

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Э.И. Винокуров, И.В. Ленин, В.Г. Колобродов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина; E-mail: e.vinokurov@kipt.kharkov.ua; тел. +38(057)700-24-98*

Исследован предел прочности гранулированных цеолитов при дегидратации в зависимости от температуры, времени отжига, количества связующего вещества и длины исследуемых образцов при постоянном диаметре. Найдены оптимальные условия для восстановления необходимых при эксплуатации механических свойств цеолитов.

ВВЕДЕНИЕ

Физико-механические свойства адсорбентов, такие как удельная поверхность, пористость, прочность, параметры распространения трещин в значительной мере определяют успешную эксплуатацию адсорбционных материалов в различных областях современной техники.

Известно, что пленки адсорбируемых веществ на поверхности твердых тел изменяют их механические свойства. Этот эффект особенно проявляется на материалах с большой скрытой пористостью и относительно слабыми связями между структурными элементами – адсорбентах, катализаторах и др. [1]. При нагреве природных цеолитов дегидратация вызывает определенное изменение структуры и свойств [2, 3]. При гидратации формованных цеолитов уменьшается прочность при одноосном сжатии гранул, отношение пределов прочности в дегидратированном и гидратированном состояниях составляет для цеолитов NaA 1,5...2,5, для NaX 2...3 [4]. Такое значительное изменение прочности влияет на выбор режимов эксплуатации и условия хранения адсорбентов.

В настоящей работе исследовалась зависимость предела прочности гранулированных цеолитов от температуры и времени обжига, количества связующего вещества и длины исследуемых образцов при постоянном диаметре.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы изготавливались из цилиндрических гранул формованных из кристаллитов цеолита NaA размером 20...30 мкм с глуховской глиной (коалином). Объемное содержание глины изменялось от 10 до 25%, а макропористость от 22,5 до 12,5%. Для образцов отбирались цилиндрические гранулы диаметром $(4 \pm 0,1)$ мм без видимых дефектов, шлифовкой торцов обеспечивалась заданная длина образцов $(2...10) \pm 0,1$ мм и плоскопараллельность торцов.

Цеолиты это алюмосиликаты, содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочно-земельных

металлов. Они отличаются строго регулярной структурой пор, которые при обычных температурах заполнены молекулами воды. При нагреве эта вода выделяется. Процессы гидратации и дегидратации обратимы. Если из цеолита удалить воду, поры могут быть заполнены адсорбатом. Эти материалы типично микропористые адсорбенты – молекулярные сита, разделяющие вещества, различающиеся размерами и формой поглощаемых молекул. Цеолиты промышленного производства разделяются на группы А, X, У и Е [5].

Структура изучаемых цеолитов NaA состоит из больших и малых адсорбционных полостей. В состав элементарной ячейки входит одна большая и одна малая полости, которые имеют почти сферическую форму диаметрами 1,14 и 0,66 нм. Большая полость соединена с 6 большими соседними полостями окнами диаметром 0,42 нм и с 8 малыми полостями окнами диаметром 0,22 нм. В большой полости помещается 24 молекулы воды. Окна и малые поры цеолитов А настолько малы, что в них не проникают молекулы адсорбируемых веществ, кроме молекул воды и водорода [5].

Исследуемые образцы представляют собой кристаллиты цеолита NaA, соединенные между собой коалином таким образом, что образованная структура имела как мезо-, так и макропоры. Сами кристаллиты имеют микропористую структуру, описанную выше.

Для одинакового исходного состояния образцы регенерировались в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм рт.ст. при 350 °С в течение 2 ч, затем охлаждались и выдерживались на воздухе в течение 2 сут. Перед испытанием образцы нагревались на воздухе до заданной температуры, выдерживались 15...20 мин, после чего нагружались осевым сжатием со скоростью 0,25 мм/мин до разрушения. При испытании определялись предельные механические характеристики образцов. Испытание проводилось на 7-9 образцах каждого из указанных цеолитов, различающихся объемным содержанием связующего и макропористостью. Для анализа результатов вычислялись

средние значения предельных напряжений и деформаций.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В образцах, предел прочности немонотонно изменяется с температурой (рис. 1).

