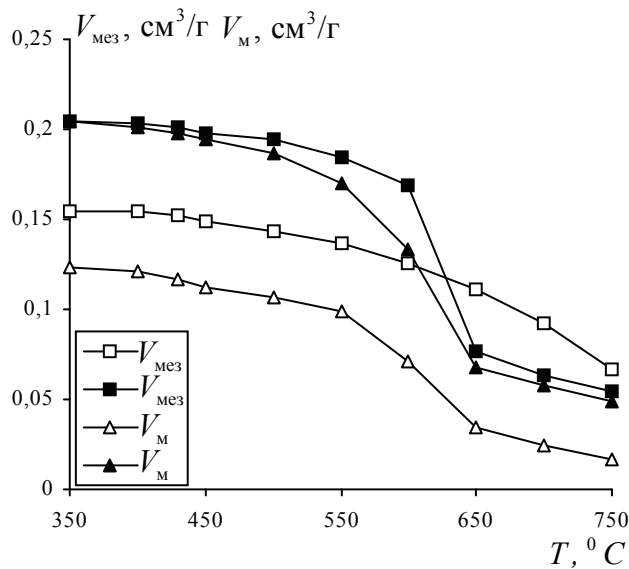


Рис. 2 Зависимость объема мезо- и микропор от температуры прокаливания глин Таганского (■, ▲) и Куганакского (□, △) месторождений

Как следует из рис. 1, 2, наибольшая адсорбционная емкость наблюдается на образцах, прокаленных при температуре 350...400 °С. Дальнейшее повышение температуры вызывает спекание глин, сопровождающееся уменьшением объема микропор, увеличением среднего эффективного радиуса, уменьшением эффективной удельной поверхности по БЭТ и величины адсорбционной емкости. Главную роль в данном процессе играет поверхностная диффузия частиц глинистой фракции, в результате которой первичные частицы как бы сливаются друг с другом, при этом наблюдается пропорциональное уменьшение величины удельной поверхности и увеличение радиуса зоны контакта между частицами. Эти зависи-

мости могут быть выведены теоретически из молекулярно-кинетических моделей перемещения атомов при каждом механизме с учетом требования постоянства объема спекающихся частиц. Для сферической частицы зависимость относительно радиуса зоны контакта x от радиуса взаимодействующих частиц R_0 и времени τ имеет вид [1].

$$x^5(R_0, \tau, T) = A(T)R_0^2\tau. \quad (1)$$

Учитывая, что $x = \mu R_0$, где μ – коэффициент пропорциональности, $A(T) = A_0 \exp(-E/RT)$, получим

$$\mu = \left(A_0 \exp(-E/RT) R_0^{-3} \tau \right)^{0,2}. \quad (2)$$

Текущее значение эффективной удельной поверхности может быть рассчитано как

$$S_i = \frac{\gamma_k^*}{\gamma_i^*} S_k, \quad (3)$$

где $\gamma_i^* = \frac{n(1-\sqrt{1-\mu^2})}{2}$ – доля поверхности частицы, приходящаяся на контакты радиусом x ; $\gamma_k^* \rightarrow 1/6$ при $T \rightarrow T_{k,пр}$; S_k – эффективная удельная поверхность при $T \rightarrow T_{k,пр}$.

Расчетные величины S_k , A_0 , E для рассматриваемых глинистых связующих приведены в табл. 1.

Кроме того, необходимо отметить, что прокаливание глин сопровождается не только изменением их геометрической структуры, но и дегидратацией, приводящей к качественному изменению химической природы поверхности глин и заметно сказывающейся на энергии адсорбции веществ, способных образовывать водородные связи с ее гидроксильными группами.

Данные по минералогическому составу, кристаллической структуре, степени ее несовершенства, форме и размерам частиц, исследованию их гидрофильности, химическому составу и другие физико-химические свойства глинистых минералов являются достаточными для приблизительной оценки структурно-механических свойств. Действительно, как показано в [2], между основными структурно-механическими свойствами глинистых минералов и их химическими и минералогическими составами существуют статистические связи. Однако, оценка всего комплекса структурно-механических свойств глин невозможна без привлечения методов физико-химической механики дисперсных систем. Для определения констант упруго-пластично-вязких свойств глин Таганского и Куганакского месторождений использовался пластометр Д.М. Толстого, дающий их наиболее полную оценку [3]. С его помощью определялись модуль быстрой эластической деформации сдвига E_1 , модуль медленной эластической деформации E_2 , наибольшая пластическая вязкость η_1 и условный предел текучести P_{k1} .

Сравнение величин структурно механических показателей (табл. 2) для изученных глин производилось при концентрации дисперсных фаз или влагосодержании систем, определенных точкой изгиба кривых константа – влажность, которая характеризует полное развитие гидратных пленок в системе [2, 3].

Таблица 1

Расчетные величины S_k , A_0 , E для глинистых связующих

Наименование	S_k , (м ² /г)	A_0 , (м ³ /с)	E , (кДж/моль)
Таганская глина	98	$2,93 \cdot 10^{-28}$	96,65
Куганакская глина	51,2	$5,5 \cdot 10^{-29}$	77,08

Таблица 2

Структурно-механические свойства глинистых минералов

Наименование	C, %	Структурно-механические константы				Структурно-механические характеристики			Структурно-механический тип
		$E_1 \cdot 10^{-7}$, н/м ²	$E_2 \cdot 10^{-7}$, н/м ²	$P_{k1} \cdot 10^{-5}$, н/м ²	$\eta_1 \cdot 10^{-7}$, н·с/м ²	λ	Θ_1 , с	$\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^6$, с ⁻¹	
Куганакская глина	36	40	43	4,9	308	0,4819	1488	1,59	IV
Таганская глина	42,5	38	46	8,7	375	0,4524	1802	2,32	III

Таким образом, комплекс проведенных исследований дает достаточно полную характеристику используемых глинистых связующих, что позволяет установить взаимосвязь между совокупностью физико-химических, сорбционных и структурно-механических свойств глинистых связующих и адсорбционными и механическими свойствами ГЦС.

