

10. Barsoukov, E. Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications [Text] / E. Barsoukov, J. R. Macdonald. — Wiley-Interscience, New Jersey, 2005. — 606 p.
11. Стойнов, З. Б. Электрохимический импеданс [Текст] / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов и др. — М.: Наука, 1991. — 336 с.
12. Иванищев, А. В. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов [Текст] / А. В. Иванищев, А. В. Чуриков, И. А. Иванищева и др. // Электрохимия. — 2008. — Т.44, №5. — С. 553–568.
13. Нагірна, Н. І. Электрохимическое внедрение ионов лития в пористый углеродный материал [Текст] / Н. И. Нагірна, В. И. Мандзюк, Р. П. Лисовский, Б. И. Рачий, Р. И. Мерена // Материалы XII Международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. — 1-6 октября, Краснодар, Россия, 2012. — С. 188–190.
14. Matsuo, Y. Surface layer formation on thin-film $LiMn_2O_4$ electrodes at elevated temperatures [Text] / Y. Matsuo, R. Kostecki, F. McLanlon // J. Electrochem. Soc. — 2001. — V.148. — P. A687–A692.
15. Wang, Y. Solid electrolyte interphase formation on lithium-ion electrodes: a 7Li nuclear magnetic resonance study [Text] / Y. Wang, X. Guo, S. Greenbaum etc. // Electrochemistry and solid state letter. — 2001. — V.4. — P. A68–A70.
16. Pajkossy, T. Diffusion to fractal surfaces – II. Verification of theory [Text] / T. Pajkossy, L. Nyikos // Electrochimica acta. — 1989. — V. 34. — P. 171–179.
17. Ogumi, Z. Carbon anodes [Text] / Z. Ogumi, M. Inaba; ed. by W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Kluwer Academic / Plenum Publishers // Advances in Lithium-Ion Batteries. — 2002. — P. 79-101.
18. Мандзюк, В. І. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння [Текст] / В. І. Мандзюк, Ю. О. Кулик, Н. І. Нагірна, І. П. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла. — 2012. — Т.13, №3. — С. 616–624.

У роботі представлені експериментальні дані з розроблення технології отримання керамічних цеолітовмісних адсорбентів з неорганічною алюмосилікатною зв'язкою. Встановлено оптимальні умови модифікації зв'язки в напрямку підвищення її міцності та порових характеристик. Визначені оптимальні склади мас, які дозволяють отримати адсорбенти з необхідною міцністю та високою пористістю

Ключові слова: керамічні адсорбенти, цеоліти NaA і NaX, метод низькотемпературної адсорбції азоту

В работе представлены экспериментальные данные по разработке технологии получения керамических цеолитсодержащих адсорбентов с неорганическим алюмосиликатным связующим. Установлены оптимальные условия модификации связующего в направлении повышения его прочности и поровых характеристик. Определены оптимальные составы масс, которые позволяют получить адсорбенты с необходимой прочностью и высокой пористостью

Ключевые слова: керамические адсорбенты, цеолиты NaA и NaX, метод низкотемпературной адсорбции азота

УДК 661.183.1

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ КЕРАМІЧНИХ АДСОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ЦЕОЛІТІВ

І. В. Солоха

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: sylicat@lp.edu.ua

Я. І. Вахула

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: sylicat@lp.edu.ua

М. Г. Пона

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: sylicat@lp.edu.ua

А. І. Чверенчук

Аспірант*

E-mail: andriichverenчук@ukr.net

*Кафедра хімічної технології силікатів

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 13, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

В даний час в різних галузях промисловості зростають обсяги використання цеолітових матеріалів. Це зумовлено особливостями їх структури, яка передбачає розвинуту внутрішню поверхню, регулярну систему мікропор, високу здатність до катіонного

обміну та можливість вибіркової адсорбції речовин, розміри молекул яких співрозмірні з діаметром входних вікон в структурні порожнини. Найбільш широке застосування в якості ефективних адсорбентів, каталізаторів, катіонообмінників знаходять саме представники ряду синтетичних цеолітів. Синтетичні зразки, як правило, представлені дрібнокристалічними

ми порошками та потребують додаткової агломерації для можливості їх подальшого використання в ряді технологічних процесів. При цьому гранульовані матеріали повинні характеризуватися належними показниками міцності та проникності. Тому пошук технологічних рішень, які б дозволили сформувати адсорбуючий матеріал з необхідними експлуатаційними параметрами, є актуальним питанням хімічної технології в області виготовлення та застосування цеолітвмісних адсорбентів.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Одним із основних методів виготовлення гранульованих цеолітових матеріалів є формування гранул з дисперсного порошку цеоліту та зв'язуючих компонентів, в результаті чого стає можливим одержання композиту, в якому цеолітова фаза зчеплена з частинками зв'язки та рівномірно розподілена в об'ємі зразка [1, 2]. При цьому ставляться особливі вимоги до даної групи матеріалів, не тільки за показниками загальної адсорбційної здатності але й міцності, пористості, хімічної стійкості та ін. Це пов'язано з роботою адсорбентів в жорстких умовах та необхідністю мінімальної тривалості циклів адсорбція-десорбція. Як практичний так і науковий інтерес в зв'язку з цим представляють керамічні адсорбенти, технологія виготовлення яких дозволяє направлено регулювати порові характеристики структури і досягнути, таким чином, необхідні фізико-технічні параметри випаленого матеріалу.