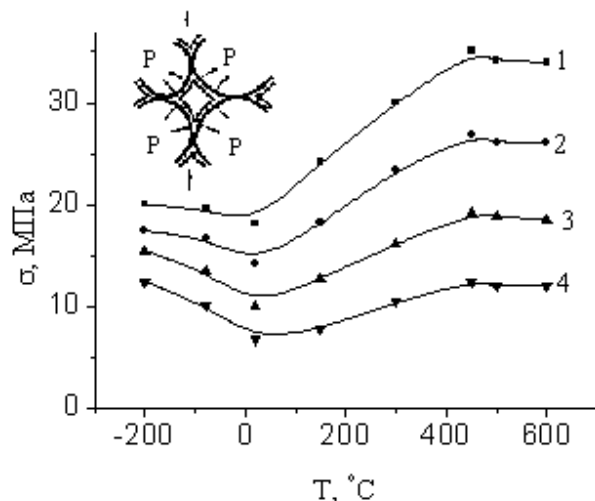


Рис. 1. Зависимость предела прочности гранул при сжатии σ от температуры отжига T :
1 – $\eta=25\%$; 2 – $\eta=20\%$; 3 – $\eta=15\%$; 4 – $\eta=10\%$

В интервале от 20 до 450 °C предел прочности гранул непрерывно возрастает, затем наступает насыщение. При охлаждении образцов в начальной стадии от 20 до -50 °C отмечается прирост предела прочности, дальнейшее более глубокое охлаждение до -196 °C практически мало влияет на прочность образцов. При заданной температуре прочность возрастает с продолжительностью нагрева, наиболее существенный прирост в начальной стадии нагрева 15...20 мин (рис. 2).

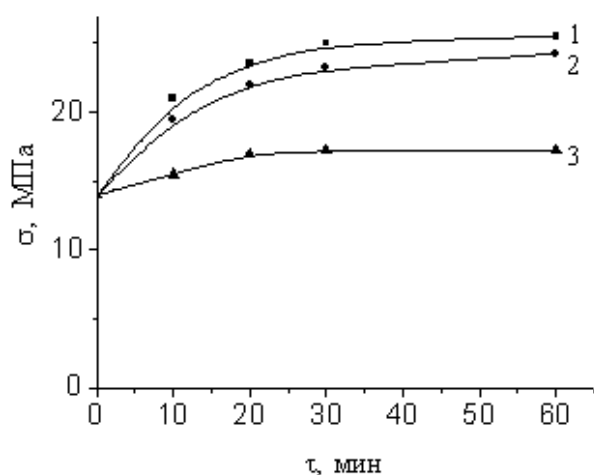


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии σ от продолжительности нагрева τ для гранул ($\eta=20\%$, $d=4$ мм, $l=6$ мм):
1 – $T=600$ °C; 2 – $T=450$ °C; 3 – $T=150$ °C

Деформация образцов до разрушения повышается с увеличением температуры, для испытанных цеолитов ее величина изменяется в пределах от 0,8 до 3,5% (рис. 3).

Анализируя зависимости (см. рис. 1-3), следует отметить, что прирост прочности и пластичности образцов возрастает с температурой и плотностью исходного состояния, определяемого количеством связующего вещества и плотностью упаковки частиц. Полученные результаты можно объяснить, рассмотрев процессы, происходящие в структуре гранул при нагреве и охлаждении.

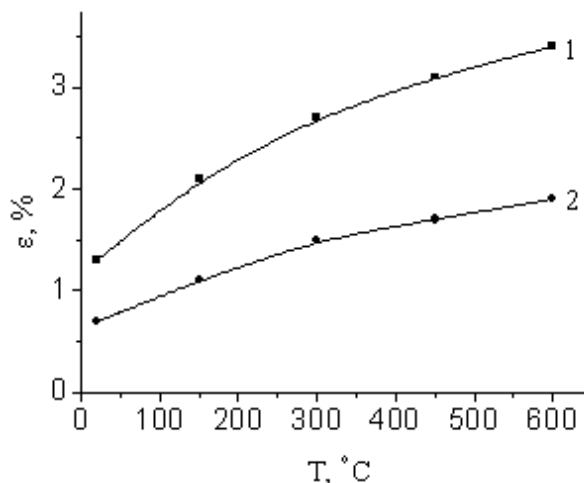


Рис. 3. Зависимость предельных деформаций гранул ϵ от температуры отжига T :
1 – $\eta=20\%$; 2 – $\eta=10\%$