В качестве адсорбента использовался синтетический цеолит типа А в форме Na₁₂A, как наиболее широко распространенный синтетический цеолит (до 60 % мирового цеолитного рынка) [4]. Данный цеолит был подвергнут всесторонним исследованиям с целью определения его физико-химических и адсорбционно-структурных свойств. Кроме того, были проведены исследования по влиянию температуры прокалки и рН водной вытяжки на данные свойства.

Содержание свободной щелочи в пересчете на Na₂O и рН водной вытяжки цеолита определяли по стандартной методике [5]. Избыточная щелочность в пересчете на Na₂O составила 0,18 % масс., рН водной вытяжки, измеренный электрометрическим путем с помощью потенциометра ЛП-5 со стеклянным электродом, составил 10,3.

Исследование адсорбционных свойств и их зависимостей от температуры прокалки и степени отмывки от избыточной щелочности производили посредством определения изотерм адсорбции–десорбции паров воды при 20 °С эксикаторным методом для образцов с рН водной вытяжки 10,3 и 8,5 и прокаленных при 350...700 °С в течение 6 часов. Результаты исследований представлены на рис. 3, 4.

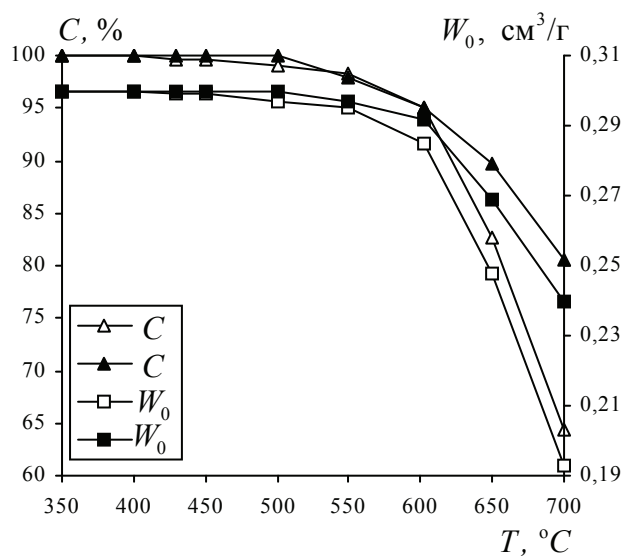


Рис. 3 Зависимость предельного адсорбционного объема W_0 и кристалличности для образцов цеолита типа А с рН водной вытяжки 10,3 (□, Δ) и 8,5 (■, ▲) от температуры прокалики

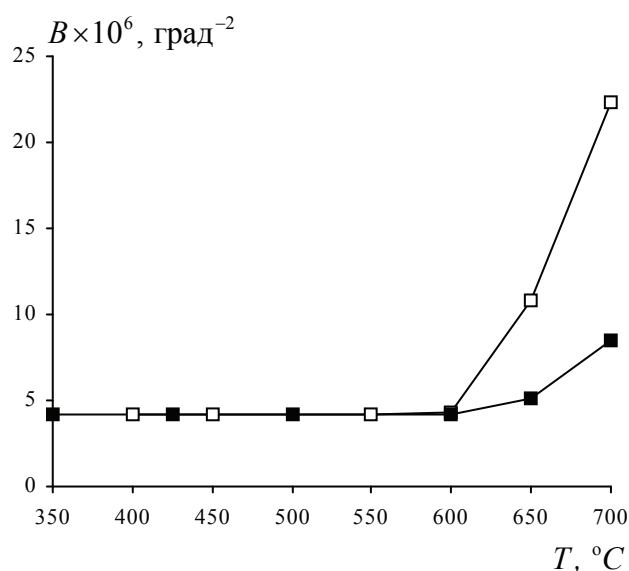


Рис. 4 Зависимость параметра B уравнения Дубинина–Радужкевича (ДР) и эффективной удельной поверхности вторичных пор для образцов цеолита типа А с рН водной вытяжки 10,3 (□) и 8,5 (■) от температуры прокалики

Анализ результатов проведенных экспериментальных исследований показал, что прокалика сопровождается: термической рекристаллизацией, обуславливающей уменьшение кристалличности образцов и как следствие уменьшение предельного адсорбционного объема W_0 ; качественным изменением химической природы поверхности кристаллов цеолитов, приводящей к уменьшению характеристической энергии адсорбции паров воды; аморфитизацией цеолитового сорбента, определяющего увеличение эффективной удельной поверхности вторичных пор.