Для вирішення задачі формування цеолітових тіл заданої форми, як правило, використовують ряд речовин, які забезпечують в першу чергу належні формувальні властивості маси. Серед них розглядають аморфний SiO_2 [3], гідроксид алюмінію та розчини його основних солей [4], природні силікати [5], рідке скло, органічні полімери [6, 7] та інші. Аналізуючи наведений ряд, деякі автори в якості зв'язки виокремлюють природні глинисті мінерали з огляду на їхню доступність та технологічність, проте систематизовані відомості щодо їх застосування в літературі відсутні. Так в роботах [2, 8] пропонується використання переважно каолінових глин, в [5] – глин, що належать до монтморилонітової групи. При цьому, не приймаються до уваги питання незадовільної формувальної здатності мас через малу пластичність каолінової зв'язки та зниження проникності випаленої глинистої субстанції, особливо на основі монтморилонітових глин. Вміст глинистої зв'язки в цеолітових гранулах досягає до 40 % [8, 9], що суттєво знижує їх сорбційну здатність.

Слід зазначити, що випал матеріалів на основі цеоліту необхідно проводити нижче межі температуростійкості цеолітової фази, що ускладнює задачу забезпечення належної міцності композиту через недостатнє спікання.

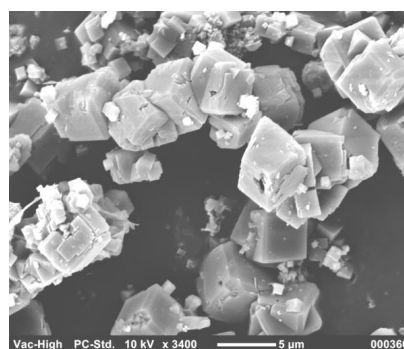
З огляду на означені проблеми постає питання приготування зв'язуючого компонента та визначення його оптимального співвідношення з цеолітом для можливості отримання керамічного адсорбенту з задовільними параметрами міцності, проникності та сорбційної ємності.

3. Мета роботи

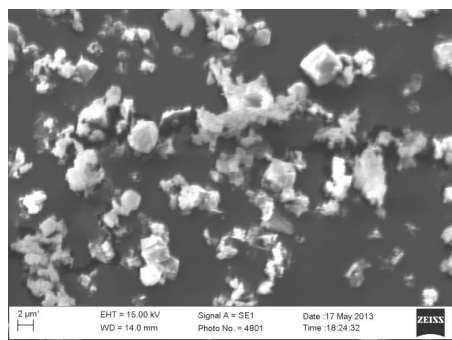
Розробити склади мас і технологічні параметри виготовлення керамічних адсорбентів на основі синтетичних цеолітів і глиновмісної зв'язки.

4. Експериментальна частина та обговорення результатів

В роботі використано синтетичні цеоліти NaA та NaX, технологічна послідовність синтезу яких з термоактивованого каоліну подана нами в роботі [10]. Синтезовані матеріали представлені дрібнокристалічними порошками з розмірами частинок 0,1-7 мкм (рис. 1). Детальний аналіз мікрофотографій показує, що вихідні синтетичні цеоліти характеризуються кубічними кристалітами з переважаючими розмірами частинок 2-4 мкм. Особливістю структури цеоліту NaX (рис. 1,б) є значний вміст неупорядкованих агрегатів, які на нашу думку можуть бути віднесені до неперетвореної в цеоліт аморфної фази. Огранення кристалічних продуктів у випадку порошків коподібного цеоліту A є близьким до кубічного, а для цеоліту X переважно октаедричної форми. Згідно з літературними даними межі температуростійкості цеолітів типів A та X становлять 700 °C та 760 °C відповідно [1]. З врахуванням цього випал цеолітвмісних матеріалів за вищих температур може призвести до руйнування структури і, як наслідок, втрати сорбційної здатності. Це зумовлює пошук зв'язуючого компонента такого складу, який забезпечив би при випалі утворення достатньо міцної структури композиту нижче вказаних температур.



a



б

Рис. 1. Мікрофотографії порошоків синтетичних цеолітів: а - NaA; б – NaX

Основою зв'язки цеолітвмісного керамічного адсорбенту було вибрано глину Часів-Ярського родовища, основним глиноутворюючим мінералом якої є «монотерміт», що відрізняється змішаношаровою структурою мінералів каолінітової групи і високим вмістом K_2O . Дана глина відноситься до групи високопластичних, спікаючих глин низькотемпературного спікання, що створює передумови забезпечення як належних формувальних властивостей маси так і необхідну міцність гранул випаленого композиту.

Особливістю кераміки з високодисперсних глин є формування при випалі малопористої та недостатньо проникної структури, яка створює бар'єр дифузійної проникності адсорбенту в ділянках спеченої до поверхні цеолітових зерен глинистої зв'язки. З врахуванням цього для досягнення додаткової поризації при спіканні системи «цеоліт - глиниста зв'язка» запропоновано використання вигоряючого додатку у виді клітковини, яка характеризується малою зольністю та розмірами частинок в межах 20-60 мкм.

Вплив поризатора на структуру випаленої зв'язки оцінювався на модельних зразках (80'25'15 мм), приготованих з пластичних мас з різним вмістом вигоряючого додатку, висушених до постійної маси та випалених за температури 700 °С з витриманням при максимальній температурі тривалістю 2 год.

В якості основних показників, які б дозволили оцінити вплив умов модифікування зв'язки на її властивості, вибрано водопоглинання (W), міцність на згин ($R_{зг}$), середню густину (ρ_c) та відкриту пористість ($P_{відкр}$) випалених зразків. Визначення цих показників проводилося за стандартизованими методиками в технології кераміки [11].

