

На правах рукописи

Ферапонтова Людмила Леонидовна

Получение композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека и изучение их физико-химических свойств

05.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва - 2017

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» и в Открытом Акционерном Обществе «Корпорация «Росхимзащита».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Грунский Владимир Николаевич
заведующий кафедрой общей химической технологии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Самонин Вячеслав Викторович
заведующий кафедрой химической технологии материалов и изделий адсорбционной техники
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

доктор технических наук, профессор
Богданович Николай Иванович
Заведующий кафедрой химии и химических технологий
Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится 22 марта 2017 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И.Менделеева и на официальном сайте университета <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан _____ 2017 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.204.05

О.В. Яровая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интенсификация существующих и развитие технологий нового поколения, использующих адсорбенты, сопровождается постоянным поиском новых форм адсорбирующих материалов. Требования, предъявляемые к адсорбирующим материалам, год от года становятся все более жесткими. Например, при использовании адсорбирующих материалов для создания локальных дыхательных атмосфер в системах жизнеобеспечения человека (СЖО) от поражающих факторов химической и биологической природы необходимы материалы, имеющие высокие значения массопереноса сорбата в процессе эксплуатации, устойчивые к воздействию различных нагрузок и агрессивных сред. Кроме того, адсорбирующие материалы не должны выделять в процессе эксплуатации опасных для здоровья человека веществ.

В последние 15 лет в мировой практике получения адсорбирующих материалов наблюдается тенденция использования композиционных сорбционно активных материалов (КСАМ). КСАМ относятся к материалам матричного строения, т. к. они обычно состоят из пластичной основы – матрицы и включения – наполнителей, доступных для смешения и последующего формования. Матрица определяет прочность и пластичность материала, как единого целого при воздействии различных нагрузок. Роль наполнителей выполняют сорбционно-активные материалы (так же могут присутствовать добавки, придающие специфические свойства). Их состав, структура, дисперсность, содержание в композиции определяют адсорбционные свойства КСАМ и влияют на прочность и жесткость материала. Достоинства и перспективность использования КСАМ определяется тем, что они обладают свойствами, которыми не обладает ни один из составляющих компонентов.

Исследование технологических параметров процесса синтеза КСАМ, аппаратурно-технологическое оформление этого процесса и изучение физико-химических свойств полученных материалов является актуальным в научном и практическом значении.

Диссертационная работа выполнена в рамках ФЦП «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных и импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009-2011 годы и на период до 2015 года», ГК № 9208.100 7900.13.1121 от 20.08.09г. и гранта РФФИ № 12-08-97551 «Технология получения и физико-химические свойства новых композиционных газовых поглотителей на полимерной волокнистой основе», что подтверждает актуальность и значимость проведенных исследований.

Цель работы. Разработка технологии синтеза композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена для создания локальных дыхательных атмосфер в системах жизнеобеспечения человека и изучение их физико-химических свойств.

Для достижения указанной цели поставлены и решены следующие задачи:

- обоснование выбора композиции адсорбент-наполнитель/полимерная матрица при синтезе КСАМ;

- обоснование применения КСАМ на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека;

- разработка методологии направленного синтеза КСАМ различной геометрической конфигурации для эксплуатации в системах СЖО;

- проведение комплексного исследования физико-химических свойств полученных материалов;

- проведение исследований в направлении прогнозирования состав – свойства получаемых материалов;

- разработка и введение в эксплуатацию пилотной установки получения КСАМ.

Научная новизна

1. Установлено оптимальное соотношение адсорбент-наполнитель/ полимерная матрица при синтезе КСАМ для создания локальных дыхательных атмосфер в системах СЖО с использованием в качестве исходных адсорбентов-наполнителей кристаллических цеолитов дисперсностью 3-6 мкм, а в качестве матрицы - полимеров фторпроизводных этилена.

2. Впервые, с использованием современных методов физико-химического анализа (ДТА, ДТГ и СЭМ, газовая хроматография) проведены исследования устойчивости КСАМ к термическому и механическому воздействию, а также установлены кинетические характеристики в циклах сорбция – десорбция.

3. Впервые исследован состав газовой фазы сорбентов с фторопластовой подложкой и показано отсутствие в ней вредных веществ при термическом воздействии на синтезированные КСАМ.

4. Показано отсутствие влияния матрицы из фторопласта и диффузии адсорбата во вторичной пористой структуре адсорбирующих материалов на величину энергии активации процесса десорбции в температурном интервале от 80°C до 280°C, что подтверждается идентичностью энергий активации процесса десорбции водяного пара кристаллитом NaX и синтезированных КСАМ (89,4±1,2 кДж/моль и 89,35±0,95 кДж/моль соответственно).

Практическая значимость и реализация результатов:

1. На основании полученных экспериментальных данных разработана технология получения КСАМ для эксплуатации в системах СЖО.

2. Установлено, что в качестве реологической добавки (растворителя) для улучшения пластичности системы полимерная матрица-адсорбент/наполнитель на стадии формования изделия целесообразно использовать диметилкетон (ацетон).

3. Впервые произведен выбор оптимальных технологических параметров синтеза КСАМ на основе кристаллита NaX и фторопласта марки «Ф–42В». Установлено, что массовое соотношение адсорбент-наполнитель/полимерная матрица должно составлять 80-87/20-13, соотношение растворитель/полимерная матрица – 15-30 мл/г соответственно, а удаление растворителя целесообразно проводить при температуре 55-57°C.

4. Определенная взаимосвязь между условиями синтеза и основными физико-химическими характеристиками КСАМ позволяет получать новые сорбционные материалы с заданными эксплуатационными свойствами.

5. Доказано превосходство КСАМ по критерию динамической активности по парам воды перед серийным адсорбирующим материалом NaX-B-1Г на 15 – 20 %.

6. Предложены способы получения различных КСАМ: листовых, гранулированных, блочных и других геометрических форм.