Для описания кинетических закономерностей протекания данных процессов применяли следующие уравнения:

для процесса термической рекристаллизации

$$\frac{dc}{d\tau} = -A_0 c_{\text{Na}_2\text{O}}^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

где $A_0 = 1604,5 \text{ 1/((моль/л)}^{0,135} \text{ с)}$ – предэкспоненциальный множитель; $n = 0,135$ – порядок реакции по щелочи; $c_{\text{Na}_2\text{O}}$ – концентрация избыточной щелочи, моль/л; $c_0 = 100\%$ при $\tau = 0$; $E = 101,44 \text{ кДж/моль}$ – энергия активации процесса;

для оценки изменения характеристической энергии адсорбции

$$\frac{dE}{d\tau} = -A_1 c_{\text{Na}_2\text{O}}^{n_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (5)$$

где $A_1 = 1,57 \cdot 10^{17} \text{ 1/((моль/л)}^{0,21} \text{ с)}$ – предэкспоненциальный множитель; $n_1 = 0,077$ – порядок реакции по щелочи; $E_0^* = 9,4 \text{ кДж/моль}$ при $\tau = 0$; $E_1 = 304,32 \text{ кДж/моль}$ – энергия активации процесса;

для процесса увеличения эффективной удельной поверхности вторичных пор

$$\frac{dS}{d\tau} = A_2 c_{\text{Na}_2\text{O}}^{n_2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad (6)$$

где $A_2 = 0,0149 \text{ 1/((моль/л)}^{0,153} \text{ с)}$ – предэкспоненциальный множитель; $n_2 = 0,153$ – порядок реакции по щелочи; $S_0 = 5 \text{ м}^2$ при $\tau = 0$; $E_2 = 9,55 \text{ кДж/моль}$ – энергия активации процесса.

Помимо вышеупомянутых свойств и закономерностей их изменения для цеолита А, особый интерес представляло исследование влияния температуры прокаливания на его сорбционно-кинетические свойства, посредством изучения кинетики адсорбции паров воды на сорбционно-кинетической установке [6]. Полученные кинетические кривые сорбции обрабатывали зональным методом [7] и определялись зависимости эффективного коэффициента диффузии адсорбата D_e от параметра адсорбции a .

Для объяснений и описания зависимости $D_e = f(a)$ мы исходили из следующих соображений. При адсорбции паров воды на кристаллах цеолитов имеет место диффузионный процесс, определяемый поверхностной диффузией [7 – 9]. Как известно, поверхностная диффузия – типичный активационный процесс, в котором зависимость $D_{\text{п},0}$ от температуры описывается уравнением вида [8]

$$D_{\text{п},0} = D_{\text{п},0}^* T^N \exp\left(-\left(\Delta F_{\text{п}}^0 - \Delta F_{\text{в}}^0\right)/RT\right), \quad (7)$$

где $\Delta F_{\text{п}}^0$ – свободная энергия активации молекулы адсорбата в подвижном состоянии; $\Delta F_{\text{в}}^0$ – свободная энергия активации образования вакансии; $D_{\text{п},0}^*$ – коэффициент самодиффузии. Учитывая, что $\left(\Delta F_{\text{п}}^0 - \Delta F_{\text{в}}^0\right) = Q/2$, а $n = 1,7$, зависимость $D_{\text{п},0}$ от температуры процесса адсорбции может быть выражена уравнением

$$D_{п,0} = D_{п,0}^* T^{1,7} \exp(-Q/2RT). \quad (8)$$

При этом основной чертой диффузии на цеолитах является ее зависимость от концентрации адсорбата. Эту зависимость в изотермических условиях, можно выразить уравнением

$$D_{п,0} \approx D_{п,0}^* \frac{\partial \ln(P/P_S)}{\partial \ln a_T}. \quad (9)$$

Таким образом, согласно уравнению (9) $D_{п,0}$ равен произведению коэффициента самодиффузии $D_{п,0}^*$ на производную $\partial \ln(P/P_S)/\partial \ln a_T$. При этом $D_{п,0} = f(a)$ определяется функцией $\partial \ln(P/P_S)/\partial \ln a_T = f(a)$. Анализ последней показывает, что ее возрастание до степени отработки соответствует примерно величине предельного адсорбционного объема с дальнейшим резким уменьшением значения функции при величине параметра адсорбции более W_0 . Это соответствует характеру поведения функции $D_{п,0} = f(a)$ [6]. Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что максимум функции $\partial \ln(P/P_S)/\partial \ln a_T = f(a)$ наиболее резко выражен в том случае, когда поверхность адсорбента энергетически наиболее однородна [7], в нашем случае для образцов цеолита, прокаленных при температурах, не более 600 °С.

Далее, определив величину коэффициента самодиффузии через нулевой момент средней скорости отдельной молекулы адсорбируемого пара, можно записать, исходя из элементарной кинетической теории газов с учетом максвелловского закона распределения молекул по скоростям, следующее равенство

$$D_{п,0}^* = (1/3) \langle V^* \rangle \langle \lambda \rangle, \quad (10)$$

где $\langle \rangle$ – среднеарифметическое значение для всех частиц данной конфигурации; V^* – скорость движения адсорбируемой молекулы от одной дислокации к другой; λ – расстояние между двумя соседними дислокациями

$$\langle \lambda \rangle = \langle V^* \rangle \langle \tau_0 \rangle, \quad (11)$$

где $\tau_0 = 10^{-13}$ – среднее время «жизни» молекулы адсорбата в адсорбированном состоянии, с. В результате

$$D_{п,0}^* = (1/3) \langle V^{*2} \rangle \tau_0. \quad (12)$$

Величина $\langle V \rangle$ в уравнении (12) может быть найдена из соотношения

$$W_k = \frac{mV^{*2}}{2} = 3kT/2, \quad (13)$$

где k – постоянная Больцмана; m – масса молекулы адсорбтива.

