

## О ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ ГИБРИДНЫХ СОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОСУШКИ ВОЗДУХА

Е. Е. Ломовцева<sup>1</sup>, М. А. Ульянова<sup>1</sup>, Н. Ц. Гатапова<sup>2</sup>

*ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (1); кафедра «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (2);  
modest-77@mail.ru*

**Ключевые слова и фразы:** адсорбция – десорбция; изотерма; кремнезоль; мелкопористый силикагель; поливиниловый спирт; связующее; средний размер пор; удельная поверхность; фторопласт.

**Аннотация:** Исследованы сорбционные характеристики и внутренняя структура гибридных сорбирующих материалов, представляющих собой гранулы, полученные путем тонкого измельчения мелкопористого силикагеля с последующим формованием его с двумя композициями связующих – поливиниловый спирт и кремнезоль, поливиниловый спирт и фторопласт. Исследованиями выявлен механизм протекания процесса сорбционной осушки воздуха гибридными материалами; показано, что наряду с адсорбцией в микропорах силикагеля происходит капиллярная конденсация паров воды в порах сорбента и связующих переходных размеров. На основании экспериментальных данных проведен теоретический анализ внутренней структуры гибридных сорбирующих материалов, который свидетельствует о сохранении удельной поверхности, удельного объема пор и их среднего размера силикагелевого сорбента после формования с гибридными связующими.

---

Одним из наиболее распространенных в промышленной практике минеральных сорбентов является силикагель, который обладает хорошо развитой пористостью. Основное назначение силикагелей – осушка газовых и жидких сред.

Равновесная активность силикагелей по парам воды зависит от их внутренней структуры. В статических условиях при относительном влагосодержании среды до 55 – 60 % максимальной адсорбционной способностью по парам воды обладает мелкопористый силикагель, причем преимущество его перед средне- и крупнопористыми силикагелями тем больше, чем ниже влагосодержание осушаемой среды.

По времени насыщения влагой силикагели располагаются в следующем порядке: мелко-, средне- и крупнопористый. Длительность полного насыщения у силикагелей составляет 40, 50 и 75 ч соответственно, отработка адсорбционной емкости на 50 % достигается за 8, 10 и 22 ч. И в условиях глубокой (до точки росы –40 °С), и в условиях грубой (до точки росы 0 °С) осушки мелкопористый силикагель имеет значительные преимущества перед остальными типами. Эта закономерность не изменяется при осушке воздуха с любым влагосодержанием [1].

Основным недостатком силикагеля является его разрушение под действием капельной влаги. Для исключения названного недостатка используется метод формования тонкодисперсных частиц (**ФТЧ**), основанный на формировании гранул

сорбента из предварительно тонкоизмельченных частиц с применением различного рода связующих [2 – 4].

Используемые в настоящее время связующие зачастую инертны, способствуют блокировке первичной пористости сорбента, что снижает сорбционно-кинетические характеристики конечных продуктов. Проведенные ранее исследования по изучению гибридных связующих двух различных составов позволили выбрать две композиции: первая состоит из поливинилового спирта (ПВС) и кремнезоля (ПВС-К), вторая – из ПВС и фторопласта (ПВС-Ф). Одним из главных преимуществ данного типа связующих является обладание собственной адсорбционной емкостью [5, 6].

Внутренняя структура большинства промышленных адсорбентов включает поры различного размера. При этом решающее влияние на адсорбционную способность и скорость поглощения оказывает содержание мелких пор в единице объема или массы адсорбента. Силикагели в основном относятся к переходнопористому классу адсорбентов. Средний радиус пор различных марок мелкопористого силикагеля составляет от 0,8 до 2 нм [1].

Цель исследования – изучение влияния применения гибридных связующих ПВС-К и ПВС-Ф на внутреннюю структуру гранулированных осушителей на основе мелкопористого силикагеля.

**Экспериментальная часть.** Задачи поставленного исследования – изучение структурных характеристик гибридных сорбирующих материалов (ГСМ) для осушки воздуха, полученных формованием тонкоизмельченных частиц мелкопористого силикагеля с гибридными связующими ПВС-К и ПВС-Ф.