7. Разработана и введена в эксплуатацию пилотная установка получения КСАМ.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач, выборе направлений исследований, разработке методик синтеза КСАМ, определении их структурных и физико-химических характеристик, в проведении основных экспериментов и обобщении достигнутых результатов, формулировании научных положений и выводов, разработке технологической документации на разработанные КСАМ и непосредственном участии в выпуске опытных партий и испытаниях полученных образцов в системах СЖО. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

На защиту выносятся:

- обоснование применения КСАМ на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека;

- методология направленного синтеза КСАМ различной геометрической конфигурации для их последующей эксплуатации в системах СЖО;

- выявление взаимосвязи между условиями синтеза и основными эксплуатационными характеристиками получаемых КСАМ и прогнозирование состава – свойства получаемых материалов;

- комплексные исследования таких физико-химических свойств полученных материалов как устойчивость к термическому и механическому воздействию, проведение морфологических исследований и оценка кинетики процессов сорбции–десорбции водяного пара.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на Восьмых Петряновских чтениях «Развитие теории и технологии производства микро- и нановолокнистых материалов и частиц. Эксплуатация средств защиты и анализа радиоактивных и других антропогенных аэродисперсных и газообразных примесей» (Мо-

сква, 2011); XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции» (Москва, 2011); Международной конференции по химической технологии "ХТ¹²" (Москва, 2012); Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Иваново, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе: 10 статей в ведущих научных рецензируемых журналах и изданиях, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата наук. Новизна разработок защищена 10 патентами РФ.

Объем и структура работы. Материал изложен на 148 страницах. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, библиографического списка, включающего 174 наименований, 6 приложений, содержит 33 рисунка и 23 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели диссертационной работы, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена анализу развития мировых технологий адсорбирующих материалов. Рассмотрены перспективы и дано обоснование применения предлагаемых в работе методов синтеза КСАМ на основе минеральных адсорбентов-наполнителей и полимерных матриц для создания локальных дыхательных атмосфер в системах СЖО. Поставлены задачи диссертационного исследования.

Во второй главе проведено обоснование выбора комбинации адсорбент-наполнитель/полимерная матрица при синтезе КСАМ. Показано, что в качестве адсорбентов-наполнителей целесообразно использовать кристаллические цеолиты, в качестве полимерной матрицы - фторпроизводные этилена (фторопласты), а в качестве растворителя - диметилкетон. Представлены характеристики исходных веществ для синтеза. Предложен ряд методик получения КСАМ, позволяющих получать изделия различной геометрической конфигурации (листы, гранулы, блоки). Принципиальная технологическая схема изготовления листовых КСАМ представлена на рис. 1. Порошкообразный адсорбент-наполнитель смешивали в сухом виде с фторопластом в закрытом реакторе с мешалкой 4. Подачу адсорбента и фторопласта осуществляли с помощью секторных питателей 3 и 2. К полученной твердой смеси из секторного питателя 1 добавляли растворитель (ацетон) в количестве, необходимом для полного растворения полимерной матрицы и получения однородной суспензии, которую перистальтическим насосом 5 перекачивали и распределяли по стеклянной подложке 6. Для лучшего испарения растворителя подложку подогревали до температуры 40-60°C. Полученные КСАМ подвергали термообработке в вакуумно – сушильном шкафу 7 до полного удаления

растворителя и воды из пор адсорбирующего материала. Готовый КСАМ собирался в контейнер 8.

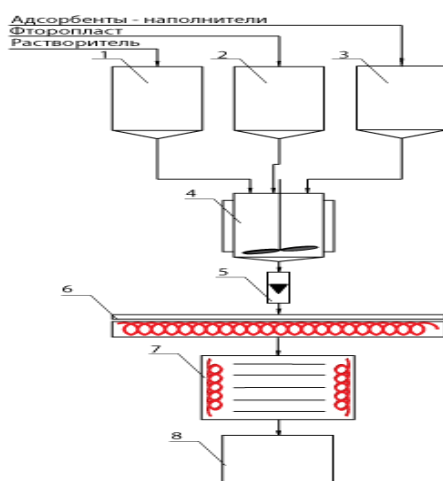


Рис. 1. Технологическая схема изготовления листовых КСАМ:

- 1, 2, 3 - секторные питатели для подачи растворителя, фторопласта и адсорбентов-наполнителей соответственно;
4 – закрытый реактор; 5 - перистальтический насос; 6 – стеклянная подложка; 7 – вакуум-сушильный шкаф;
8 – контейнер для сбора готового продукта.

Описаны методики физико-химического анализа полученных КСАМ. При проведении морфологических исследований использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Neon 40 (фирма Carl Zeiss). Механические испытания проводились на сервогидравлической машине MTS 870 Landmark (фирма MTS Systems). Термогравиметрический (ДТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов проводился на комплексе TAG – 24 фирмы “Setaram”. Исследование пористой структуры КСАМ осуществляли на основании изучения изотерм адсорбции-десорбции паров азота, зарегистрированных на измерителе сорбции газов NOVA-1200e фирмы Quantachrome Ins. Исследования адсорбционных свойств КСАМ в статических условиях проводили снятием изотерм адсорбции паров воды при 20°C эксикаторным методом. Определение динамической активности адсорбирующих материалов по парам воды и глубину осушки воздуха по точке росы проводили на специально разработанном и изготовленном стенде. Анализ выделения газообразных примесей образцами КСАМ при нагревании проводили на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором и программным обеспечением «Хроматэк Аналитик».

В третьей главе представлены результаты оптимизации условий синтеза и состава композиционных сорбционно активных материалов, исследование их физико-химические свойств. С использованием различных методик синтеза был получен ряд КСАМ при различных технологических параметрах (соотношение адсорбент-наполнитель/матрица; матрица-растворитель; дисперсность адсорбента-наполнителя; температура сушки, природа растворителя и др.). Технологические параметры изготовления листовых КСАМ и состав конечного продукта представлены в таблице 1.