Учитывая, что $kT = RT/N_A$ и принимая в частном случае $RT = -RT \ln(1/e) = E_0$, а также уравнения (7), (8), (12), (13) для $D_{п,0}$, окончательно получим

$$D_{п,0} = \frac{E_0}{M} \tau_0 T^{1,7} \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) \partial \ln \frac{P}{P_S} / \partial \ln a_T. \quad (14)$$

Действительный коэффициент поверхностной диффузии в соответствии с соотношением Вилли и Роузи [10] меньше вычисленного по уравнению (14) на величину β' , где $\beta' = 1 - \frac{1}{2} \ln(\varepsilon_{i1})$, и определяется из модели хаотически расположенных сфер (ХРС) [11], а ε_{i1} – первичная пористость, соответствующая текущей величине параметра адсорбции. Таким образом

$$D_e \approx D_{п,0} = \frac{E_0}{M\beta'} \tau_0 T^{1,7} \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) \partial \ln \frac{P}{P_S} / \partial \ln a_T. \quad (15)$$

Исходя из сложения диффузионного сопротивления по первичной (цеолитовой) и вторичной пористой структуре, сформированной внешней поверхностью кристаллов цеолита, величина D_e , вычисленная по уравнению (15), меньше экспериментально найденных значений D_e на величину $1/(1-\varepsilon_2)$, где ε_2 – удельный объем вторичных пор. С учетом этого уравнение для расчета D_e примет вид

$$D_e \approx D_{п,0} = \frac{E_0}{M\beta'(1-\varepsilon_2)} \tau_0 T^{1,7} \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) \partial \ln \frac{P}{P_S} / \partial \ln a_T. \quad (16)$$

Приведенное уравнение с точностью до 5...10 % описывает функцию $D_e = f(a)$ в диапазоне изменения величины адсорбции $a \leq W_0$ (рис. 5) и может быть использовано при оценке D_e на цеолитах.

Существенно бóльшие отклонения наблюдаются при малых значения a и при $a > W_0$. В первом случае это связано с неточностями адсорбционных измерений, во втором с изменением механизма адсорбции. В целом же полученные результаты вычислений на основе минимальной экспериментальной информации

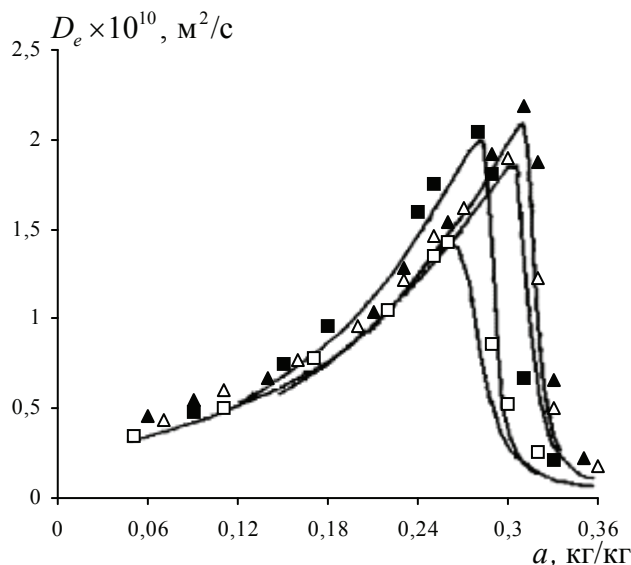


Рис. 5 $D_e = f(a)$ при 20 °С для образцов NaA:

- – образец, прокаленный при 650 °С и отмытый до pH = 8,5;
- ▲ – образец, прокаленный при 550 °С; ▲ – образец, прокаленный при 600 °С;
- – образец, прокаленный при 650 °С

(изотермы адсорбции) следует признать вполне удовлетворительными и их можно применять для оценки адсорбционно-кинетических свойств цеолитов в зависимости от температуры прокалики.

Для исследования влияния природы глинистого связующего на адсорбционные и механические свойства ГЦС были приготовлены образцы цеолита А, гранулированного с глинами Таганского и Куганакского месторождений. Технология изготовления включала в себя следующие технологические операции. Исходные компоненты, глина-порошок и кристаллический порошок цеолита А (воздушно-сухой) взвешивали и загружали в смеситель СМ-25 с Z-образными лопастями и смешивали. По окончании процесса смешения массу выгружали из смесителя посредством шнекового экструдера и направляли на пластификацию в роторно-кулачковый пластификатор. После пластификации полученную пасту формовали на роторно-барабанном грануляторе ФП-040. Гранулы рассеивали на сите с отделением целевой фракции (1,8...2,2 мм) и подвергали вылеживанию на воздухе. Часть гранул с целью получения ГЦС в виде сфер окатывали в дисковом грануляторе. Полученный гранулированный продукт (таблетки размером 2 × 2 мм или сферы Ø 2 мм) сушили. Высушенные гранулы прокаливали при 650 °С, а затем подвергали отсеvu на грохоте с выделением целевой фракции.

По данной технологии было получено 12 образцов (по 6 с глинами Таганского и Куганакского месторождений). Содержание связующего в ГЦС составляло 20, 30 и 40 % масс.

Полученные образцы ГЦС были подвергнуты исследованиям, включавшим в себя определение изотерм адсорбции–десорбции паров воды, исследование кинетики адсорбции паров воды, изучение динамики адсорбции паров воды и исследование пористой структуры ГЦС посредством ртутной порометрии (рис. 6 и 7).

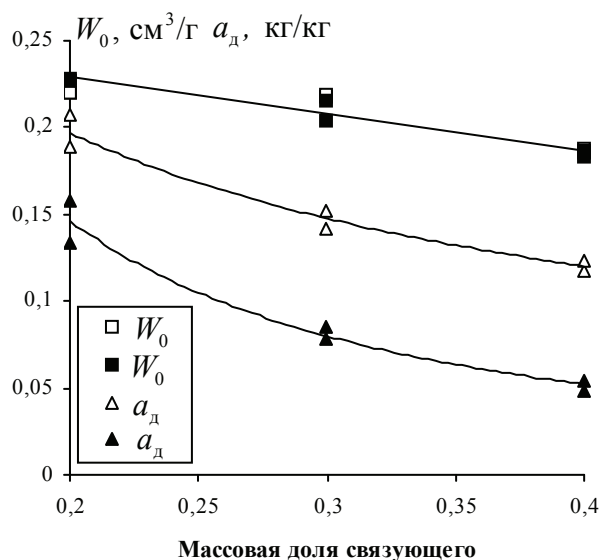


Рис. 6 Зависимость предельного адсорбционного объема W_0 и динамической емкости по парам воды образцов ГЦС от массовой доли и типа используемого глинистого связующего (□, Δ – куганакская глина; ■, ▲ – таганская глина)