Испытания проводили на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М». Результаты измерений использовали для расчета удельной поверхности, объема микропор поверхности мезопор, объема мезопор, внешней удельной поверхности и других текстурных характеристик исследуемых материалов, используя одноточечный метод БЭТ, многоточечный метод БЭТ,  $t$ -метод («методом сравнения со стандартом»).

Сорбционные характеристики всех исследуемых образцов изучали эксикаторным методом при температуре воздуха  $T = 293$  К и равновесных давлениях насыщенного водяного пара  $P/P_s$  от 0,07 до 0,97, поддерживаемых растворами серной кислоты определенной плотности.

Для теоретического исследования размеров пор исследуемых ГСМ использовали методику, включающую в себя [1, 7]:

– построение структурной кривой, представляющей собой зависимость объема пор ( $V$ , см<sup>3</sup>/г), заполненных при данных величинах относительных давлений  $P/P_s$ , от их диаметров ( $d$ , м);

– построение дифференциальной кривой распределения пор по размерам в координатах  $\Delta V / \Delta d$  от  $d_{ср}$ .

Осушители на основе мелкопористого силикагеля относятся к так называемым переходным сорбентам, которые наряду с микропорами обладают порами переходного размера. Адсорбция в таких порах происходит по механизму капиллярной конденсации, которая происходит вследствие понижения давления пара над вогнутым под действием сил поверхностного натяжения мениска жидкости в капиллярах. В данном случае под капиллярами подразумеваются так называемые переходные поры.

Величину относительного давления адсорбата над вогнутым мениском сферической формы описывает уравнение Кельвина [1]

$$\ln(P/P_s) = -\frac{2\sigma v}{rRT}, \quad (1)$$

где  $r$  – радиус мениска жидкости, м;  $\sigma$  – поверхностное натяжение адсорбата, н/м;  $\nu$  – мольный объем адсорбата, см<sup>3</sup>/моль.

Определение размеров пор проводили по экспериментально полученным изотермам ГСМ со связующими ПВС-К и ПВС-Ф (рис. 1). Для изотерм сорбентов, обладающих переходным размером пор, каким и являются исследуемые материалы, характерно наличие петли гистерезиса: при данном относительном давлении точки изотерм, полученных при понижении давления (десорбции), лежат выше точек, полученных при повышении давления (адсорбции). Явление гистерезиса обязано тому факту, что форма мениска при заполнении и опорожнении пор различна. Для силикагелевых сорбентов при адсорбции паров воды мениски имеют седловидную формы, а при десорбции преобладают мениски сферической формы [1]. Следовательно, для минимизации погрешности расчета радиуса пор необходимо пользоваться десорбционными ветвями кривых изотерм.

Объем жидкого адсорбата  $V$ , см<sup>3</sup>/г, соответствующего значениям сорбционной емкости  $a$ , ммоль/г (см. рис. 1) для каждой точки найден по формуле

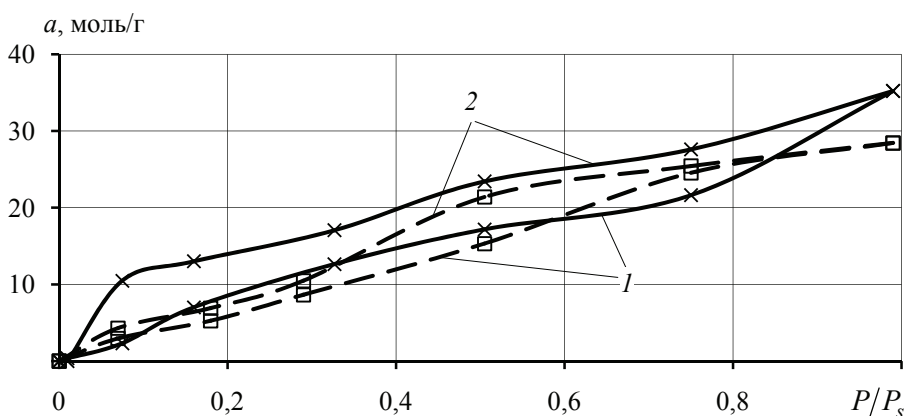
$$V = a\nu. \quad (2)$$

По интегральной кривой  $V = f(d)$  (рис. 2) уже можно судить на какие размеры пор приходится основная часть объема пор. В случае исследуемых материалов основная часть объема пор приходится на начало координат ( $< 50 \cdot 10^{-8}$  м), что соответствует общепринятым представлениям о средних размерах пор мелкопористого силикагеля [1].