Технологические параметры изготовления листовых КСАМ

Номер образца	Соотношение исходных компонентов, % масс.		Количество растворителя на 1 г связующего, мл	Температура подложки, °С	Температура в вакуум – сушильном шкафу, °С	Длительность вакуумирования листового КСАМ, ч
1	75	25	25	50	140	5
2	78	22	15	55	150	5
3	80	20	30	65	160	4
4	84	16	20	75	160	4
5	85	15	24	90	160	4
6	86	14	24	70	160	4
7	87	13	22	85	160	4
8	90	10	21	80	160	4

Синтезированные КСАМ были исследованы в тождественных условиях различными методами физико – химического анализа. Методом газовой хроматографии был оценен состав смеси, выделяемой при термообработке образцов. В ходе проведения экспериментов было установлено, что состав газовой фазы, образующейся при анализе всех образцов, практически тождественен. Поэтому в таблице 2 представлены данные, полученные при анализе образца листового КСАМ состава 80 % кристаллита NaX и 20 % фторопласта марки Ф-42В.

Таблица 2

Результат анализа состава газовой смеси образца листового КСАМ состава 80 % кристаллита NaX и 20 % фторопласта марки Ф-42В после стадии синтеза

Температура термообработки, °С	Наименование примеси	Концентрация, мг/м ³ на 1,0 г образца	ПДК _{м.р.} (ПДК _{р.з.}), мг/м ³
60	примеси отсутствуют		
125	ацетальдегид	1,65	0,10 (5)
	ацетон	4,48	0,35 (200)
150	углеводороды	0,88	(300)
	ацетальдегид	12,71	0,10 (5)
	ацетон	8,65	0,35 (200)
175	углеводороды	0,53	(300)
	ацетальдегид	5,34	0,10 (5)
	ацетон	4,74	0,35 (200)

Из представленных данных видно, что обнаруженные в составе газовой фазы вещества являются легко летучими соединениями – производными использованного в качестве растворителя ацетона. Превышения ПДК по обнаруженным органическим веществам не зафиксировано, т. е. разработанные технологии приемлемы для изготовления КСАМ, удовлетворяющих действующим санитарно-гигиеническим нормам и могут быть использованы в системах СЖО.

Испытания на сжатие показали, что от образца к образцу вид кривой деформации остается практически неизменным. Типичный вид кривой деформации представлен на рис. 2 (соотношение адсорбент-наполнитель/матрица - 85/15). Из графика видно, что кривая имеет не монотонный характер. На участке 0-0,02 наблюдается упругая деформация, сменяющаяся областью пластической деформации (0,02-0,09). При $\Delta l/l_0 \sim 0,09$ наблюдается необратимое разрушение. В материале не наблюдается единичного

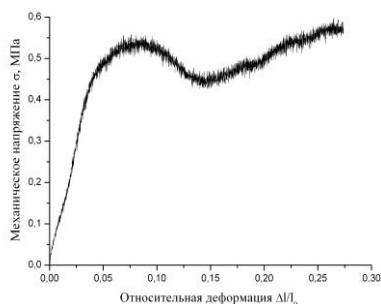


Рис. 2. График зависимости силового отклика образца КСАМ от величины его относительной деформации.

магистрального разрушения по всему сечению образца, а происходит многократное последовательное вскрытие микро- и макрообластей, содержащих скопление близко расположенных полостей и макропор. Такой характер деформации свойственен для неоднородных по структуре материалов, обладающих не регулярной макропористой структурой.

В таблице 3 представлены данные по макропрочности адсорбирующего материала на сжатие (σ) и модуль Юнга (E), из которых следует, что механические свойства КСАМ, определяемые значением модуля Юнга, с увеличением содержания полимерной матрицы возрастают, а устойчивость к воздействию на сжатие снижается, что объясняется ростом объема вторичных пор КСАМ. Аналогичные тенденции прослеживаются при испытаниях образцов КСАМ на растяжение.

Таблица 3

Механические характеристики КСАМ

Соотношение адсорбент – наполнитель/матрица, % масс.	75/25	80/20	83/17	85/15	87/13	90/10
Прочность на сжатие (σ), МПа	0,49	0,51	0,52	0,54	0,58	0,65
Модуль Юнга (E), МПа	13,0	12,4	12,2	12,0	11,7	9,4

Для определения термической устойчивости образцы КСАМ после стадии сорбции водяного пара были подвергнуты термогравиметрическому анализу. Исследования проводились на воздухе при атмосферном давлении в температурном интервале 20-500°C со скоростью нагрева 5-10 градусов в минуту. Выбор температурного интервала обусловлен тем, что при данных условиях происходит регенерация сорбентов на основе цеолита. В ходе экспериментов было установлено, что характер кривых ТГА и ДТА всех образцов КСАМ аналогичен, поэтому на рис. 3 в качестве примера приводятся результаты термических исследований образца КСАМ № 3 из таблицы 1. В диапазоне

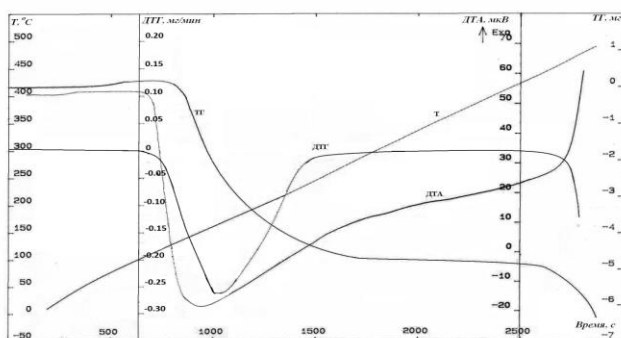


Рис. 3. Комплексный термический анализ образца КСАМ.