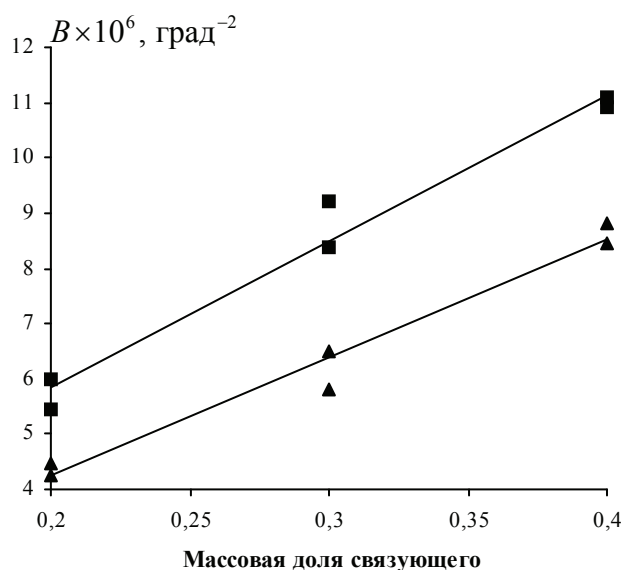


Рис. 7 Зависимость константы B уравнения ДР образцов ГЦС от массовой доли и типа используемого глинистого связующего (▲ – куганакская глина; ■ – таганская глина)

Изотермы адсорбции–десорбции паров воды изученными образцами определяли эксикаторным методом при 20 °С. Анализ полученных изотерм и величин W_0 и B уравнения ДР показывает, что для всех изученных образцов независимо от типа используемого глинистого связующего характерно уменьшение W_0 и увеличение B с ростом процентного содержания связующего в ГЦС. При этом введение связующего значительно влияет на характер протекания процесса термической дезактивации цеолита. Так удельная кристалличность гранулированных цеолитов, определенная из результатов рентгеноструктурного анализа, оказалась несколько выше расчетных величин полученных из уравнения (4). Вероятным механизмом, обуславливающим изменение кинетических закономерностей протекания процессов сопровождающих термическую дезактивацию цеолита, является формирование защитного слоя глинистого связующего на внешней поверхности кристаллов цеолита.

Исходя из вышесказанного, уравнения (4) – (6) можно записать в виде:

$$\frac{dc}{d\tau} = - \left(\frac{S_0 c^*}{S_0 c^* + S} \right) A_0 c_{\text{Na}_2\text{O}}^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \quad (17)$$

$$\frac{dE}{d\tau} = - \left(\frac{S_0 c^*}{S_0 c^* + S} \right) A_1 c_{\text{Na}_2\text{O}}^{n_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right); \quad (18)$$

$$\frac{dS}{d\tau} = \left(\frac{S_0 c^*}{S_0 c^* + S} \right) A_2 c_{\text{Na}_2\text{O}}^{n_2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad (19)$$

где S – удельная поверхность глинистого связующего в ГЦС, в соответствии с [12] $S = (1 - c)S_{\text{БЭТ}}$; c – массовая доля цеолита в ГЦС.

Более глубокий анализ полученных зависимостей позволил установить, что природа используемого глинистого связующего не оказывает влияние на величину W_0 , тогда как тип используемого глинистого связующего значительно влияет на величину константы B . Учитывая непосредственную связь константы B уравнения ДР с E_0 [8], можно утверждать, что использование в качестве связующего глины приводит к частичной блокировке внешней поверхности кристаллов цеолитов и тем самым снижению величины E_0 . Действительно, как известно [13], для цеолитов характерна довольно высокая плотность специфических адсорбционных центров (координационно ненасыщенных атомов алюминия, гидроксильных групп и обменных катионов) на внешней поверхности кристаллов, что обуславливает высокие адсорбционные свойства цеолита и значительные величины E_0 . При использовании в качестве связующих глины на части внешней поверхности кристаллов цеолита формируется слой алюмосиликата [14] со значительно более низким адсорбционным потенциалом, что приводит к суммарному снижению адсорбционных свойств, характерному для ГЦС. В этой связи логично предположить, что снижение адсорбционных свойств ГЦС будет пропорционально площади экранирования внешней поверхности исходного кристаллита. Данное предположение подтверждается линейной зависимостью B от S (рис. 8). С учетом последнего однозначная взаимосвязь между константой B уравнения ДР и S может быть описана уравнением

$$B_i = B_T + (0,2194S - 3,5305)10^{-6}. \quad (20)$$

Влияние природы глинистого связующего на кинетические свойства ГЦС было проверено определением кинетики адсорбции паров воды на кинетической установке [6]. Анализ зависимостей $D_e = f(a)$ показывает, что увеличение содержания глинистого связующего в ГЦС ведет к снижению эффективного коэффициента диффузии. При этом использование в качестве связующего таганской

