

АДСОРБЦИОННОЕ ПониЖЕНИЕ Прочности Сорбентов И Катализаторов

И.В. Ленин, Т.К. Григорова, В.И. Соколенко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: vsokol@kipt.kharkov.ua

Представлены результаты исследования изменения прочностных характеристик сорбентов и катализаторов при их адсорбционном взаимодействии с поверхностно-активными веществами. Получены зависимости понижения прочности мезо- и макропористых тел с использованием адсорбционных уравнений Брунауэра-Эмета-Теллера (БЭТ) и Арановича. Подтвержден вывод о необходимости термовакуумной подготовки сорбентов и катализаторов перед эксплуатацией с целью восстановления их первоначальных механических и функциональных свойств.

ВВЕДЕНИЕ

Большой практический и научный интерес представляет изучение влияния условий эксплуатации и хранения на структурные и прочностные свойства катализаторов и сорбентов. Полученные данные [1, 2] показывают, что прочность, как правило, снижается в различной степени в процессе эксплуатации. Практический интерес эти изменения имеют, когда прочность является лимитирующим свойством материала (например, срок службы катализаторов конверсии углеводородов зависит в основном от прочности). Сорбенты, в частности цеолиты, также весьма чувствительны к механическим нагрузкам, возникающим при их практическом применении в процессах химической и вакуумной технологий, в системах спецгазоочистки на АЭС. Однако изменение прочностных характеристик важно и для исследовательских целей, в частности, при разработке методов прогнозирования сроков службы таких материалов.

Некоторые жидкие и газообразные среды существенно влияют на прочностные характеристики твердых тел при одном лишь поверхностном взаимодействии и полном отсутствии объемной диффузии и коррозионных явлений. Поверхностно-активная среда влияет на процессы деформации и разрушения твердых тел в результате обратимой физической адсорбции (эффект Ребиндера (1928)). Эффект достаточно универсален – он наблюдается в металлах, ионных и ковалентных кристаллах, аморфных телах и стеклах, пористых и сплошных материалах и т. д. Для проявления эффекта важна реальная структура поверхности – наличие дислокаций, трещин, посторонних включений, открытой пористости. Характерная форма проявления эффекта – повышение хрупкости, снижение долговечности при эксплуатации, многократное понижение прочности (иногда до самопроизвольного диспергирования структуры). Наблюдается обратимость эффекта: после удаления среды механические свойства исходного материала полностью восстанавливаются. В этом состоит отличие эффекта Ребиндера от других случаев влияния

среды на механические свойства твердых тел, в частности, от процессов растворения и коррозии, приводящих к необратимой деградации не только механических, но и других функциональных свойств. В пористых высокодисперсных материалах, какими являются катализаторы и сорбенты, имеется своя специфика влияния среды, связанная с высокой развитостью поверхности (и соответственно с избытком свободной поверхностной энергии), ослабленностью когезии из-за малой площади контактов между частицами, составляющими гранулу, доступностью этих контактов для адсорбционной среды. Адсорбционное понижение прочности наблюдается в присутствии сред, вызывающих сильное снижение поверхностной энергии твердых тел.

Целью настоящей работы являлось исследование изменения прочностных характеристик сорбентов и катализаторов при их взаимодействии с поверхностно-активными веществами. Полученные результаты носят достаточно общий характер и могут быть использованы для оценки понижения прочности любых твердых тел, способных к обратимой физической адсорбции.

АДСОРБЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА И ТЕОРИЯ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ГРИФФИТСА

Будем рассматривать адсорбцию паров воды из воздуха твердыми телами с макро- и мезопористой структурами. Вообще говоря, при адсорбции воздуха происходит независимая адсорбция всех его компонентов (кислорода, азота, паров воды и т. д.) в соответствии с их парциальными давлениями и теплотами адсорбции.

Согласно адсорбционному уравнению Гиббса [3, 4] изменение поверхностной энергии адсорбента, не растворяющего адсорбат, дается выражением:

$$-d\alpha = \sum_i a_i d\mu_i, \quad (1)$$

где a_i – величина избыточной гиббсовской адсорбции i -го компонента адсорбата; $d\mu_i$ – изменение химического потенциала i -го компонента. Из всех составляющих компонентов воздуха пары воды имеют самую высокую теплоту адсорбции (табл. 1),

хорошо адсорбируются на поверхности и в порах адсорбентов и уменьшают их емкость по другим менее сорбируемым компонентам.