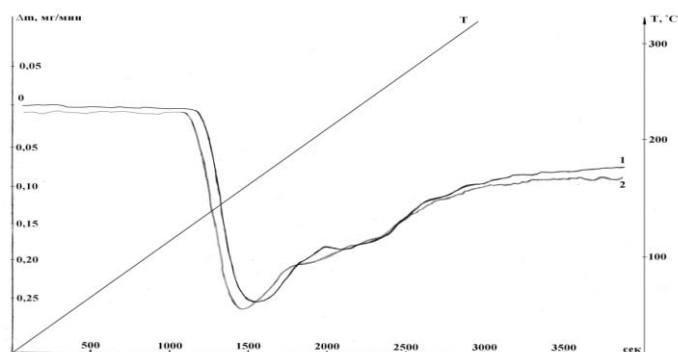


Рис. 4. Термический анализ адсорбирующих материалов: 1 – кривая ДТГ образца КСАМ № 3 из таблицы 1; 2 – кривая ДТГ исходного кристаллита NaX.

температур 80-280°C на кривой ДТА присутствует широкая полоса эндотермического эффекта, который сопровождается интенсивной убылью веса (26,1%). Процессы, происходящие в данном температурном интервале, соответствуют десорбции воды, причем удаление воды из изучаемых образцов происходит полностью. При температурах 430-450°C для разных составов начинается процесс деструкции, подтверждающийся значительным экзотермическим эффектом на кривой ДТА и убылью массы. Важно отметить тот факт, что при проведении термического анализа не зафиксировано никаких эффектов при температурах порядка 360°C (по литературным данным температура разложения фторопласта марки «Ф-42В»). Можно сделать предположение о повышении термостойкости фторопласта за счет присутствия кристаллита NaX.

В аналогичных условиях методами ДТА и ДТГ исследован исходный кристаллит NaX. Установлено (рис. 4), что характер и форма кривых ДТГ для образцов КСАМ и NaX после стадии сорбции водяного пара абсолютно тождественны на участке от 25 до 300°C. На основании расчетов по оригинальной методике с использованием результатов исследований адсорбирующих материалов методами ДТА и ДТГ, зарегистрированных в неизотермических условиях установлено, что энергия активации процесса десорбции водяного пара кристаллитом NaX и КСАМ составила $89,4 \pm 1,2$ кДж/моль и $89,35 \pm 0,95$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель составляет $k_0 = (1,2955 \pm 0,1605) \cdot 10^{10} \text{ мин}^{-1}$ и $k_0 = (1,158 \pm 0,053) \cdot 10^{10} \text{ мин}^{-1}$, а порядок реакции близок к первому: $1,02 \pm 0,02$ и $1,02 \pm 0,03$ соответственно. Это позволяет сделать вывод об отсутствии влияния матрицы из фторопласта и диффузии адсорбата во вторичной пористой структуре адсорбирующих материалов на кинетику процесса десорбции.

Сорбционные характеристики КСАМ по отношению к водяному пару

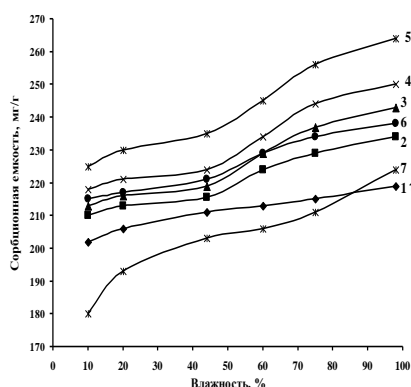


Рис 5 Изотермы сорбции водяного пара различными адсорбирующими материалами:

- 1 – КСАМ 75 % адсорбента /25% связующего;
- 2 - КСАМ 80 % адсорбента /20% связующего;
- 3 - КСАМ 83 % адсорбента /17% связующего;
- 4 - КСАМ 85 % адсорбента /15% связующего;
- 5 - КСАМ 87 % адсорбента /13% связующего;
- 6 - КСАМ 90 % адсорбента /10% связующего;
- 7 - цеолит NaX-B-1Г.

исследованы в статическом и динамическом режиме при различных условиях для выявления степени блокировки адсорбентов – наполнителей в матрице. Также проведено сравнение с аналогичными показателями серийного цеолита NaX-B-1Г. Результаты исследований в статических условиях при различной влажности воздуха и температуре 25°C в течении 5 ч приведены на рис. 5.

Исследования сорбционных характеристик адсорбентов в динамических условиях осуществляли при следующих параметрах: относительная влажность

паровоздушного потока $\omega \approx 40$ % (7-8 г/м³); температура паровоздушного потока

(20±2) °С; объемный удельный расход $Q_s = 1,20$ л/(мин·см²); высота слоя исследуемого КСАМ 150 мм. Результаты эксперимента представлены в таблице 4.

Таблица 4

Сорбционные характеристики материалов в динамических условиях

Соотношение адсорбент-наполнитель/матрица, % масс.	Плотность, г/см ³	Степень глубины осушки воздуха по точке росы, °С	Время защитного действия, мин	Динамическая активность а _д , мг/г	Коэффициент использования равновесной динамической емкости, k
75/25	0,70	-65,3	35	172	0,90
80/20	0,70	-67,3	36	180	0,92
83/17	0,71	-72,1	42	187	0,92
85/15	0,70	-72,3	45	193	0,92
87/13	0,72	-72,3	46	199	0,93
90/10	0,74	-70,1	40	196	0,92
NaX-B-1Г	1,00	-63,2	31	141	0,83

Коэффициент использования равновесной динамической емкости определялся как $k = a_d/a_p$ (a_d - динамическая емкость КСАМ, определенная к моменту появления за слоем адсорбента концентрации паров воды, равной 10% от исходной; a_p - равновесная динамическая емкость КСАМ, определенная к моменту появления за слоем адсорбента исходной концентрации паров воды)

Для исследования процессов сорбции – десорбции водяного пара в статических условиях образцы КСАМ одинаковой геометрической конфигурации помещались в эксикатор с фиксированным содержанием водяного пара и через определенные интервалы времени регистрировалось изменение массы образца. Эксперименты проводились при температуре (20±2)°С на протяжении 20 циклов сорбция – десорбция. Десорбцию образцов осуществляли вакуумированием при остаточном давлении 1 кПа и температуре 140-160°С в течение 3 часов. Таблица 5 иллюстрирует полученные результаты.