По полученным данным методом графического дифференцирования была построена кривая распределения объема пор по размерам (рис. 3). Из графика видно, что диаметр пор, соответствующий максимуму для силикагелевых сорбентов с гибридным связующим ПВС-К –  $5 \cdot 10^{-8}$  м, со связующим ПВС-Ф –  $20 \cdot 10^{-8}$  м.

Проведенный расчет подтвержден данными, полученными на анализаторе удельной поверхности «Сорботометре-М», представленными в таблице. Для сравнения в таблице представлены справочные данные по характеристике пористой структуры мелкопористого силикагеля [1].

Данные в таблице представлены в виде интервалов значений показателей пористой структуры, так как для эксперимента использовался наработанный ресурс образцов ГСМ в количестве 10 шт. каждый.



**Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды ГСМ:**  
 1 – адсорбционная ветвь; 2 – десорбционная ветвь;  
 □ – ПВС-К; × – ПВС-Ф

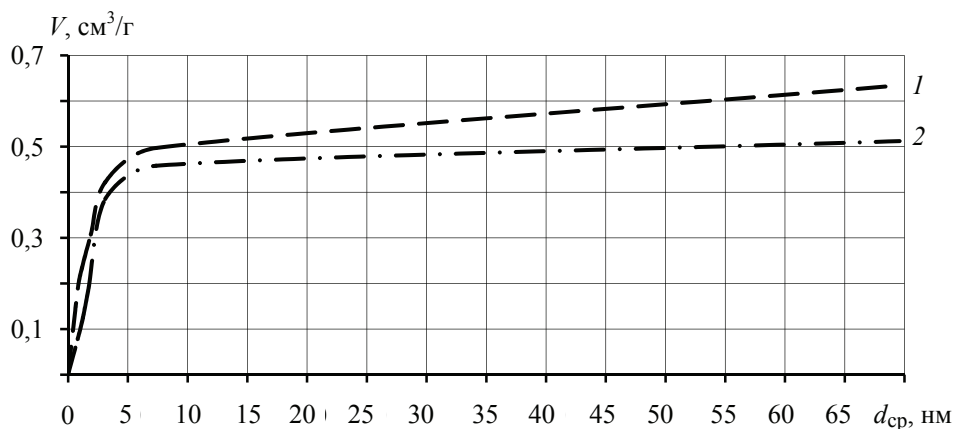


Рис. 2. Интегральная кривая  $V = f(d)$ :  
1 – ПВС-К; 2 – ПВС-Ф

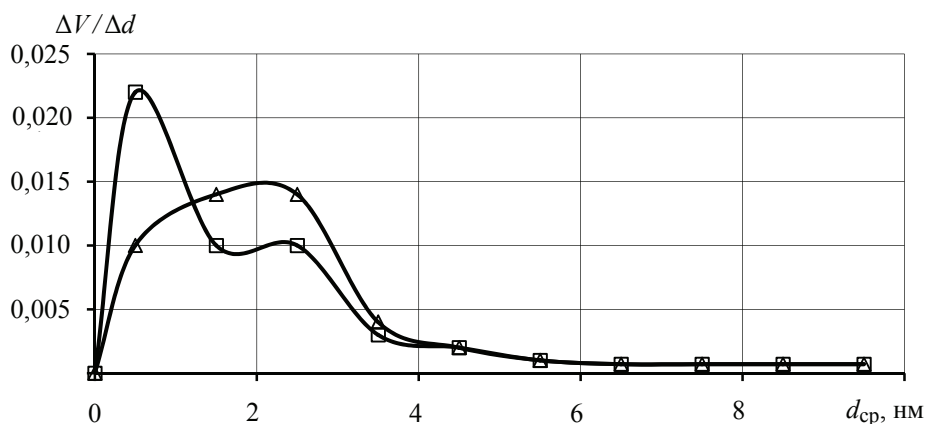


Рис. 3. Кривая распределения пор по значениям эффективных диаметров:  
—□— – ПВС-К; —△— – ПВС-Ф