Поскольку, как будет показано ниже, в величину адсорбции a_i теплота адсорбции входит в виде экспоненциальной зависимости $\exp\{(Q_1 - Q_L)RT\}$, то основной вклад в адсорбцию будут давать пары воды. По той же причине наблюдается вытеснительная адсорбция и после установления равновесия, макро- и мезопоры будут преимущественно покрыты молекулами воды. Поэтому уравнение (1) запишется в виде

$$-d\alpha = ad\mu, \quad (2)$$

где α – избыточная энергия Гиббса; μ – химический потенциал водяного пара. Для моля идеального газа $\mu(p_2) = \mu(p_1) + RT \ln(p_2/p_1)$ и для стандартной величины в одну атмосферу $\mu(p) = \mu^0 + RT \ln p$. Поэтому $d\mu = RT d(\ln p)$, $R = 8,31$ Дж/моль·град – газовая постоянная. Из уравнения (2) получаем изменение поверхностной энергии при адсорбции:

$$\alpha_A = \alpha_0 - RT \int_0^p adp/p. \quad (3)$$

Для того чтобы добавка, связанная с адсорбцией, в правой части уравнения (3) имела размерность поверхностной энергии, избыточная адсорбция Гиббса a должна иметь размерность $[a] = \frac{\text{моль адсорбата}}{\text{м}^2 \text{ адсорбента}}$. Если в уравнении (3) в качестве адсорбции a использовать изотерму Ленгмюра, получится аналог уравнения Шишковского [4] для описания изменения поверхностного натяжения раствора по сравнению с поверхностным натяжением чистого растворителя. Согласно теории хрупкого разрушения Гриффитса [4, 5] связь прочности σ с поверхностной энергией α описывается уравнением

$$\sigma = \sqrt{\frac{E\alpha}{L}}, \quad (4)$$

где E – модуль упругости; L – характерный размер существующих в твердом теле трещин или пор, которые являются неотъемлемой составляющей структуры пористых сорбентов и катализаторов. Объединяя формулы (3) и (4), получаем общее выражение для понижения прочности при адсорбции:

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_0} = \sqrt{\frac{\alpha_A}{\alpha_0}} = \left[1 - \frac{RT}{\alpha_0} \cdot \int_0^p adp/p \right]^{0,5}, \quad (5)$$

где σ_0 – предел прочности в отсутствие поверхностно-активной среды; σ_A – предел прочности при наличии адсорбционного слоя.

АДСОРБЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ БЭТ И АРАНОВИЧА

Для описания адсорбции макро- и мезопористых материалов широко используется уравнение БЭТ [6], имеющее следующий вид:

$$a_{БЭТ} = \frac{a_m c (P/P_0)}{(1 - P/P_0)(1 + (c-1)P/P_0)}, \quad (6)$$

где P_0 – давление насыщенного пара, a_m – величина адсорбции при заполнении адсорбентом монослоя. Энергетическая константа c представляет собой отношение констант сорбционного равновесия в первом слое K_1 и при конденсации K_L :

$$c = \frac{K_1}{K_L} = \frac{g_1}{g_L} \cdot \frac{\exp(Q_1/RT)}{\exp(Q_L/RT)} \approx \exp\frac{Q_1 - Q_L}{RT}, \quad (7)$$

где Q_1 и Q_L – теплота адсорбции в первом монослое и теплота конденсации соответственно (см. табл. 1),

а отношение статистических весов $\frac{g_1}{d_L} \approx 1$ (в силу сходства процессов адсорбции и конденсации); $Q_1 - Q_L$ – так называемая «чистая» теплота адсорбции.

Таблица 1

Теплота физической адсорбции Q_1 и теплота испарения Q_L некоторых газов на графитированной термической саже [6]

Газ	He	Ne	N ₂	O ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Воздух	Пары масел
Q_1 , кДж/моль	2	4,2	11...19	13...20	18	18	28...33	92	12...20	90...100
Q_L , кДж/моль	0,01	1,8	5,6	6,8	9,2	9,2	25	45	5,7	96

Для понижения поверхностной энергии наиболее существенную роль играет первый монослой адсорбата, непосредственно взаимодействующий с поверхностью твердого тела. Из самого уравнения БЭТ (6) можно получить зависимость давления $x_m = (P/P_0)_{\max}$, при котором происходит полное заполнение монослоя, от константы c . Если в это уравнение подставить вместо величины адсорбции $a_{БЭТ}$ емкость монослоя a_m , то после преобразований получим:

$$x_m = (P/P_0)_{\max} = \frac{1}{1 + \sqrt{c}}. \quad (8)$$

Из этого уравнения видно, что чем больше c , т. е., чем больше «чистая» теплота адсорбции, тем при меньшем давлении образуется монослой. Если в выражение для адсорбционного понижения прочности (5) подставить уравнение адсорбции БЭТ (6) с верхним пределом интегрирования (8), то после интегрирования получим

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_0} = \left[1 - \frac{RT}{\alpha_0} a_m \cdot \ln \frac{(c-1)x_m + 1}{1 - x_m} \right]^{0,5}. \quad (9)$$

Уравнение БЭТ дает хорошее согласие с экспериментальными данными при больших значениях «чистой» теплоты адсорбции

(сравнительно большие значения константы c) и в узкой области относительных давлений $0,5 \leq P/P_0 \leq 0,3...0,5$, что служит одной из причин его многочисленных уточнений.