Аналіз представлених на рис. 2,а концентраційних кривих водопоглинання та міцності випалених зразків на основі часів-ярської глини показує позитивний вплив додатку клітковини на досягнення високопористої структури кераміки, що підтверджується збільшенням майже в 3,5 рази величини водопоглинання при підвищенні вмісту вигоряючого додатку до 30 %. При цьому спостерігається зниження механічної міцності з 4,3 до 1,7 МПа, що є неприйнятним для забезпечення стійкості адсорбента при дії різного роду механічних впливів.

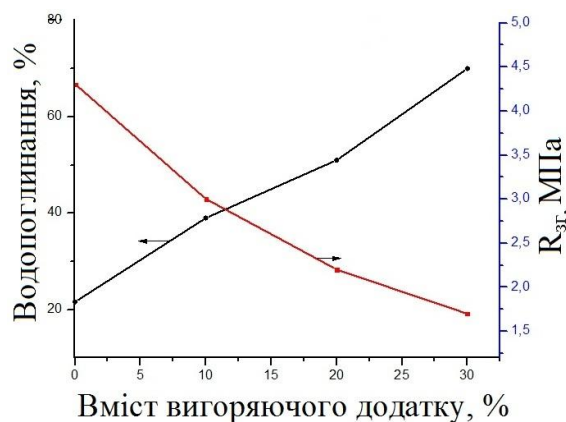
Для підвищення міцності випаленої зв'язки було проведено модифікування глини речовинами, які б інтенсифікували спікання маси при понижених температурах випалу. В якості топника вибрано тонкомелений бій промислового лугоборосилікатного скла марки НС-3 (ТУ У 559/4615-04763748-04-93) з розміром частинок менше 56 мкм. Склад такого склобою (мас. %: $SiO_2 - 72,8$; $Al_2O_3 - 4,5$; $B_2O_3 - 6,0$; $CaO+MgO - 6,9$; $Na_2O - 8,1$; $K_2O - 1,7$) обумовлює низьку температуру його розм'якшення ($T_f \approx 650$ °С). Вміст топника в системі «глина – склобій» змінювали в межах від 0 до 9 мас % з подальшим випалом модельних зразків за температур 600-800 °С. Характер кривих водопоглинання та міцності (рис. 3,а,б) підкреслює флюсуючу дію лугоборосилікатного скла на спікання глинистого компоненту у всьому діапазоні температур випалу зразків. Ступінь впливу на спікання додатку топника пропорційний його вмісту і температурі випалу (рис. 3,а). Так за 700 °С введення до складу глини склобою майже вдвічі підвищує міцність, проте при вмісті додатку більше 6 % суттєво зменшується

величина водопоглинання, що в складі випаленого композиту може гальмувати дифузію адсорбтиву до зерен цеоліту. Вплив склобою в кількості 3 % є недостатнім як для підвищення міцності так і для інтенсифікації спікання глинистої зв'язки при випалі за температури не вище 700 °С.

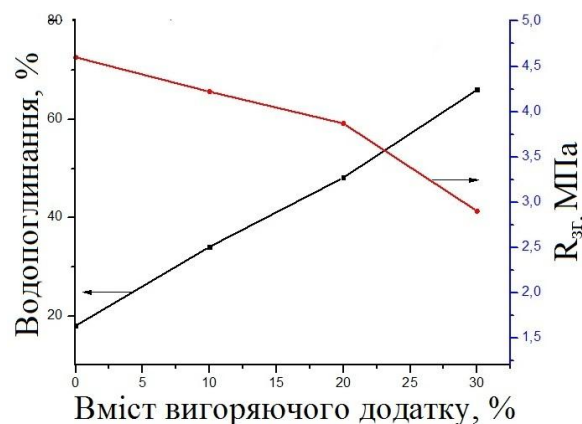
Таблиця 1

Склади маси і властивості глинистої зв'язки після випалу при 700 °С

Шифр маси	Вміст компонентів в масі, мас. %			$\rho_{сер}, г/см^3$	$P_{відкр}, \%$
	глина	склобій	клітковина		
Зв-1	100	-	-	1,73	32,23
Зв-2	97	3	-	1,74	31,80
Зв-3	94	6	-	1,75	30,74
Зв-4	91	9	-	1,78	29,76
Зв-5	84,6	5,4	10	1,33	45,75
Зв-6	75,2	4,8	20	1,16	56,01
Зв-7	65,8	4,2	30	0,97	64,31

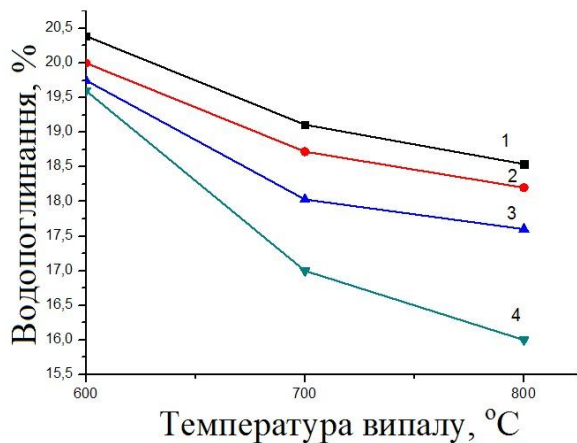


а

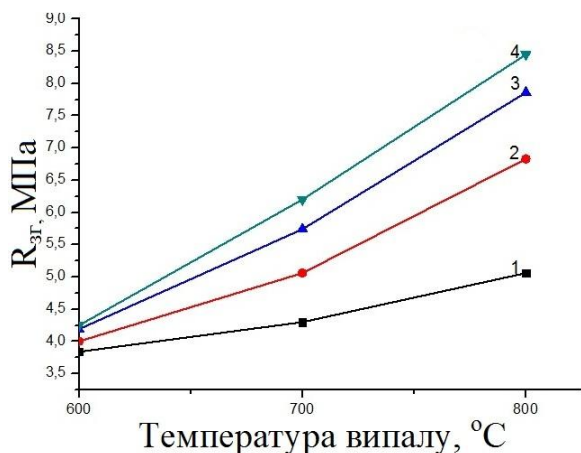


б

Рис. 2. Вплив вмісту вигоряючого додатку на водопоглинання та міцність глинистої зв'язки: а - без склобою; б - зі 6 % склобою ($T_{вип}=700$ °С, $\tau_{випр}=2$ год.)