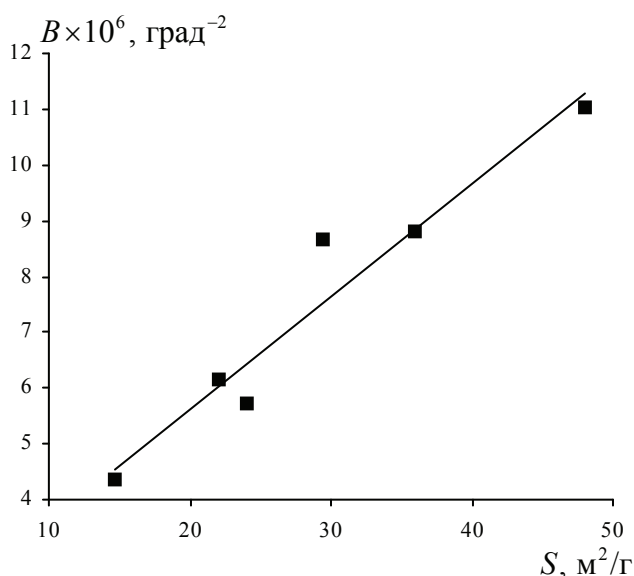


Рис. 8 Зависимость параметра B уравнения ДР от величины эффективной удельной поверхности глинистого связующего в ГЦС

глины приводит к бóльшим диффузионным сопротивлениям, чем использование в качестве связующего куганакской глины. Действительно, как было показано выше, эффективный коэффициент диффузии обратно пропорционален величине параметра B в уравнении ДР. При этом величина B связана с эффективной удельной поверхностью используемого глинистого связующего, а также массовой долей связующего в ГЦС.

Для описания функции $D_e = f(a)$ в случае ГЦС принимали ранее описанную схему протекания процесса. В данном случае суммарная проводимость для рассматриваемой системы с учетом формирования системы мезопор удовлетворительно описывается выражением

$$D_e = D_1 / (1 - \varepsilon_{\text{мез}} - \varepsilon_{\text{мак}} + \gamma' \varepsilon_{\text{мез}}), \quad (21)$$

где D_1 – коэффициент диффузии в первичной пористости (микропорах); $\gamma' = D_1 / D_2$; D_2 – коэффициент диффузии в мезопорах; $\varepsilon_{\text{мез}}$ – удельный объем мезопор; $\varepsilon_{\text{мак}}$ – удельный объем макропор.

Таким образом, комплекс проведенных исследований адсорбционных свойств ГЦС, гранулированных с глинами Таганского и Куганакского месторождений, показывает, что определяющим свойством используемого глинистого связующего, оказывающим существенное влияние на адсорбционные свойства ГЦС, является эффективная удельная поверхность глины.

С целью исследования влияния природы глинистого связующего на механические свойства ГЦС для полученных образцов определялась механическая прочность на раздавливание. Методика подготовки и проведения эксперимента применялась стандартная [15], измерения проводились на аппарате ИПГ-1. Приложение разрушающих нагрузок для образцов ГЦС в виде таблеток осуществлялось по торцевой поверхности, для образцов в форме сфер – в точке. Результаты определения механической прочности на раздавливание представлены на рис. 9.

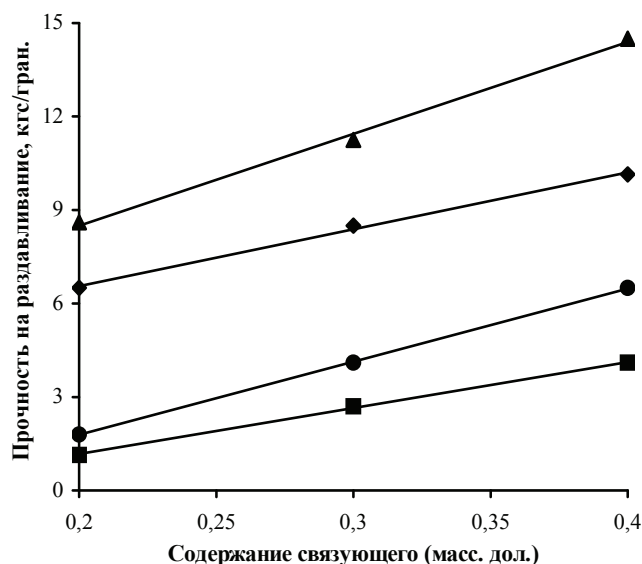


Рис. 9 Влияние природы глинистого связующего и массового содержания в ГЦС на механическую прочность на раздавливание:
 ◆ – ГЦС с куганакской глиной (таблетка); ■ – ГЦС с куганакской глиной (сфера);
 ▲ – ГЦС с таганской глиной (таблетка); ● – ГЦС с таганской глиной (сфера)

Анализ полученных зависимостей показывает, что с ростом процентного содержания независимо от типа используемого глинистого связующего происходит увеличение механической прочности на раздавливание. Данная зависимость носит линейный характер.

Для объяснения полученных зависимостей нами были приняты следующие модельные представления. Полагая, что пористое тело (ГЦС) состоит из плотных шаров разного диаметра, спаянных между собой в местах контакта, число частиц dz , радиус которых находится в пределах $r - dr < r < r + dr$, можно представить в виде функции от радиуса: $dz = z_1 \varphi(\rho) d\rho$, где z_1 – число всех частиц в единице объема материала; $\rho = r_i / r_{\max}$ – относительный радиус частиц; $\varphi(\rho)$ – функция распределения частиц по размерам; r_{\max} – максимальный радиус частицы.