### Характеристики пористой структуры

Наименование образца	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
Силикагелевый сорбент со связующим ПВС-К	466...664	0,22...0,23	1,4...1,9
Силикагелевый сорбент со связующим ПВС-Ф	431...537	0,19...0,25	1,8...1,9
Мелкопористый силикагель	400...750	0,25...0,60	0,8...2,0

**Выводы.** Проведенные экспериментальные исследования сорбционных характеристик свидетельствуют, что использование для формирования тонкоизмельченного мелкопористого силикагеля гибридных связующих, состоящих из ПВС и кремнезоль, ПВС и фторопласта, сохраняет переходнопористый класс полученного конечного продукта, а также позволяют судить о механизме протекания про-

цесса сорбционной осушки воздуха – наряду с адсорбцией в микропорах силикагеля происходит капиллярная конденсация паров воды в порах сорбента и связующих переходных размеров.

Проведенные теоретические исследования и экспериментальные измерения на специализированном оборудовании – анализаторе удельной поверхности «Сорботметр-М», свидетельствуют о сохранении структурных характеристик силикагелевого сорбента после формования с помощью исследуемых гибридных связующих, что позволяет максимально использовать его сорбционную способность.

#### *Список литературы*

1. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники : монография / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1976. – 512 с.
2. Белоцерковский, Г. М. Получение минеральных адсорбентов формованием их тонкодисперсных частиц с помощью связующих и изучение пористой структуры и свойств гранул / Г. М. Белоцерковский // Адсорбенты, их получение, свойства и применение : тр. III Всесоюз. совещ. по адсорбентам / под ред. М. М. Дубинина, Т. Г. Плачнова. – Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1971. – С. 16 – 21.
3. Получение композиционных сорбционно-активных материалов / Г. М. Белоцерковский, Г. К. Ивахнюк, Н. Ф. Федоров, О. Э. Бабкин // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 2. – С. 283 – 287.
4. Ульянова, М. А. Водостойкие силикагели и области их применения / М. А. Ульянова, А. С. Гурова, В. Е. Шредер // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2006. – Т. 12, № 1А. – С. 83 – 91.
5. Блокный сорбент-поглотитель водяных паров для осушки хладонов в контуре холодильных машин / М. А. Ульянова [и др.] // Вестн. междунар. акад. холода. – 2011. – № 4. – С. 54 – 57.
6. Новые связующие для сорбентов / Е. Е. Ломовцева [и др.] // Стратегия развития научно-производственного комплекса Российской Федерации в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности : материалы Российской научной конференции, г. Тамбов, 14 окт. 2009 г. / Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина. – Тамбов, 2009. – С. 126–127.
7. Колпакова, Н. А. Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования : учеб. пособие / Н. А. Колпакова, Т. С. Минакова. – Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2001. – Ч. 1. – 201 с.

---

### **On Porous Structure of Sorbing Hybrid Materials for Air Drying**

**E. E. Lomovtseva<sup>1</sup>, M. A. Ulyanova<sup>1</sup>, N. Ts. Gatapova<sup>2</sup>**

*JSC “Corporation “Roskhimzashchita” (1); Department “Processes, Equipment and Technosphere Safety”, TSTU (2);  
modest-77@mail.ru*

**Key words and phrases:** adsorption – desorption; average pore size; binder; fine-porous silica gel; fluoroplastic; isotherm; polyvinyl alcohol; silica sol; specific surface area.

**Abstract:** The authors studied absorption characteristics and the internal structure of hybrid sorbing material constituting the granules obtained by pulverizing finely porous silica gel, followed by forming it with two binder compositions – silica sol and polyvinyl alcohol, polyvinyl alcohol and fluoroplastic. Studies have revealed the mechanism of the process of sorption drying of air by hybrid materials; it was shown that, together with the silica adsorption in the micropores, capillary condensation occurs in the pores of water vapor adsorbent and transient size binders. On the basis of experimental data, the authors conducted theoretical analysis of the internal structure of hybrid sorbent materials, which showed the preservation of the specific surface area, specific pore volume and average pore size of a silica gel sorbent after forming hybrid binders.