а



б

Рис. 3. Вплив температури випалу на: а – водопоглинання; б – міцність випаленої зв'язки системи «глина-склобій», вміст склобою: 0 % – 1; 3 % – 2; 6 % – 3; 9 % – 4

Характер сумісного впливу флюсуєчого та поротворного додатків в складі глинистої зв'язки на водопоглинання та міцність випалених модельних зразків з часів-ярьської глини (рис. 2,б) при вмісті 6 % склобою показує, що кількість клітковини не повинна перевищувати 20 % через різке зниження міцності. Оптимальний склад модифікованої глинистої зв'язки (глина часів-ярьська 75,2 %, склобій – 4,8 %, клітковина – 20 %) забезпечує формування при випалі кераміки з пористістю понад 56 % і середньою густиною 1,16 г/см³ при дотриманні міцності на згин не менше 3,9 МПа (табл. 1, склад Зв-6).

Для отримання керамічного цеолітвмісного адсорбенту в виді композиту системи «цеоліт – зв'язка» була приготована серія дослідних мас на основі синтетичних цеолітів NaA і NaX, склади яких приведені в табл. 2.

Маси готували за класичною шлікерною технологією сумісним розмелюванням в кульовому млині склобою з глиною до залишку не більше 0,5 % на ситі № 0063 з подальшим додаванням клітковини і синтетичного цеоліту та перемішуванням тривалістю 0,5 год. Після гомогенізації суспензії зневоднювалася до кон-

систенції пластичного тіста, з якого формували модельні зразки розміром 80'25'15 мм. Балочки висушувалися до постійної маси та випалювалися при 700 °C ($\tau_{\text{випр}}=2$ год.). Результати визначення водопоглинання, міцності, середньої густини (ρ_c) та відкритої пористості ($P_{\text{відкр.}}$) представлені на рис. 4,а,б та в табл. 2.

Таблиця 2

Склади мас і властивості цеолітокерамічного адсорбенту

Шифр маси	Вміст компонентів, мас. %				ρ_c , г/см ³	$P_{\text{відкр.}}$ %
	глина	склобій	кліткова-вина	цеоліт		
20Ц/80Зв-6	60,2	3,8	16	20	1,20/1,23 *	44,5/47,9
30Ц/70Зв-6	52,6	3,4	14	30	1,29/1,30	49,0/51,1
50Ц/50Зв-6	37,6	2,4	10	50	1,27/1,26	49,2/51,3
60Ц/40Зв-6	30,1	1,9	8	60	1,15/1,12	48,9/50,4
80Ц/20Зв-6	15,0	1,0	4	80	0,95/0,90	53,5/58,1
90Ц/10Зв-6	7,5	0,5	2	90	0,89/0,83	65,6/65,9

* - значення в чисельнику для композиту на основі цеоліту NaA, в знаменнику – цеоліту NaX.

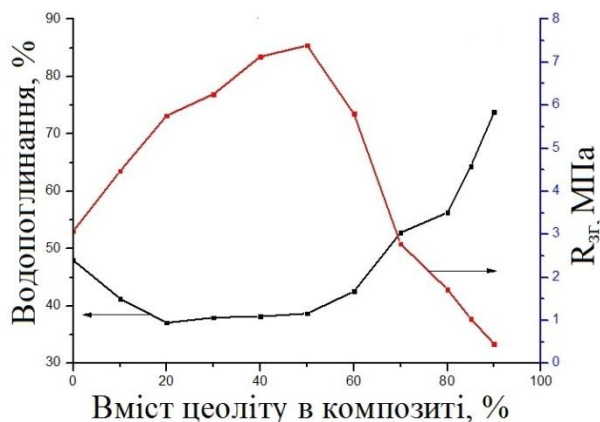
Аналіз представлених даних, дозволяє поділити весь діапазон складів суміші на три умовні ділянки, які відображають характерні зміни в структурі композиту: перша – вміст цеоліту 0-20 %, друга – 20-50 %, третя – 50-90 %. При цьому характер кривих є ідентичним для композитів на основі обох використаних типів цеолітів, проте для зразків на основі цеоліту NaX значення як водопоглинання так і відкритої пористості є більшим ніж з цеолітом NaA. Поступове збільшення в масах вмісту цеолітового компоненту до 20 % супроводжується зменшенням на 8-10 % величини водопоглинання при одночасному зростанні показника міцності з 2,4-2,7 до 5,5-5,7 МПа. Такий характер кривої водопоглинання в цій області можна пов'язати із зменшенням долі вигоряючого додатку, як основного фактора створення при випалі макропористої структури композиту. Менша деструктивна дія продуктів вигорання та армуючий вплив зерен цеоліту в об'ємі випаленої глинистої матриці в кінцевому результаті обумовлює наростання міцності кераміки.