Таблица 5

Результаты исследования процессов сорбции водяного пара адсорбирующими материалами в статических условиях

Соотношение адсорбент-наполнитель/матрица, % масс.	Количество поглощенной воды после 1 ^{го} цикла сорбции за интервал времени (мин) при фиксированной влажности (%), мг/г									Количество поглощенной воды после 20 ^{го} цикла сорбции за интервал времени (мин) при фиксированной влажности (%), мг/г								
	ω = 10			ω = 44			ω = 75			ω = 10			ω = 44			ω = 75		
	30 мин	60 мин	120 мин	30 мин	60 мин	120 мин	30 мин	60 мин	120 мин	30 мин	60 мин	120 мин	30 мин	60 мин	120 мин	30 мин	60 мин	120 мин
75/25	162,7	180,8	202,1	176,7	185,4	210,9	195,3	205,2	215,7	162,3	180,4	202,0	176,8	185,3	211,0	195,2	205,0	215,5
80/20	164,1	190,3	211,2	179,8	190,0	215,5	198,2	209,1	228,7	164,0	189,6	211,2	179,4	190,1	215,2	197,4	208,7	228,4
83/17	165,0	194,1	214,3	184,5	197,3	219,6	201,8	214,4	236,9	164,7	193,6	214,2	184,6	197,0	219,3	201,4	214,5	236,4
85/15	168,4	198,7	218,1	189,0	209,5	223,8	212,4	219,7	243,8	168,1	198,4	217,8	188,9	209,4	223,6	212,4	219,3	243,3
87/13	170,9	204,5	225,6	197,8	221,4	235,8	218,9	225,1	255,9	170,7	204,3	225,3	197,6	221,5	235,6	218,4	224,7	255,6
90/10	170,6	200,0	215,2	197,4	211,0	220,3	211,7	218,8	233,6	160,8	192,7	205,6	187,0	201,3	208,9	201,3	209,3	221,2
NaX-B-1Г	141,0	160,3	180,8	151,6	182,1	197,2	182,4	192,7	200,5	131,6	151,8	171,4	142,4	171,7	186,6	171,9	177,0	179,3

Уменьшение сорбционной емкости образца КСАМ состава 90/10 и цеолита NaX-B-1Г после 20 циклов сорбция – десорбция объясняется частичным разрушением адсорбирующего материала под воздействием гидравлических нагрузок, приводящего к образованию мелкодисперсной фракции (пыли) и блокировки за счет этого пористой структуры материала.

Анализ совокупности результатов по исследованию сорбционных характеристик полученных КСАМ позволяет утверждать, что пленка полимерной матрицы из фторопласта на поверхности гранул адсорбента – наполнителя не обладает сплошностью, что обеспечивает свободный доступ молекул адсорбата в объем КСАМ. Проницаемость пленки полимерной матрицы обеспечивает сохранение сорбционной активности полученных КСАМ на уровне исходного адсорбента – наполнителя. Данный вывод под-

тверждается результатами морфологических исследований КСАМ с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представленными на рис.6. В пленке

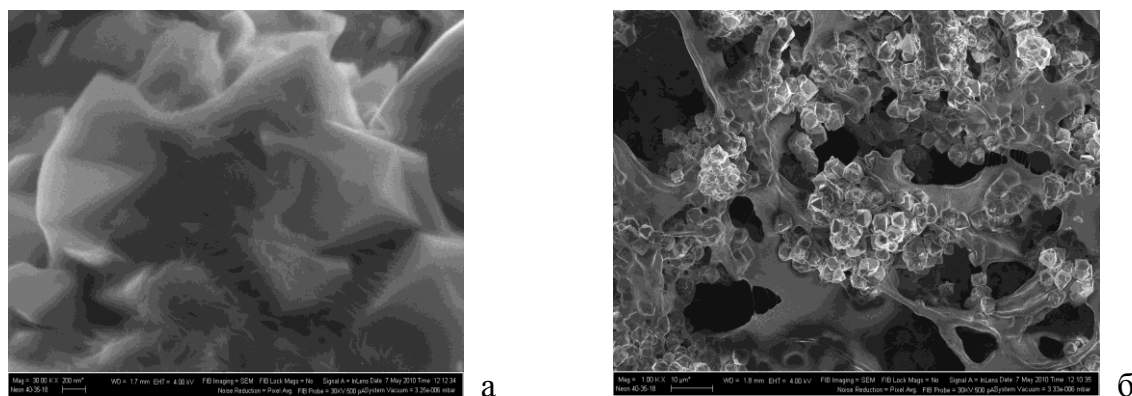


Рис. 6. Микрофотографии образцов КСАМ, увеличение в 3000 (а) и 1000 (б) раз

полимерной матрицы присутствует множество транспортных пор диаметром от 1 до 10 мкм. Адсорбент-наполнитель прочно закреплен в матрице, которая не блокирует его поры, обеспечивая доступ газа ко всему объему КСАМ, не вызывая при этом большого диффузионного сопротивления.

Из представленных данных следует, что динамическая активность по парам воды полученных КСАМ в среднем на 15-20% выше, чем у цеолита NaX-B-1Г, как в статических, так и в динамических условиях. При этом синтезированные материалы обеспечивают большее время защитного действия и более глубокую осушку воздуха. Сорбционная емкость по КСАМ по водяному пару не меняется на протяжении 20 циклов сорбция – десорбция, что свидетельствует о неизменности структуры полученных КСАМ в процессе эксплуатации.

Для выбора оптимальных параметров синтеза выполнен комплекс исследований, устанавливающий связь между основными эксплуатационными характеристиками КСАМ и условиями их получения.