#### References

1. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki* (Fundamentals of adsorption technology), Moscow: Khimiya, 1976, 512 p.
2. Belotserkovskii G.M., in Dubinin M.M., Plachenov T.G. (Eds.) *Adsorbenty, ikh poluchenie, svoystva i primeneniye* (Adsorbents, their preparation, properties and applications), Proceedings of the 3th Union meeting on adsorbents, Leningrad: Nauka. Leningradskoe otделение, 1971, pp. 16-21.
3. Belotserkovskii G.M., Ivakhnyuk G.K., Fedorov N.F., Babkin O.E. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1993, vol. 66, no. 2, pp. 283-287.
4. Ul'yanova M.A., Gurova A.S., Shreder V.E. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2006, vol. 12, no. 1A, pp. 83-91.
5. Ul'yanova M.A., Andreev V.P., Lomovtseva E.E., Bobkov V.S. *Vestnik of International Academy of Refrigeration*, 2011, no. 4, pp. 54-57.
6. Lomovtseva E.E., Ul'yanova M.A., Andreev V.P., Polikarpov V.M., Bystritskii V.S. *Strategiya razvitiya nauchno-proizvodstvennogo kompleksa Rossiiskoi federatsii v oblasti razrabotki i proizvodstva sistem zhizneobespecheniya i zashchity cheloveka v usloviyakh khimicheskoi i biologicheskoi opasnosti* (The development strategy of scientific-industrial complex of the Russian Federation in the field of development and production of life-support systems and the protection of human rights in terms of chemical and biological hazards), Proceedings of Russian Scientific Conference, 14 October 2009, Tambov, pp. 126-127.
7. Kolpakova N.A., Minakova T.S. *Termodinamika i kinetika sorbtsionnogo kontsentrirovaniya* (Thermodynamics and kinetics of sorption concentration), Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2001, part 1, 201 p.

---

## Über die poröse Struktur der hybridsorbierenden Materialien für das Lufttrocknen

**Zusammenfassung:** Es sind die Sorptionscharakteristiken und die innere Struktur der hybridsorbierenden Materialien, die die Granula darstellen, die mittels der feinen Zerkleinerung des feinkörnigen Silikagels mit seiner nachfolgenden Formung mit zwei Kompositionen der Bindestoffe – der Polyvinylspiritus und das Kieselgel, der Polyvinylspiritus und der Fluoroplast untersucht. Von den Forschungen ist der Mechanismus des Durchfließens des Prozesses des Sorptionstrocknens der Luft von den Hybridmaterialien gezeigt; es ist vorgeführt, dass neben der Adsorption in den Mikrohohlräume des Silikagels die Kapillarkondensation der Dämpfe des Wassers in den Poren des Sorbens und der verbindenden instationären Größe geschieht. Aufgrund der experimentalen Daten ist die theoretische Analyse der inneren Struktur der

hybridsorbierenden Materialien durchgeführt, die von der Erhaltung der spezifischen Oberfläche, des spezifischen Umfanges der Poren und der mittleren Größe der Poren des Silikagelsorbens nach der Formung mit den Hybridverbindenden zeugt.

---

### **Sur la structure poreuse des matériaux hybrides sorbants pour le séchage de l'air**

**Résumé:** Sont étudiées les caractéristiques sorbantes et la structure intérieure des matériaux hybrides sorbants présentant les granules reçus par le bocardage fin du silicagel poreux avec sa formation ultérieure avec deux compositions de liason – alcool polyvinylique et silica sol, alcool polyvinylique et résine fluorocarbonée. Est analysé le mécanisme de l'écoulement du processus du séchage de l'air par les matériaux hybrides. A la base des données expérimentales est effectuée une analyse théorique de la structure intérieure des matériaux hybrides sorbants qui montre la conservation de la surface spécifique, du volume spécifique des pores et de la dimension moyen des pores du sorbant de silicagel après sa formation avec des agrégatifs hybrides.

---

**Авторы:** *Ломовцева Елена Евгеньевна* – научный сотрудник; *Ульянова Марина Александровна* – кандидат технических наук, начальник лаборатории отдела химии и новых химических технологий, ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Дмитриев Вячеслав Михайлович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Безопасность жизнедеятельности и военная подготовка», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---