Друга ділянка відрізняється подальшим наростанням міцності до 7,3 МПа при 50 % вмісті цеоліту без суттєвої зміни величини водопоглинання. Можна припустити, що при співвідношенні цеоліт : зв'язка в межах від 20 : 80 до 50 : 50 в структурі композиту кількість глинистої зв'язуючої складової співрозмірна з загальною поверхнею цеолітових зерен, а зменшення вмісту вигоряючої складової компенсується суттєвим внеском долі структурних пор цеолітової фази в загальну пористість.

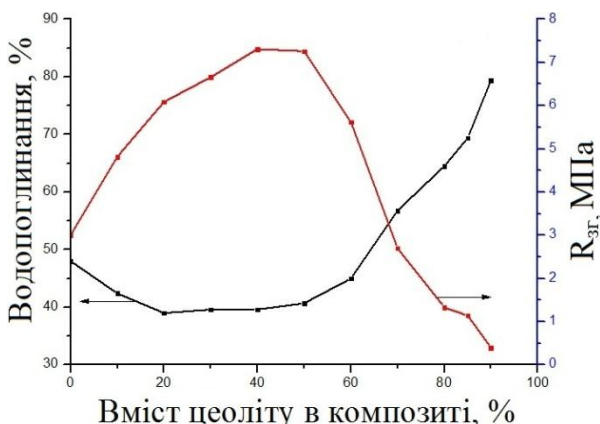
Збільшення вмісту цеоліту в складі маси вище 50 % (ділянка 3) призводить до стрімкого зростання водопоглинання з одночасним різким зменшенням міцності. Особливо суттєве пониження міцності (менше 1 МПа) спостерігається для зразків адсорбенту, що містить більше 80 % цеоліту. Очевидно через невисокий вміст зв'язки утворюється структура з «оголених» цеолітових зерен, які лише частково асоційовані з частинками глинистої складової, що є причиною зниження міцнісних показників зразків адсорбентів. Враховуючи необхідність отримання високопористої структури композиту при забезпеченні технологічно

прийнятної міцності (не менше 1 МПа) оптимальним вибрано масу, що містить 80 % цеолітового компоненту і 20 % глинистої зв'язки, модифікованої поротворним і флюсуємим додатками (маса 80Ц/20Зв-6).

і значно більшою кількістю залишкової аморфної фази в складі NaX цеоліту.



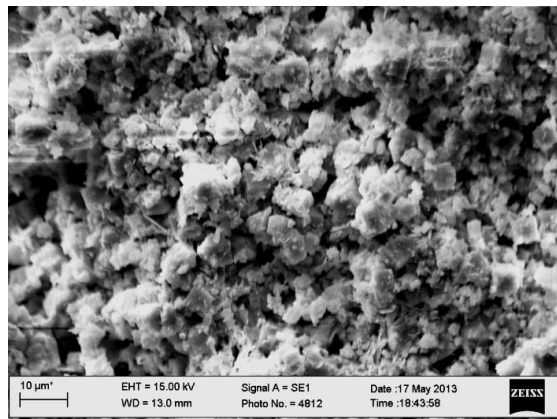
a



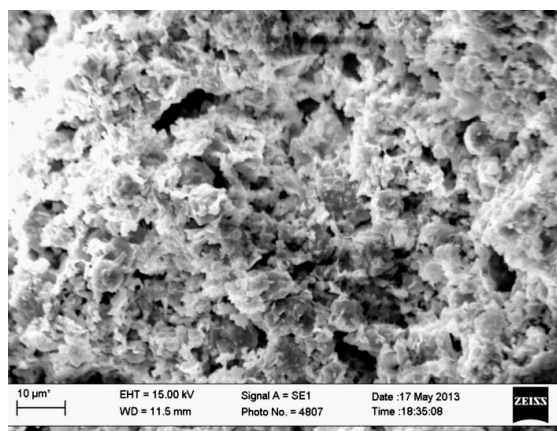
б

Рис. 4. Вплив вмісту цеоліту на водопоглинання та міцність композитів на основі: а – цеоліту NaA; б – цеоліту NaX

Результати електронно-мікроскопічних досліджень поверхні випалених зразків композитів оптимального складу (рис. 5, а, б) вказують на подібність характеру структури кераміки як на основі цеоліту А так і з цеоліту Х. Типовим є наявність системи каналних наскрізних пор в об'ємі композиту, які забезпечуються газовиділенням при випалі продуктів термоокисної деструкції вигоряючого додатку в об'ємі глинистої зв'язки і наявністю пор на границі контакту між собою зерен цеоліту. На мікрофотографіях прослідковуються переважно індивідуальні кристали цеолітової фази, а також окремі агрегати, які з'єднані між собою фрагментами поризованої глинистої зв'язки. Структура зразків характеризується присутністю достатньо великої кількості пор з розміром до 5-8 мкм. Заслугує уваги утворення для композиту на основі цеоліту типу А типowo корпускулярної пористої структури, в той час як у випадку цеоліту Х вона наближається до змішаного корпускулярно-губчастого типу, що може бути пов'язане з різною формою кристалів вихідних цеолітів



a



б

Рис. 5. Мікроструктура керамічного адсорбенту складу 80Ц/20Зв-6 на основі цеолітів: а - NaA; б - NaX