Аранович вывел уравнение полимолекулярной адсорбции, удовлетворяющее экспериментальным данным в интервале P/P_0 от $0,03...0,05$ до $0,65...0,75$ [7]. Сохранив основные посылки теории БЭТ, Аранович принял допущение о возможности испарения (десорбции) молекул не только с поверхности твердого адсорбента, но и из любого места адсорбированного слоя. Уравнение адсорбции Арановича имеет следующий вид:

$$a_A = \frac{a_m^* \cdot c^* \cdot P/P_0}{(1 + c^* \cdot P/P_0) \sqrt{1 - P/P_0}}. \quad (10)$$

В этом уравнении величина c^* имеет несколько иной смысл: $c^* = \frac{\rho_g}{\rho_L} \exp \frac{Q_1 - Q_L}{RT}$, где ρ_g и ρ_L – плотности насыщенного пара адсорбатива и жидкого адсорбата соответственно. Подставляя изотерму (10) в уравнение (5), получаем после интегрирования следующее выражение для изменения прочности:

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_0} = \left[1 - \frac{RT}{\alpha_0} a_m^* \cdot \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{(\beta+1) \cdot (\beta - \sqrt{1-x_m})}{(\beta-1) \cdot (\beta + \sqrt{1-x_m})} \right) \right]^{0.5}, \quad (11)$$

где $\beta = \sqrt{\frac{1+c^*}{c^*}}$. При $c \gg 1$ между изотермой БЭТ (6) и изотермой Арановича (10) имеет место следующее соотношение: $a_A = a_{\text{БЭТ}} \cdot \sqrt{1 - P/P_0}$. Если P/P_0 достаточно мало, то $a_A \approx a_{\text{БЭТ}}$. Например, при $P/P_0 = 0,1$ отличие a_A от $a_{\text{БЭТ}}$ составит всего 5%. Поскольку, как было отмечено выше, для понижения прочности основную роль играет первый адсорбционный слой, то при интегрировании в уравнении (5) верхний предел $x_m = (P/P_0)_{\text{max}} \ll 1$, и выражения (9) и (11) также дают близкие значения. Это утверждение может быть проверено непосредственно с использованием банка данных [8, 9], в котором представлены экспериментальные значения постоянных a_m, c и a_m^*, c^* для

широкого набора различных адсорбционных систем на мезо- и макропористых адсорбентах.

АДСОРБЦИОННОЕ ПОНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

В качестве иллюстрации изложенного выше подхода рассмотрим изменение прочности оксидов и фторидов щелочно-земельных металлов и магния при их адсорбционном взаимодействии с парами воды [10]. Так как эти материалы хранятся и работают в качестве сорбентов и катализаторов в атмосфере с различной влажностью, необходимы знания о влиянии паров воды на их функциональные и прочностные свойства. Также эти материалы используются в качестве наполнителей строительных материалов и керамических изделий.

Изучаемые образцы фторида кальция имеют структуру флюорита, а фторида магния – структуру типа рутила, обладают высокой кристалличностью и представляют собой индивидуальные фазы (с точностью определения до 1%). Порошки оксидов металлов содержат хорошо сформированную фазу MeO со структурой решетки типа NaCl. Все изученные порошки являются полидисперсными: для фторидов металлов преобладающими являются размеры частиц 10...100 мкм, для оксидов – 7...70 мкм. Результаты расчета размеров пор, оценка вклада пор каждого размера в общую пористую структуру, а также анализ адсорбции методом БЭТ, построенных в координатах $a/a_m - p/p_0$, свидетельствуют о мезопористом характере исследуемых образцов [10]. Вода относится к адсорбатам, способным к сильным специфическим взаимодействиям, включая образование водородных и донорно-акцепторных связей. Изотермы адсорбции паров воды для всех образцов оксидов и фторидов имеют вид изотермы 4-го типа по классификации Брунауэра [6] и описываются уравнением БЭТ.