Гранулы цеолитов имеют пористо-дисперсную структуру, состоящую из кристаллитов цеолита, покрытых несплошной оболочкой из связующего вещества (см. рис. 1). Прочность таких систем зависит от локальной прочности на сдвиг и отрыв связей между частицами, а также от их числа в единице объема [6]. Разрушение гранул при внешнем воздействии происходит путем развития и объединения структурных дефектов в магистральную трещину продольную при сжатии и поперечную при растяжении. При нагреве упрочняются связи между частицами, и становятся менее вероятными локальные разрушения. Упрочнение при нагреве в большей мере проявляется на образцах с большим содержанием связующего вещества и меньшей плотностью дефектов (см. рис. 1). Немонотонное изменение предела прочности с температурой обусловлено различными механизмами разрушения. При температурах выше 600 °C связи между частицами настолько упрочняются, что поверхность разрушения в основном проходит по кристаллам цеолитов, судя по оптическому исследованию фрактограмм. Количество образующегося льда при $T < 0$ занимает 5...10 % от общего объема образцов. Незначительный прирост прочности при понижении температуры от 0 до -50 °C связан с тем, что ледовая пленка, образующаяся на внешней поверхности гранул вносит дополнительный вклад в предел прочности исследуемых об-

разцов. Величина предела прочности уменьшается с пористостью системы; в процессе отепления в интервале от -50 до 20 °С наблюдается снижение прочности образцов. Таким образом, изготовление гранул с оптимальной пористостью способствует не только повышению прочности за счет улучшения структуры, но и уменьшает отрицательное влияние на прочность капиллярно-сконденсированной влаги, возникающей при хранении гранулированных адсорбентов.

Экспериментальные результаты измерения зависимости предела прочности от температуры в интервале $20...600$ °С, отмеченные точками на рис. 1, можно описать формулой [7]:

$$\sigma(\dot{O}) = \sigma_o - P_{\dot{e}} = \sigma_i - \frac{2\gamma(\dot{O})}{r(\eta)}, \quad (1)$$

где $\sigma(T)$ – предел прочности при заданной температуре; σ_o – предел прочности образца при температуре 600 °С; $P_{\dot{e}}$ – лапласовское давление в устье пор; $\gamma(T)$ – коэффициент поверхностного натяжения; $r(\eta)$ – минимальный радиус на контакте между частицами в вершинах макропор; η – объемное количество связующего вещества.

Таким образом, повышение прочности образцов при нагреве объясняется изменением капиллярного давления, возникающего на контактах между частицами твердой фазы, вследствие испарения пленки влаги и упрочнения связей между кристаллитами цеолита. В адсорбентах это вызывает дополнительное сжатие образца [7]. Поэтому при сжатии гранул оно уменьшает предельное напряжение. При повышении температуры коэффициент поверхностного натяжения $\gamma(T)$ уменьшается, в результате чего происходит снижение внутреннего давления на контактах и упрочнение связей между частицами. Наибольший прирост предела прочности до 400 °С; величина его возрастает с уменьшением пористости и увеличением количества связующего вещества (см. рис. 1).

Анализ кривых (см. рис. 1) позволяет провести оценку среднего размера пор. Согласно выражению (1) оценочное значение радиуса пор дается соотношением:

$$r(\eta) \approx 2 \frac{\gamma(T_1) - \gamma(T_2)}{\sigma(T_2) - \sigma(T_1)}. \quad (2)$$

Подставив в (2) табличные значения для коэффициентов поверхностного натяжения при различных температурах [8] $\gamma = 7,2 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² ($T_1 = 20$ °С); $\gamma = 5,9 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² ($T_2 = 100$ °С) и разности $\sigma(100$ °С)– $\sigma(20$ °С) из рис. 1, получим оценку радиуса пор $\sim 10^8$ м = 10 нм, что согласно классификации, принятой в [5], отвечает мезопорам.

Проведенный выше качественный анализ позволяет сделать вывод, что в изменении предела прочности играют мезопоры между кристаллитами цеолита, а не микропоры в самих кристаллитах. Различие кривизны $r(\eta)$ (см. рис. 1) при разных количествах связующего вещества обусловлено влиянием

радиуса в вершинах пор, который изменяется в пределах $(0,7...2,4) \cdot 10^{-6}$ см, при изменении количества связующего вещества соответственно $25...10\%$. Для оценки прочности гранул в реальных условиях эксплуатации следует учитывать снижение прочности при конденсации влаги на поверхности пор (см. рис. 1).