В високопористих тілах основна роль в адсорбційних явищах належить порам з розміром меншим від 0,05 мкм, в той же час пори більших розмірів, як правило, забезпечують можливість безперешкодного дифузійного переміщення молекул адсорбтиву до активних центрів адсорбції матеріалу [12]. Згідно класифікації ІЮПАК пори в широкому діапазоні їх розмірностей, поділяють на мікропори (<0,002 мкм), мезопори (0,002-0,05 мкм) та макропори (>0,05 мкм) [13]. Слід відзначити, що електронна мікроскопія, навіть з високою роздільною здатністю, не може дати вичерпної інформації щодо порової структури матеріалів саме в нижній ділянці розмірності пор (менше 0,05 мкм). Для більш повного аналізу порової структури керамічних адсорбентів і можливості кількісної оцінки розподілу пор за розмірами використано метод низькотемпературної адсорбції азоту [14]. Дослідження проводили з допомогою аналізатора сорбції газів Quantachrome NOVA 2200e на зразках синтетичного цеоліту NaX та композиту на його основі оптимального складу (маса 80Ц/20Зв-6). Одержані адсорбційні дані оброблялися з використанням методів BET, t-методу Хелсі, рівнянь Баррета, Джойнера, Галенди (ВЖН), Дубиніна-Ра-

душкевича (DR) та теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра [14, 15].

Попередніми визначеннями сорбції азоту на порошкоподібному цеоліті NaA при температурі -196°C встановлено, що даний тип цеоліту не проявляє високої сорбційної здатності, що виражається в малій кількості поглинутого адсорбтиву ($V_a=5,94\text{ см}^3/\text{г}$ при $P/P_s=0,99$). Причиною цього є зменшення, за даними Брека [1], розміру вхідних вікон в структурні пори даного типу цеоліту з $0,39\text{ нм}$ до $0,36-0,37\text{ нм}$ при температурі кипіння рідкого азоту, що є близьким до розміру молекули N_2 ($d=0,354\text{ нм}$). Тому метод низькотемпературної адсорбції азоту не може бути використаний для оцінки порових характеристик не тільки дисперсного цеоліту NaA, але й композиту на його основі через неможливість встановлення внеску цеолітової фази в загальну реальну пористість матеріалу.

Цеоліт NaX характеризується значно більшими розмірами вхідних вікон в структурні пори ($d=0,74\text{ нм}$) і проявляє високу здатність до адсорбції азоту. Отримана ізотерма адсорбції дисперсного NaX цеоліту є типовою для мікропористих матеріалів (рис. 6, крива 1) та характеризується великою крутизою в ділянці низьких відносних тисків P/P_s і відноситься до ізотерми I типу за класифікацією Браннауера [16]. Горизонтальний характер кривої адсорбції після досягнення максимуму при $P/P_s=0,1$ свідчить про наявність в структурі лише мікропор цеолітової фази та практичну відсутність пор більших розмірів.

Адсорбційна крива для композиту на основі цеоліту X хоч і проявляє деякі спільні риси з ізотермою адсорбції порошкоподібного цеоліту, проте відзначено ряд її особливостей (рис. 6, крива 2). В ділянці низьких відносних тисків спостерігається значна, типова для X цеоліту, крутизна ізотерми, яка однозначно пов'язана з зв'язуванням великої кількості адсорбтиву саме цеолітовою складовою композиту. При однакових відносних тисках на початковій ділянці ізотерми для керамічного адсорбенту питомий об'єм поглинутого азоту досягає $57,5\text{ см}^3/\text{г}$ і становить 85 % від максимальної величини адсорбції для чистого цеоліту та є співрозмірним з масовою часткою NaX цеоліту в композиті. Другою характерною особливістю є збільшення сорбції азоту композитним матеріалом при $P/P_s > 0,1$ з $58,45$ до $70,92\text{ см}^3/\text{г}$, що вказує на значний вплив вторинної порової структури керамічного адсорбенту. При цьому на ділянці $P/P_s=0,45-0,99$ спостерігається вузький капілярно-конденсаційний гістерезис, присутність якого на ізотермі адсорбції є прямим доказом існування в структурі матеріалу певної кількості мезопор. Оцінюючи форму та межі проявлення гістерезисної петлі, її ідентифіковано, за класифікацією ІЮПАК, як проміжну між типами H3 та H4, які характеризують відповідно існування в структурі цеоліто-керамічного адсорбенту пор щілинноподібної форми з відкритими кінцями і одночасно присутність як мікропор так і деякої кількості мезопор. Такий тип структури притаманний для багатьох видів адсорбентів, зокрема активованого вугілля [12].

В результаті обробки даних десорбційної гілки ізотерми з допомогою рівнянь ВДН отримані інтегральні та диференціальні криві розподілу пор за розмірами в діапазоні від $1,14$ до 89 нм (рис. 7). Аналіз поданих на рис. 7, а кривих дозволяє стверджувати про переважання в структурі матеріалу в основному мікропор цеоліто-

вої фази при одночасній присутності до 10 % мезопор, в той час як доля макропор з розміром до 89 нм є дуже незначною. Про домінуючу роль саме мікропор цеолітової фази вказує характер кривих оцінки питомої поверхні матеріалу (рис. 7, б). При порівнянні показників питомої поверхні та об'єму мікропор порошкоподібного NaX цеоліту і цеолітокерамічного композиту на його основі виявлено (табл. 3), що ці показники прямо пропорційні вмісту цеолітової фази в системі «цеоліт – керамічна зв'язка», а зниження цих величин для адсорбенту оптимального складу не перевищує 15 %, що узгоджується з результатами адсорбції рідкого азоту (рис. 6).