Рис. 7-8 иллюстрируют влияние дисперсности исходного адсорбента-наполнителя и соотношения адсорбент-наполнитель/полимерная матрица на механические и адсорбционные свойства синтезированных КСАМ, соответственно. Как видно из представленных на рис. 7 данных, при увеличении дисперсности адсорбента-наполнителя происходит уменьшение динамической емкости и механической прочности. Это связано с влиянием двух факторов. Увеличение толщины пленки полимера, распределенной по меньшей поверхности, приводит к увеличению диффузионного сопротивления. Во вторых, происходит уменьшение удельной поверхности и предельного объема сорбционного пространства получаемых КСАМ. Снижение механической прочности объясняется уменьшением количества точечных

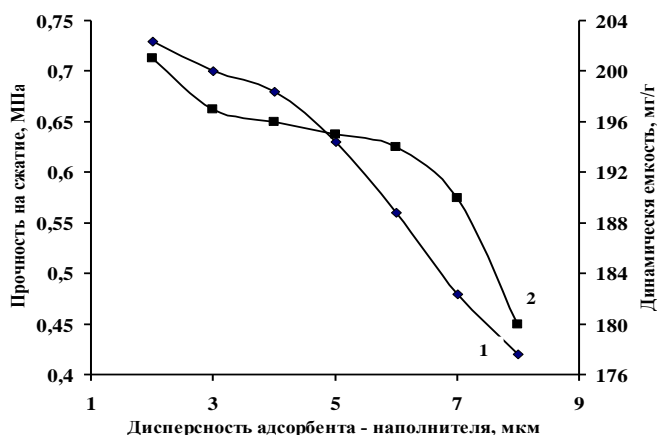


Рис. 7. Влияние дисперсности исходного адсорбента-наполнителя на механическую прочность (кривая 1) и динамическую емкость по парам воды (кривая 2) КСАМ.

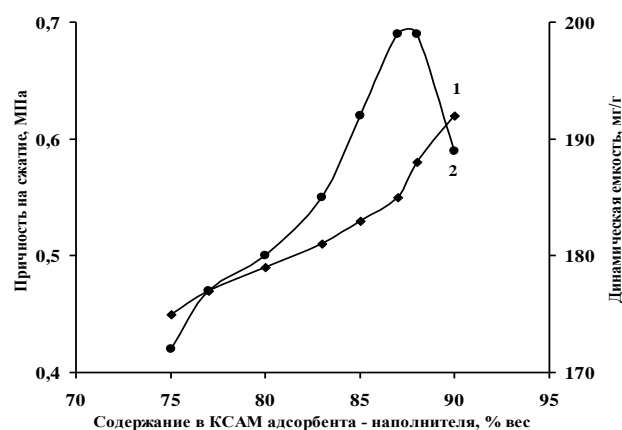


Рис. 8. Влияние содержания адсорбента-наполнителя на механическую прочность (кривая 1) и динамическую емкость по парам воды (кривая 2) КСАМ.

контактов на единицу объема между частицами адсорбента-наполнителя и матрицы. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности использования частиц адсорбента-наполнителя дисперсностью 3-6 мкм. Снижение данного параметра ниже 3 мкм приводит к агломерированию частиц адсорбента-наполнителя в суспензии, что существенно усложняет технологический процесс, но не дает значимого роста эксплуатационных характеристик КСАМ.

Из данных рис. 8 следует, что при увеличении в КСАМ содержания адсорбента -наполнителя растет механическая устойчивость к сжатию, что обусловлено увеличением точечных контактов на единицу объема между адсорбентом-наполнителем и матрицей. В ходе исследования циклических процессов сорбции – десорбции, было установлено, что при увеличении содержания в КСАМ адсорбента-наполнителя с 75 до 87% происходит рост динамической емкости по парам воды. Это, вероятно, связано с уменьшением толщины пленки матрицы, распределенной на поверхности адсорбента-наполнителя, и уменьшением диффузионного сопротивления. Дальнейшее увеличение содержания адсорбента-наполнителя приводит к снижению прочностных и адсорбционных характеристик, что может быть объяснено уплотнением структуры КСАМ (уменьшением объема вторичных пор), приводящим к замедлению диффузии молекул сорбата в объем КСАМ. Полученные данные позволяют утверждать, что при получении КСАМ предложенными способами оптимальным является весовое соотношение адсорбент-наполнитель/полимерная матрица в пределах 80 – 87/ 20 – 13.

Для оценки влияния количества и природы растворителя на механические и адсорбционные характеристики КСАМ проведены серии экспериментов с использованием в качестве растворителей диметилкетона (2-пропанон, ацетона) и метилэтилкетона (2-бутанон) при различных соотношениях растворитель/полимерная матрица. В качестве объекта исследований использованы КСАМ, полученные при дисперсности адсор-

бента-наполнителя 4-6 мкм и температуре удаления растворителя 50 и 80°C. В таблице 6 представлены результаты проведенных экспериментов.

Таблица 6

Влияние растворителя на механические и адсорбционные свойства композиционных сорбционно-активных материалов

Соотношение растворитель/полимерная матрица, мл/г	Диметилкетон		Метилэтилкетон		Температура удаления растворителя, °С
	Прочность на сжатие, МПа	Динамическая активность, мг/г	Прочность на сжатие, МПа	Динамическая активность, мг/г	
10/1	0,73	187	0,75	186	50
15/1	0,70	189	0,73	187	50
20/1	0,68	190	0,70	189	50
25/1	0,63	193	0,64	193	50
30/1	0,56	195	0,59	193	50
35/1	0,48	196	0,54	195	50
40/1	0,42	197	0,47	199	50
30/1	0,52	199	0,51	201	80

Анализ представленных в таблице 6 данных позволяет сделать ряд выводов. Во-первых, замена ацетона на метилэтилкетон практически не оказывает влияния на механические и адсорбционные свойства КСАМ. Во-вторых, снижение количества растворителя ухудшает механические и адсорбционные свойства КСАМ, что может быть объяснено как уменьшением количества транспортных пор, образующихся при удалении растворителя, так и неоднородностью структуры получаемых КСАМ вследствие неравномерного распределения частиц адсорбента – наполнителя в объеме матрицы. Увеличение количества растворителя выше указанного значения не приводит к кардинальному улучшению эксплуатационных характеристик КСАМ.