Обозначив через $\Psi_i = \int_0^1 \rho^i \varphi(\rho) d\rho$, получим для среднего радиуса частицы

\bar{r} , суммарной поверхности S^* и суммарного объема частиц V :

$$\bar{r} = \frac{1}{z_1} \int_0^{r_{\max}} r dz = r_{\max} \Psi_1, \quad (22)$$

$$S^* = \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 dz = 4\pi r_{\max}^2 z_1 \Psi_2, \quad (23)$$

$$V = \int_0^{r_{\max}} 4\frac{\pi}{3} r^3 dz = 4\frac{\pi}{3} r_{\max}^3 z_1 \Psi_3. \quad (24)$$

Рассмотрение геометрической модели пористого тела, очевидно, показывает, что поверхность разрушения должна проходить через самое слабое место рассматриваемой системы, т.е. через контакты. При этом число контактов в плоскости разрушения должно быть минимальным. В общем случае эта поверхность, будет иметь сложную конфигурацию, но чем ближе она по своей форме приближается к идеальной плоскости, тем меньше ее площадь и тем меньше контактов. Таким образом, сопротивляемость системы разрушению будет минимальной в случае, когда поверхность разрушения – идеальная плоскость.

Расчет предела прочности для рассматриваемой системы сводится к решению двух задач: установлению вероятного числа контактов в плоскости разрушения и к определению прочности отдельных контактов.

Решение первой задачи аналогично решению, приведенному в [16], где получена следующая зависимость для общего числа контактов N в плоскости разрушения

$$N = \frac{S^{*2}}{2\pi} \left[1 + \frac{11}{3} \frac{\Psi_1 \Psi_3}{\Psi_2^2} \right]. \quad (25)$$

Для получения площади разрыва необходимо воспользоваться допущением о том, что средний радиус контактной площадки пропорционален среднему радиусу частицы

$$\bar{P} = \mu \bar{r}, \quad (26)$$

где μ – коэффициент пропорциональности из уравнения (2). Отсюда средняя площадь единичного контакта

$$\Delta F = \mu^2 \pi \bar{r}^{-2}. \quad (27)$$

В этом случае площадь разрыва рассчитывается как

$$F = \frac{\mu^2 \bar{r}^{-2} S^{*2}}{2} \left[1 + \frac{11}{3} \frac{\Psi_1 \Psi_3}{\Psi_2^2} \right]. \quad (28)$$

При решении второй задачи предположим, что прочность отдельных контактов определяется, например, выражением типа формулы Александра [16]

$$R' = 2\sigma / \varepsilon_k \bar{r}, \quad (29)$$

где σ – поверхностная энергия твердой фазы в воздухе; ε_k – удельная критическая деформация. Тогда с учетом уравнений (28) и (29) находим предел прочности

$$P = FR' = \frac{\mu^2 S^{*2} \sigma \bar{r}}{\varepsilon_k} \left[1 + \frac{11}{3} \frac{\Psi_1 \Psi_3}{\Psi_2^2} \right]. \quad (30)$$

Таким образом, уравнение (30) отражает тот факт, что прочность пористых тел зависит как от молекулярных свойств твердой фазы, так и от структурных факторов пористого тела.

Для практического использования данной формулы для прогнозирования прочностных свойств ГЦС можно внести ряд упрощений. Так, рассматривая систему как совокупность частиц монодисперсного состава, имеем $\Psi_1 = \Psi_2 = \Psi_3 = 1$, а радиус частиц может быть найден из простого соотношения $\bar{r} = 3V / S^*$, где значение $V = 1 - (\varepsilon_{\text{мез}} + \varepsilon_{\text{мак}})$, а $S^* = (1 - c)S_{\text{БЭГ}} + S_0 c$.

Значение комплекса σ / ε_k может быть получено из решения обратной задачи и для нашего случая составляет $1,6 \cdot 10^{11}$ кг/м³. Анализ результатов расчета и экспериментальных данных показывает, что предложенная методика расчета обеспечивает удовлетворительное совпадение результатов, при этом погрешность не превышает 15 % (табл. 3).

Таблица 3

Удельная поверхность вторичных пор, средний радиус частиц и прочность на раздавливание образцов ГЦС

Наименование образца	S , м ² /г	\bar{r} , 10 ⁻⁶ м	$P_{\text{расч}}$, кгс/гран	$P_{\text{опт}}$, кгс/гран
NaA- 40-Куг (таблетка)	37,9	0,050	9,7	10,2
NaA- 30-Куг (таблетка)	31,1	0,058	7,5	8,5
NaA- 20-Куг (таблетка)	25,1	0,068	5,8	6,5
NaA- 40-Таг (таблетка)	64,3	0,025	14,9	14,5
NaA- 30-Таг (таблетка)	50,3	0,034	12,1	11,3
NaA- 20-Таг (таблетка)	36,9	0,055	9,7	8,6

Таким образом, уравнение (30) указывает на явную связь прочности ГЦС с эффективной удельной поверхностью используемого глинистого связующего. Отсюда вытекает, что использование глинистых связующих со значительной удельной поверхностью (главным образом глин группы монтмориллонита) приводит к получению гранулированного продукта с высокими прочностными свойствами, что подтверждается экспериментальными (см. рис. 9, табл. 3) и литературными данными [17].

Заключение

Проведенный комплекс экспериментальных исследований убедительно доказывает, что основным параметром используемых глинистых связующих, определяющим закономерности формирования адсорбционных и механических свойств ГЦС, является их эффективная удельная поверхность.

Результаты проведенных экспериментальных исследований, а также вышеприведенные модели и методы расчета характеристик ГЦС позволяют говорить о возможности создания единого инженерного комплекса расчета и прогнозирования эксплуатационных свойств вновь разрабатываемых сорбентов.