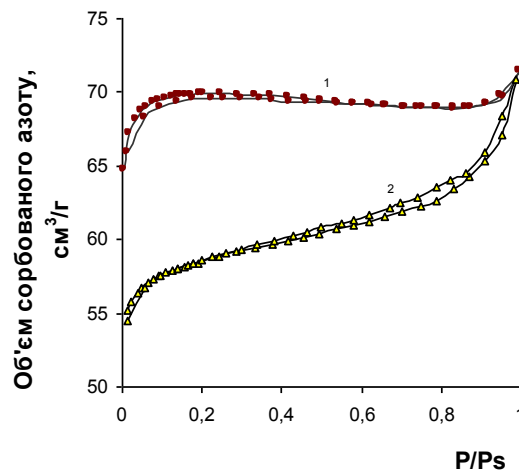


Рис. 6. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту при різному відносному тиску адсорбтиву ($T = 77\text{ К}$) на синтетичному цеоліті NaX (1) та композиті NaX-зв'язка (80Ц/20Зв-6) (2)

Результати визначення величини відкритої пористості за методикою гідростатичного зважування (табл. 2) характеризують цеолітокерамічний композит як високопористий матеріал, в той час як за результатами низькотемпературної адсорбції азоту доля відкритих пор розміром до 134 нм не перевищує 10 %. Очевидно, що в структурі цеоліто-керамічного адсорбенту основна частина ($\Pi_{\text{відкр}} \approx 50\%$) відкритої пористості викликана макропорами розміром більше 134 нм .

Другою особливістю досліджуваних цеолітокерамічних адсорбентів є незначний вміст в їх структурі закритих пор, оскільки числові значення відкритої пористості та загальної пористості є близьким і складають відповідно $58,1$ та $60,9\%$. Умовно знехтувавши впливом закритих пор проведена оцінка питомого загального об'єму пор через відкриту пористість ($\Pi_{\text{відкр}}$) і середню густину (ρ_c) з використанням залежності:

$$V_{\text{пор}}(\text{см}^3/\text{г}) = \frac{\Pi_{\text{відкр}}}{\rho_c \cdot 100}$$

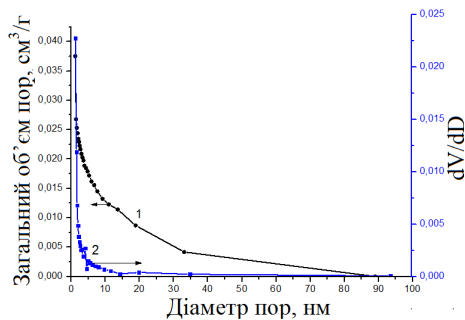
визначення загальної пористості і тієї її частини, яка оцінена за методикою низькотемпературної адсорбції азоту, виявлено, що цеолітокерамічний адсорбент містить велику кількість макропор великого розміру ($d > 0,089\text{ мкм}$). Така особливість порової структури матеріалу, ілюстрована в виді гістограми на рис. 8, забезпечує можливість проникності адсорбтиву в об'ємі адсорбенту до активних зерен цеолітової фази. Адсорбційні властивості цеолітокерамічного адсорбенту (табл. 3) обумовлені саме мікро-порами об'єм і питома

поверхня яких дуже близькі до вмісту цеолітової фази в випаленому матеріалі.

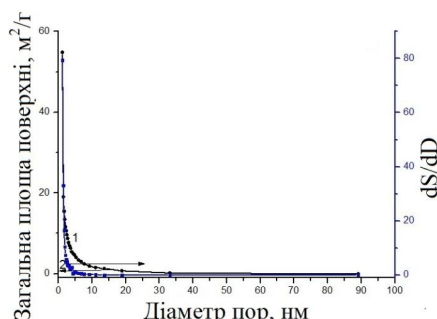
Таблиця 3

Зведені адсорбційні характеристики досліджуваних цеолітових матеріалів

Характеристика та її розмірність	дисперсний NaX цеоліт	Цеолітокерамічний адсорбент NaX (маса 80Ц/20Зв-6).
Питома поверхня, м ² /г:		
-за методом БЕТ	256,7	219,0
-за Ленгмюром	306,2	254,5
-для пор в діапазоні розмірності 1,14-89	-	54,84
nm (ВЈН десорбція) -поверхня мікропор,(DR метод)	302,6	256,2
Загальний об'єм пор при P/P ₀ ≈0,99 (діаметром менше, nm), см ³ /г	0,111 (d≤338,24)	0,101 (d≤134,36)
об'єм мікропор (DR метод), см ³ /г	0,108	0,091
об'єм мікропор (t-метод Хелсі), см ³ /г	0,109	0,085
питомий об'єм пор (ВЈН десорбція), см ³ /г	0,024	0,038
(в діапазоні розмірностей, nm)	(1,14-189,20)	(1,14-89,08)
Середній розмір пор (ВЈН десорбція), nm	1,137	1,144



а



б

Рис. 7. Інтегральна (1) та диференціальна (2) криві розподілу пор за розмірами керамічного композиту 80Ц/20Зв-6 при оцінці: а - загального об'єму пор; б - їх питомої поверхні

Виявлені закономірності формування пористої структури керамічних адсорбентів на прикладі системи «цеоліт NaX – модифікована глиниста зв'язка» є типовими для систем з іншими типами цеолітів, зокрема NaA цеоліту, оскільки в процесі випалу цеолітова фаза зберігається, а формується макропориста структура керамічної складової композиту з переважанням в основному макропор (d>0,05 мкм) при невеликому вмісті мезопор (біля 1 %).