В первой части табл. 2 показаны константы уравнения БЭТ и значения поверхностной энергии исследуемых образцов, а во второй – изменение прочностных характеристик, рассчитанных по формуле (9), и коэффициент разупрочнения

$$k_p = \frac{\sigma_0 - \sigma_A}{\sigma_0} \cdot 100\%.$$

Таблица 2

Значения адсорбционных и механических характеристик оксидов и фторидов щелочно-земельных металлов и магния

Номер образца	Исследуемый материал	Измеряемые величины			Расчетные величины				
		a_m , ммоль/м ²	c	α_0 , Дж/м ²	x_m	α_A , Дж/м ²	$\frac{\alpha_A}{\alpha_0}$	$\frac{\sigma_A}{\sigma_0}$	$k_p \cdot 100\%$
1	MgF ₂	0,28	9,0	1,9	0,25	0,93	0,49	0,70	30
2	CaF ₂	0,59	3,5	2,5	0,35	0,95	0,38	0,62	38
3	MgO	0,11	16,2	1,09	0,20	0,65	0,59	0,77	23
4	MgO	0,09	14,5	1,09	0,21	0,74	0,68	0,82	18
5	CaO	0,30	21,0	1,4	0,18	0,12	0,09	0,29	71
6	Al ₂ O ₃	0,17	41,7	1,7	0,13	0,85	0,50	0,71	29

В образце №4 присутствуют фазы $Mg(OH)_2$ – 2% и $Mg(CO)_3$ – 3% [10]. (Данные для образца №6 см. в работе [11]; величины поверхностной энергии α_0 – справочные данные [12]).

Как видно из табл. 2, относительное разупрочнение представленных сорбентов при заполнении монослоя парами воды может достигать значительных величин (для СаО коэффициент разупрочнения составил 71%).

Пары воды в естественных условиях хранения в той или иной степени заполняют поры любых твердых тел и снижают их механические и функциональные свойства. В работах [13–15] проведено комплексное исследование прочностных и функциональных свойств различных синтетических и природных цеолитов при десорбции паров воды в зависимости от условий регенерации. Естественное насыщение цеолитов влагой происходит довольно медленно. За 3000 ч (125 сут) заполняется от 0,79 до 0,92 адсорбционного пространства цеолитов. При этом максимальное значение – 0,92, наблюдается для самого узкопористого (микропоры с размером 3 Å) цеолита КА, минимальное – 0,79 – для цеолита NaX с входными окнами в поры 9 Å [13]. Зная адсорбционную емкость (например, для NaX она составляет 0,27 г воды на 1 г адсорбента) и величину удельной поверхности ($\approx 850 \text{ м}^2/\text{г}$), можно сделать однозначный вывод, что адсорбция в цеолитах носит объемный характер. Это утверждение является очевидным, если принять во внимание то обстоятельство, что цеолиты являются микропористыми адсорбентами и адсорбция в них носит капиллярный характер. Поэтому для оценки понижения прочности цеолитов уравнения (9) и (11) неприменимы. Однако общий характер физических процессов остается таким же, как и в макро- и мезопористых материалах. Экспериментально показано [14], что снижение пределов прочности цеолитов NaA в процессе длительного хранения составляет $\sigma_d/\sigma_0 = 0,6...0,8$, а величина удельной поверхности (основное функциональное свойство) уменьшается в 7 и 9 раз для цеолитов СаА и NaА соответственно [15]. Полное восстановление необходимых при эксплуатации функциональных и механических свойств цеолитов происходит в условиях их регенерации в вакууме при $P \approx 0,01$ Па и температуре 350...400 °С в течение 1 ч. Подобные результаты получены в [16], где изучалось влияние продолжительности времени регенерации цеолитов при температуре 400 °С на степень их дегидратации. В первые 30 мин образцы теряют от 93 до 98% влаги в зависимости от их природы. Практически полное удаление влаги наступает через 1,5 ч. Регенерация цеолитов вполне достаточна в течение 60 мин, когда степень обезвоживания достигает 98...99%. Понижение прочности на истирание при насыщении влагой наблюдалось для микропористых углей СКТ-3И, используемых в адсорберах типа АУ-1500 вентиляционных систем АЭС Украины [17]. Механическая прочность была измерена для образцов в обезвоженном состоянии и после

различного заполнения адсорбционного пространства атмосферной влагой (выдержка разной продолжительности на воздухе при комнатной температуре). Величина заполнения пористого пространства активного угля СКТ-3И парами воды определялась весовой методикой при комнатной температуре и изменялась от 0 до 4 мас.%. Проведенные измерения показали, что максимальная степень насыщения парами воды (4%) привела к относительному понижению механической прочности на истирание на 7%.