Также была выявлена взаимосвязь между температурой удаления растворителя на стадии сушки суспензии с механической прочностью готового изделия и адсорбционными характеристиками. Известно, что растворитель играет важную роль не только на стадии формования КСАМ, определяя реологические свойства суспензии адсорбент-наполнитель/полимерная матрица и выполняя функцию пластификатора, но и активно влияет на формирование вторичной пористой структуры КСАМ, выступая в качестве порообразователя. Для экспериментального подтверждения такой зависимости изготовлены образцы КСАМ (соотношение адсорбент-наполнитель/матрица - 87/13, растворитель ацетон), формование которых проводилось диспергированием в воду, нагретую до различных температур и оценены механические (прочность на сжатие σ) и сорбционные характеристики (динамическая емкость) полученных материалов.

На рис. 9 показано, что повышение температуры сушки с 25 до 57°C увеличивает сорбционную емкость образцов, в то время как механическая прочность КСАМ снижается. Причем в интервале 55-57°C наблюдается скачкообразное изменение указанных параметров. Дальнейшее увеличение температуры влияет на изменение механических и адсорбционных свойств КСАМ незначительно. Данный факт объясняется тем,

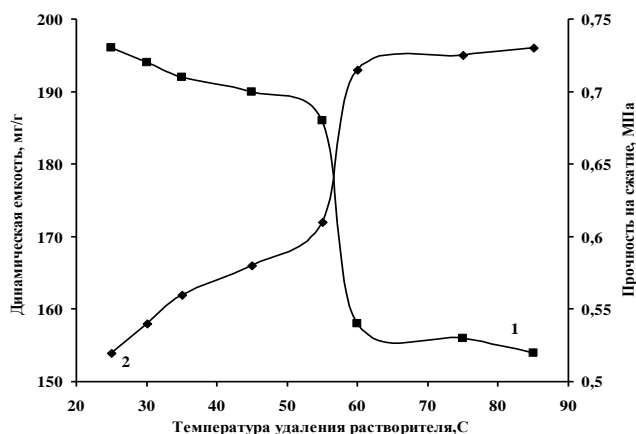


Рис. 9. Влияние температуры удаления растворителя на механическую прочность (кривая 1) и динамическую емкость по парам воды (кривая 2) КСАМ.

что в указанном температурном интервале происходит кипение ацетона, сопровождающееся его интенсивным выделением и приводящее к росту вторичных пор, оказывающее отрицательное влияние на механические свойства КСАМ, но повышающие адсорбционные характеристики.

В качестве объекта исследований при изучении пористой структуры использовались образцы листовых КСАМ. Так же были исследованы образец кристаллита NaX (образец № 5) и образец гранулированного цеолитового адсорбента NaX-B-1Г (образец № 6). Исходные данные по всем образцам представлены в таблице 7.

Таблица 7

Исходные данные по исследуемым образцам КСАМ

№ образца	Соотношение адсорбент-наполнитель/полимерная матрица, % масс.	Температура удаления растворителя, °C	Соотношение растворитель/полимерная матрица, мл/г	Дисперсность исходного адсорбент-наполнителя, мкм	Истинная плотность, г/см ³
1	90/10	50	20	4	2,05
2	85/15	50	20	4	2,02
3	80/20	50	20	4	2,03
4	75/25	50	20	4	2,01
5	100	-	-	4	1,92
6	87/13	-	-	4	2,15

Примечание. В качестве растворителя во всех случаях был использован ацетон.

Для всех исследованных образцов изотермы адсорбции азота относятся к I структурному типу в соответствии с классификацией IUPAC, характерному для микропористых адсорбентов, при этом отсутствуют существенные явления адсорбционного гистерезиса. Адсорбционные свойства, рассчитанные исходя из модельного уравнения Дубинина – Радускевича при коэффициенте подобия (аффинности) $\beta = 1,0$ и характеристики вторичной пористой структуры адсорбирующих материалов, определенные по методу ВЖН для изотерм десорбции азота, представлены в таблице 8.

Таблица 8

Результаты определения адсорбционных свойств КСАМ

№ образца	$S_{уд}$, м ² /г	E_0 , КДж/моль	d , Å	$V_{мезо}$, см ³ /г	$S_{мезо}$, м ² /г	$d_{мезо}$, нм	Содержание цеолита, %
1	844,291	16,75	8,95	0,007	5,324	4,333	89,687
2	809,460	16,18	9,256	0,014	10,305	3,504	85,796
3	736,486	16,67	9,388	0,017	11,251	2,787	81,178
4	707,752	16,95	9,306	0,019	14,480	3,143	75,317
5	854,876	16,08	9,102	0,021	10,509	3,114	100,0
6	733,846	16,11	7,938	0,016	4,68	1,911	86,986

Согласно данным таблицы, для исследованных образцов КСАМ наблюдается тенденция плавного снижения объема мезопор и их площади при увеличении содержания адсорбента – наполнителя в КСАМ с 75 до 86%. При дальнейшем увеличении содержания цеолита наблюдается резкое снижение этих величин. Характер данной взаимосвязи соответствует виду графической зависимости динамической емкости КСАМ по парам воды от соотношения цеолит/матрица (рис.8, кривая 2) с перегибом в сторону уменьшения при содержании первого компонента 87%. Очевидно, что в этой области составов происходит значительное снижение газопроницаемости материала, приводящее к ухудшению его динамических характеристик. Таким образом, еще раз подтверждается обоснованность выбора области оптимальных составов композиции адсорбент – наполнитель/полимерная матрица.

Выводы по результатам диссертационной работы:

1. Обоснован и осуществлен выбор композиции адсорбент-наполнитель/полимерная матрица при синтезе КСАМ для систем СЖО. Показано, что в качестве исходных адсорбентов-наполнителей целесообразно использование кристаллических цеолитов дисперсностью 3-6 мкм, а в качестве полимерной матрицы - фторпроизводных этилена $[-CF_2 - CF_2 -]_n$ (фторопластов). Установлено, что в качестве реологической добавки, необходимой для улучшения пластичности композиции на стадии формования сырого изделия целесообразно использовать диметилкетон (ацетон).