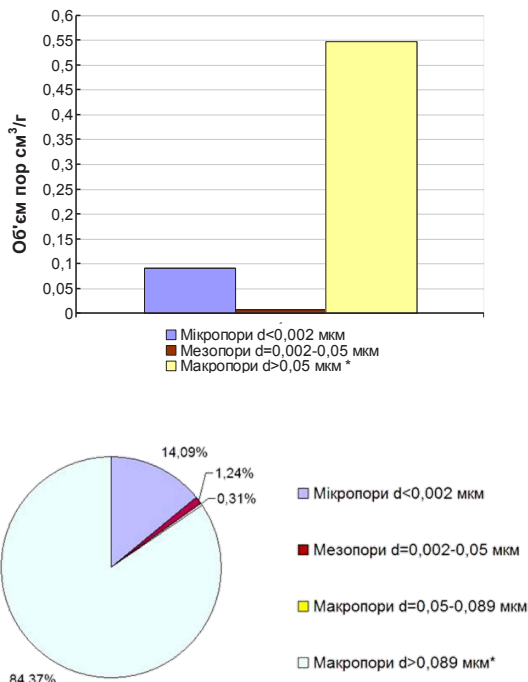


Рис. 8. Гістограми розподілу пор за розмірами в цеолітокерамічному адсорбенті NaX (маса 80Ц/20Зв-6)

4. Висновки

Запропонована технологія отримання при низькотемпературному випалі цеолітвмісних адсорбентів за керамічною технологією з використанням в якості зв'язки глинистих матеріалів, модифікованих поротворним і флюсуємим додатками. Розроблені оптимальні склади мас, які забезпечують належні показники міцності і параметрів пористості. За даними електронної мікроскопії структура адсорбентів належить до корпускулярного типу і представлена кристалітами цеолітової фази, залишкової глинистої субстанції, переважно в випадку NaX цеоліту, а також поризованою керамічною зв'язкою. Порова структура характеризується дво-modalним типом з переважанням пустот двох груп розмірностей – мікропор цеолітової фази (d<0,002 мкм) і макропор розміром більше 0,05 мкм при невеликій кількості мезопор.

Література

1. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита [Текст]: пер. с англ./ Д. Брек. – М.: Мир, 1976. – 768 с.
2. Мирский, Я. В. О работах ГрозНИИ в области синтеза цеолитов [Текст]/ Я. В. Мирский, Н. Ф. Мегедь // Сб. науч. тр. ГрозНИИ, – Вып. XXVI, часть первая – Грозный, 1974. – 175 с.

3. Способ получения катализатора, содержащего цеолит и жаропрочное связующее с низкой кислотностью [Текст]: пат. 2259878 Рос. Федерация: МПК7 В 01 J 37/00, В 01 J 29/06, С 07 С 5/27, С 10 G 45/64 / КРЕЙНЕН-ВАН БЕРС Мария Барбара Хендрика; Заявник і патентовласник ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППІЙ Б.В.- № 2002111356/04; заявл. 26.09.2000.
4. Белоцерковский, Г. М. Получение гранулированных синтетических цеолитов и изучение их пористой структуры [Текст]/ Г.М. Белоцерковский, К. Г. Ионе, Т. Г. Плачев// Сб. науч. тр. АН СССР, Синтетические цеолиты получение, исследование и применение — М.: изд. АН СССР, 1965. — 286 с.
5. Process for use of molecular sieve adsorbent blends [Текст]: пат. 6918948 США: МПК7 С 01 D 53/02, С 01 D 59/26 / Jaussaud D.- Заявник і патентовласник Zeochem LLC № 10/765,018; заявл. 26.01.04; опубл. 19.7.05.
6. Способ получения агломерированного цеолита [Текст]: пат. 2444404 Рос. Федерация: МПК7 В01J20/18 / Гладышев Н. Ф., Заявник і патентовласник ОАО "Корпорация "Росхимзащита".- № 2010126091/05; заявл. 25.06.10.
7. Akyil, S. Preparation of composite adsorbents and their characteristics [Текст]/ S. Akyil, M. Eral// Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2005. — Vol. 266, № 1. — С. 89–93.
8. Хейфец, Л. И. Влияние влаги на селективность разделения воздуха на цеолитах типа СаА [Текст]/ Л. И. Хейфец, Д. М. Предтеченская, Ю. В. Павлов // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. — 2005. — Т. 46, № 1. — С. 45–48.
9. Иванова, Л. Ю. Применение цеолитов для осушки систем малых холодильных машин [Текст]/ Л. Ю. Иванова, В. Е. Шредер, А. А. Ермаков // Вестник ТГТУ. — 2006. — www.tstu.ru/education/elib/pdf/st/2006/ivanovat.pdf
10. Солоха, І. В. Синтез цеоліту типу NaA з каоліну та кількісна оцінка його виходу [Текст]/ І. В.Солоха, М. Г. Пона, А. І. Чверенчук, О. В. Кобрин // Вісник НУ «Львівська політехніка». Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. — 2012. — № 726. — С. 323–328.
11. Книгина, Г. И. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей [Текст]: учеб. пособие / Г. И. Книгина, Э. Н. Вершинина, Л. Н. Тэчки. — М.: «Высшая школа», 1977. — 208 с.
12. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов [Текст]/ А. П. Карнаухов. — Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. — 470 с.
13. Sing, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid system [Текст]/ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul та ін. // Pure & Appl. Chem. — 1985. — Vol.57., №4. — P.603–619.
14. Вячеславов, А. С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота [Текст]/ А. С. Вячеславов, Е. А. Померанцева // Методическая разработка. — 2006. — М.: МГУ. — 55 с.
15. Патриляк, К. Адсорбционные свойства фожазитов, синтезированных in situ в каолиновых гранулах [Текст] / К. Патриляк, А. Яковенко, Л. Патриляк та ін. // Катализ и нефтехимия. —2000. —№ 5-6. — С. 16–22.
16. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] пер. с англ. / С. Грег, К. Синг. — М.:Мир, 1984. — 310 с.