Список литературы

1. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
2. Круглицкий Н.Н. Физико-химическая механика дисперсных минералов / Н.Н. Круглицкий. – Киев: Наукова Думка, 1974. – 248 с.
3. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики / С.П. Ничипоренко. – Киев: Наукова Думка, 1968. – 76 с.
4. Хвощев С.С. Применение цеолитов и цеолитоподобных материалов / С.С. Хвощев; ИФХ РАН // Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции: Сб. материалов 9 Международ. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии, посвящ. 100-летию со дня рождения М.М. Дубинина. – М., 2001. – С. 29.
5. Плаченев Т.Г. Временные технические условия на синтетические цеолиты типа А и X. ТУ-6-01-906-66 / Т.Г. Плаченев – Л., 1966. – 44 с.
6. Ермаков А.А. Кинетика и оптимизация процесса щелочной обработки гранулированных цеолитовых сорбентов. Дис. ... канд. тех. наук / А.А. Ермаков. – Тамбов: ТГТУ, 2003. – 240 с.
7. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта. – М.: Химия, 1980. – 248 с.
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
9. Кабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж. Кабо. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 512 с.
10. Вензель Б.И. Об изменении параметров пористой структуры макропористых стекол в результате послойного растворения стенок и пор / Б.И. Вензель, С.П. Жданов, Е.В. Коромальди // ЖПХ. № 6. – 1975. – С. 1053 – 1057.
11. Хейфец Л.И. Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец, А.В. Нермарк. – М.: Химия, 1982. – 320 с.

12. Сарахов А.И. Удельная поверхность вторичных пор синтетических цеолитов / А.И. Сарахов, М.М. Дубинин, Ю.Ф. Березкина // Цеолиты, их синтез, свойства и применение. – М.: Наука, 1965. – С. 117 – 121.

13. Исириян А.А. Возможность калориметрического метода исследования адсорбционных систем / А.А. Исириян // Исследование адсорбционных систем и адсорбентов. – Ташкент: Фан, 1979. – С. 75 – 83.

14. Лукьянович В.М. Электронно-микроскопическое исследование синтетических цеолитов методом реплик / В.М. Лукьянович, Э.И. Евко, В.В. Чураков // Цеолиты их синтез, свойства и применение. – М.: Наука, 1965. – С. 121 – 128.

15. Шукин Е.Д. Механические испытания катализаторов и сорбентов / Е.Д. Шукин, А.И. Бессонов, С.А. Поранский. – М.: Наука, 1971. – 56 с.

16. Полак А.Ф. К теории пористых тел / А.Ф. Полак, В.В. Бабков // Физико-химическая механика дисперсных систем. – М.: Наука, 1966. – С. 3 – 16.

17. Слепнева А.Т. Изучение процесса формования и свойств синтетических цеолитов с глинистыми связующими: Дис. ... канд. хим. наук / А.Т. Слепнева. – Горький, 1969. – 220 с.

On the Development of Calculation Method and Forecasting of Maintenance Characteristics of Designed Granular Zeolite Sorbents

S.I. Dvoretzky¹, A.A. Yermakov², A.S. Gurova²

*Department of Technological Equipment and Food Technology, TSTU (1);
Tambov NIHI Research Institute (2)*

Key words and phrases: argillaceous minerals; effective diffusion coefficient; granular zeolite sorbent; mechanical resistance to crushing; sorption structural and physical chemical properties.

Abstract: The paper discusses basic regularities of forming maintenance characteristics of granular zeolite sorbents (**GZS**) dependent on physical chemical, structural mechanical and sorption structural properties of argillaceous cohesive substances used in obtaining zeolite sorbents. Mechanisms of diffusion and formation of CZS resistance characteristics as well as semi-empirical expressions for calculating effective diffusion coefficients of adsorbate vapors and sorbent resistance are considered. Quantitative evaluations of used in drying GZS have been obtained. It has been established that the mineral nature and efficient unit surface are the main features of argillaceous cohesive substances that influence the formation of GZS maintenance characteristics. In addition, a number of specific factors having significant influence over GZS maintenance properties are mentioned and discussed.

Zur Erarbeitung der Methodik der Rechnung und der Prognostizierung der Betriebscharakteristiken von entwerfenden granulierten Zeolithsorbenten

Zusammenfassung: Es werden die Hauptgesetzmäßigkeiten der Formierung der Betriebscharakteristiken von granulierten Zeolithsorbenten (**GZS**) je nach den physikalisch-chemischen, strukturmechanischen und sorptionsstrukturellen Eigenschaften der

Lehmverbindungsstoffe besprochen. Es werden die Mechanismen der Diffusion und der Formierung der Haltbarkeitscharakteristiken von GZS, die halbempirischen Formeln für die Rechnung des wirksamen Koeffizienten der Diffusion der Adsorbantdämpfe und der Sorbenthaltbarkeit besprochen. Es sind die quantitativen bei der Trocknung erhaltenen Einschätzungen für GZS verwendet. Es ist festgestellt, daß die Haupteigenschaften der Lehmverbindungsstoffe ihre mineralische Natur und die wirksame spezifische Oberfläche sind. Es wird auch die Reihe der spezifischen auf die Betriebsqualitäten der GZS einwirkenden Faktoren besprochen.

Sur l'élaboration de la méthode du calcul et de la prévision des caractéristiques d'exploitation des sorbants zéolithes granulés

Résumé: Sont discutés les régularités essentielles de la formation des caractéristiques d'exploitation des sorbants zéolithes granulés (SZG) compte tenu des propriétés physiques et chimiques, ainsi que concernant la structure mécanique et celle de sorption des liants argileux qui sont appliqués au cours de leur formation. A partir des positions microscopiques sont discutés les mécanismes de la diffusion et de la formation des caractéristiques de stabilité des SZG appliquées lors du séchage. Est établi que les propriétés essentielles des liants argileux qui influencent sur les propriétés d'exploitation des SZG sont leur nature minéralogique et la superficie spécifique efficace. Sont aussi notés et discutés les facteurs spécifiques qui influencent sur les propriétés d'exploitation des SZG.