2. Осуществлен выбор оптимальных технологических параметров процесса получения КСАМ на основе кристаллита NaX и фторопласта марки «Ф-42В». Установлено, что массовое соотношение адсорбент-наполнитель/полимерная матрица должно составлять 80-87/20-13, соотношение растворитель/полимерная матрица - 15-30 мл/г соответственно, удаление растворителя предпочтительно проводить при температуре 55-57°C.

3. Методом газовой хроматографии изучен спектр веществ, выделяющихся при термическом воздействии на полученные композиционные сорбционно-активные материалы. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что разработанные материалы удовлетворяют действующим санитарно-гигиеническим нормам.

4. Анализ кривых ДТА, зарегистрированных в температурном интервале 80-280°C показал, что в процессе десорбции энергия затрачивается только на одну стадию - отрыв молекул адсорбата от поверхности адсорбента. Корректность данного утверждения подтверждается тем фактом, что кривые ДТА и ДТГ десорбции воды из кристаллита NaX и КСАМ практически тождественны, что свидетельствует об отсутствии влияния матрицы из фторопласта и диффузии адсорбата во вторичной пористой струк-

туре адсорбирующих материалов на величину энергии активации процесса десорбции. Данный вывод также подтверждает отсутствие влияния дисперсности кристаллита NaX на основные кинетические параметры процесса десорбции.

5. Разработана оригинальная методика оценки основных кинетических параметров процесса десорбции воды КСАМ на основании обработки результатов их исследований методами ДТА и ДТГ, зарегистрированных в неизотермических условиях. Установлено, что энергия активации процесса десорбции водяного пара кристаллитом NaX и КСАМ составила $89,4 \pm 1,2$ кДж/моль и $89,35 \pm 0,95$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель составляет $k_0 = (1,2955 \pm 0,1605) \cdot 10^{10} \text{ мин}^{-1}$ и $k_0 = (1,158 \pm 0,053) \cdot 10^{10} \text{ мин}^{-1}$, а порядок реакции близок к первому: $1,02 \pm 0,02$ и $1,02 \pm 0,03$, соответственно. Практическое равенство значений энергии активации и порядка реакции, полученные в аналогичных условиях эксперимента для кристаллита NaX и КСАМ, свидетельствуют о корректности принятых допущений в механизме процесса десорбции и факторах, влияющих на данный процесс.

6. Проведены сравнительные испытания синтезированных КСАМ с серийным адсорбирующим материалом NaX-B-1Г и доказано их превосходство по критерию динамической активности по парам воды (на $\sim 15 - 20 \%$).

7. Определена взаимосвязь между условиями синтеза и основными эксплуатационными характеристиками получаемых КСАМ и проведены исследования в направлении прогнозирования состав - свойства полученных материалов.

8. Изготовлена и введена в эксплуатацию пилотная установка получения КСАМ, разработаны технологические регламенты и технические условия на производство гидрофильного и гидрофобного сорбента листового гибкого на основе КСАМ.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Ферапонтова Л. Л., Гладышев Н. Ф., Путин С. Б. Адсорбент на основе цеолита с использованием в качестве связующего полимеров фторпроизводных этилена // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 4. С. 215-222.

2. Ферапонтова Л. Л., Гладышев Н. Ф., Путин С. Б. Получение композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолитов и органической матрицы / Труды Международной конференции "Восьмые Петряновские чтения". М.: РАН. 2011. С.128-139.

3. Ферапонтова Л. Л., Гладышев Н. Ф., Путин С. Б. Выбор оптимальных условий получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая технология. 2012. Т. 13. № 1. С. 11-17.

4. Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н.Ф., Ферапонтов Ю.А., Путин С.Б.,

Родаев В.В., Головин Ю.И. Изучение физико–химических свойств композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и полимеров фторпроизводных этилена // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. Вып. 3, С. 470-476.

5. Способ получения формованного сорбента: пат. 2446876 Рос. Федерация. № 2010136355/05; заявл. 30.08.2010, опубл. 10.04.2012, Бюл. № 10. 14 с.

6. Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н.Ф., Ферапонтов Ю.А., Родаев В.В., Умрихина М.А. О термической устойчивости композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 5. С. 844-846.

7. Способ получения гибких адсорбирующих изделий: пат. 2475301 Рос. Федерация. № 2011120012/05; заявл. 18.05.2011; опубл. 20.02.2013, Бюл. № 5. 9 с.

8. Способ получения адсорбирующего элемента: пат. 2524608 Рос. Федерация. № 2012145647/05; заявл. 25.10.2012; опубл. 27.04.2014, Бюл. № 12. 11 с.

9. Способ получения гибких композиционных сорбционно – активных материалов: пат. 2481154 Рос. Федерация. № 2011139686/05; заявл. 29.09.2011; опубл. 10.05.2013, Бюл. № 13. 14 с.

10. Способ получения гибких композиционных сорбционно – активных материалов: пат. 2543167 Рос. Федерация. № 2013102823/05; заявл. 22.01.2013, опубл. 27.07.2014, Бюл. № 21. 14 с.

11. Адсорбер: пат. 2547115 Рос. Федерация. № 2013134598/05; заявл. 23.07.2013, опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. 9 с.

12. Ферапонтова Л.Л., Грунский В.Н., Харитонов Н.И., Семенов Г.М. Исследование теплопроводности композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая промышленность сегодня, 2016. № 8. С. 9-12.

13. Ферапонтова Л.Л., Грунский В.Н. Синтез композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолитов // Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». Сборник трудов. Иваново. 2016. С.120-121.

14. Ферапонтова Л.Л., Грунский В.Н., Харитонов Н.И., Семенов Г.М. Влияние температуры удаления растворителя на свойства композиционных сорбционно - активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 8. С. 13-19.