ВЫВОДЫ

1. Получены уравнения адсорбционного понижения прочности макро- и мезопористых сорбентов и катализаторов при использовании адсорбционных уравнений БЭТ и Арановича.
2. Дана оценка понижения прочности при насыщении парами воды оксидов и фторидов некоторых щелочных металлов, магния и алюминия.
3. Подтвержден вывод о необходимости термовакуумной обработки сорбентов и катализаторов перед эксплуатацией с целью восстановления их первоначальных механических и функциональных свойств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. П.А. Ребиндер, Е.Д. Щукин, Л.Я. Марголис. *Научные основы подбора и производства катализаторов*. Новосибирск, 1964, с. 695.
2. В.И. Лихтман, Е.Д. Щукин, П.А. Ребиндер. *Физико-химическая механика металлов*. М.: АН СССР, 1962.
3. В.Б. Фенелонов. *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002, 414 с.
4. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. *Коллоидная химия*. М.: «Высшая школа», 2004, 445 с.
5. Г.П. Черепанов. *Механика хрупкого разрушения*. М.: «Наука», гл. ред. физ-мат. литературы, 1974, 640 с.
6. С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. М.: «Мир», 1970, 408 с.
7. Г.Л. Аранович. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции // *Журн. физич. химии*. 1988, т. 62, №11, с. 3000-3009.
8. А.М. Толмачев. Описание адсорбционных равновесий // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009, в.1, с. 5-32.
9. А.М. Толмачев. *Адсорбция газов, паров и растворов*. М.: Издательская группа «Граница», 2012, 241 с.
10. Е.И. Екимова, Т.С. Минакова. Адсорбционные исследования паров воды на оксидах и фторидах щелочно-земельных металлов и магния // *Вестник ТГАСУ*. 2013, №2, с. 263-275.
11. А.С. Сергунин, С.И. Симаненков, Н.Ц. Гагачева. Исследование динамики адсорбции и десорбции паров воды активным оксидом алюминия и цеолитом NaX // *Вестник ТГТУ*. 2012, т. 18, №3, с. 663.

12. *Свойства элементов. Часть I. Физические свойства* / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: «Металлургия», 1976, 600 с.

13. В.Г. Колобродов, В.Б. Кулько и др. Адсорбция и десорбция паров воды различными цеолитами // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»* (12). 2002, №1, с. 50-55.

14. Э.И. Винокуров, И.В. Лепин, В.Г. Колобродов. Исследование предела прочности гранулированных цеолитов в зависимости от режимов термообработки и геометрических параметров // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (92). 2008, №2, с. 136-139.

15. Т.К. Григорова, В.Г. Колобродов. Влияние условий регенерации на значение величины

удельной поверхности адсорбентов, определяемой методом БЭТ // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»* (18). 2009, №6, с. 154-157.

16. П.А. Рейтер, С.А. Ануров. Влияние условий термической подготовки цеолитов на адсорбцию паров воды // *Успехи в химии и химической технологии*. 2008, т. 22, №9(89), с. 84-86.

17. В.Г. Колобродов, В.И. Соколенко, Э.И. Винокуров, Т.К. Григорова и др. Измерение прочности адсорбентов, предназначенных для использования при восстановлении адсорберов типа АУ-1500 систем вентиляции АЭС // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»* (19). 2011, №6, с. 76-78.

Статья поступила в редакцию 25.10.2017 г.

АДСОРБЦІЙНЕ ЗНИЖЕННЯ МІЦНОСТІ СОРБЕНТІВ І КАТАЛІЗАТОРІВ

І.В. Лепін, Т.К. Грігорова, В.І. Соколенко

Представлено результати дослідження зміни міцності сорбентів і каталізаторів при їх адсорбційній взаємодії з поверхнево-активними речовинами. Отримано залежності зниження міцності мезо- і макропористих тіл з використанням адсорбційних рівнянь Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) і Арановича. Підтверджено висновок про необхідність термовакuumної підготовки сорбентів і каталізаторів перед експлуатацією з метою відновлення їх початкових механічних і функціональних властивостей.

ADSORPTIVE STRENGTH REDUCTION OF SORBENTS AND CATALYSTS

I.V. Lepin, T.K. Grigороva, V.I. Sokolenko

The paper is concerned with strength characteristics of sorbents and catalysts at their adsorptive interaction with surface-active agents. Strength reduction characteristics have been determined for meso- and macro-porous bodies through the use of the Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) and Aranovich's adsorption equations. The conclusion has been confirmed that before their operational service, the sorbents and catalysts should undergo thermal vacuum treatment so that their original mechanical and functional properties could be restored.