ВЫВОДЫ

1. Для восстановления механических свойств цеолитов NaA необходимо перед использованием прокалывать гранулы при оптимальной температуре ~ 400 °С.
2. Время обжига, при котором достигается насыщение предела прочности, $\sim 40...60$ мин.
3. Предел прочности образцов возрастает при увеличении объемной доли связующего материала, но при этом уменьшается пористость, что приводит к снижению адсорбционной емкости гранул.
4. Предел прочности цеолитов зависит от длины гранул при постоянном диаметре (рис. 4). Отчетливо проявляется масштабный эффект, согласно которому с увеличением объема образца возрастает вероятность наличия в нем опасных дефектов (трещин), что приводит к уменьшению предела прочности.

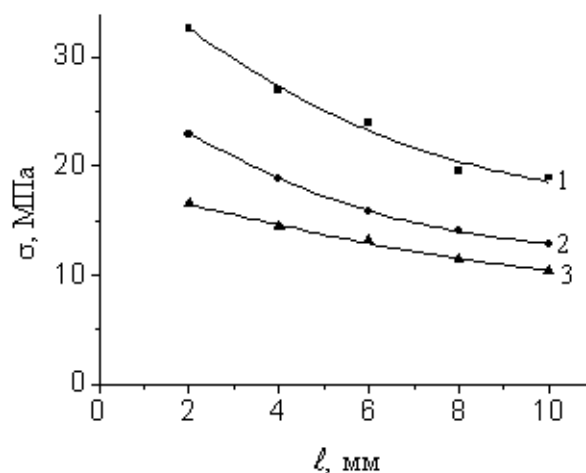


Рис. 4. Зависимость предела прочности гранул при сжатии σ от длины образца ℓ при постоянном диаметре $d=4$ мм: 1 – $T=450$ °С; 2 – $T=150$ °С; 3 – $T=20$ °С

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Лихтман, Е.Д. Щукин, П.А. Ребиндер. *Физико-химическая механика металлов*. М.: АН СССР, 1962.
2. Э.М. Корыткова, А.Д. Федосеев. О структурных изменениях некоторых природных цеолитов при нагревании // *Цеолиты, их синтез, свойства и применение*. М.: «Наука», 1965, с. 81–83.
3. Т.Н. Шишакова, М.М. Дубинин. Термическая обработка гранул и адсорбционные свойства кри-

- сталлических и формованных цеолитов NaX и CaA // *Цеолиты, их синтез, свойства и применение*. М.: «Наука», 1965, с. 79–81.
4. С.М. Вайнштейн, Е.Я. Гиенко, А.Т. Слепнева, В.А. Липкинд, В.А. Бурьлов. Совершенствование методов и показателей временных технических условий на формованные цеолиты // *Цеолиты, их синтез, свойства и применение*. М.: «Наука», 1965, с. 207–213.
 5. Н.В. Кельцев. *Основы адсорбционной техники*. М.: «Химия», 1984, с. 592.
 6. Л.М. Поляков, Э.И. Винокуров. Механические свойства и структура гранулированных цеолитов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Общая и ядерная физика»*. 1983, в. 2, с. 74–79.
 7. Б.В. Дерягин, Н.В. Гураев. О влиянии Ван-дерваальсовских сил на капиллярную конденсацию. Адсорбция и пористость // *Труды IV Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции*. М.: «Наука», 1976, с. 182–190.
 8. И.К. Кикоин. *Таблицы физических величин: Справочник*. М.: «Атомиздат», 1976.

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕЖИ МІЦНОСТІ ГРАНУЛЬОВАНИХ ЦЕОЛІТІВ ЗАЛЕЖНО ВІД РЕЖИМІВ ТЕРМООБРОБКИ І ГЕОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ

Е.І. Винокуров, І.В. Лепін, В.Г. Колобродов

Досліджено механічні властивості гранульованих цеолітів при дегідратації в залежності від температури, часу випалу, кількості зв'язуючої речовини і довжини досліджуваних зразків при постійному діаметрі. Знайдено оптимальні умови для відновлення необхідних при експлуатації механічних властивостей цеолітів.

RESEARCH OF TENSILE STRENGTH OF GRANULAR TSEOLITOV DEPENDING ON THE MODES HEAT TREATMENTS AND GEOMETRICAL PARAMETERS

E.I. Vinokurov, I.V. Lepin, V.G. Kolobrodov

The mechanical properties of granule zeolites are investigated at dehydrotation depending on temperature, time of fire, quantity of binding substance and length of researched samples at a constant diameter. The optimum conditions for restoration of mechanical properties, necessary at operation, zeolites are found.