



УДК 543.087.9

Экспериментальный стенд на основе метода окситермографии для исследования сорбционной емкости пористых термоустойчивых сорбентов

Зуев Б.К.^{1,2}, Моржухина С.В.¹, Полотнянко Н.А.¹, Воробьева М.Ю.¹, Сараева А.Е.², Роговая И.В.², Оленин А.Ю.^{2,3}, Коротков А.С.², Ягов В.В.², Филоненко В.Г.²

¹ ГБОУ ВО МО «Университет «Дубна», Дубна

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

³ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 22.11.2015 г.

Предложен новый подход и создан экспериментальный стенд на основе метода окситермографии для определения сорбционной емкости пористых материалов. Работа стенда основана на циклических процессах сорбции кислорода из воздуха при остывании образца и дальнейшей десорбции кислорода при программируемом нагреве в потоке инертного газа. Аналитическим сигналом является кинетическая кривая высокотемпературной десорбции кислорода. Приводится оценка минимального количества детектируемого кислорода ($2 \cdot 10^{-8}$ г). На примере природных цеолитов показана принципиальная возможность предложенного подхода для исследования сорбционной емкости.

Ключевые слова: окситермография, сорбенты, цеолиты, сорбционная ёмкость, пористые материалы

The experimental stand based on oxythermography method to research of sorption capacity of porous thermostable sorbents

Zuev B.K.^{1,2}, Morzhukhina S.V.¹, Polotnyanko N.A.¹, Vorob'eva M.Yu.¹, Saraeva A.E.², Rogovaya I.V.², Olenin A.Yu.^{2,3}, Korotkov A.S.², Yagov V.V.², Filonenko V.G.²

¹ University «Dubna», Moscow reg., Dubna

² V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

³ Department of chemistry, Moscow State University, Moscow

The main emphasis of this work is development of a new evaluation method of sorption capacity and the creation of the experimental equipment to testing a new method of investigation of porous solids (sorbents). At the heart of this method is a programmable heating the porous solid in a flow of non-reactive gas for instance argon, with subsequent cooling the sample to ambient temperature, whereas the sample has been blowing by gas mixture (in this case, air with a known amount of oxygen) or pure gas, whereas the gas is sorbed by the given sample. The sample is rapidly moved into the high temperature region, which is in a flow on a non-reactive gas, where this sample is heated to a specified temperature, after reaching sorption equilibrium. In this way the gas is desorbed from the volume of the investigated sorbent. With the help of sensor is the high-temperature solid electrolyte cell (HTSEC) based on zirconia for instance oxygen sensor, the desorbed oxygen from the given sample is recorded. The area integral of cruve of oxygen is the analytical

signal of this method. The consecutive order of process desorption-adsorption-desorption can be carried out as a cyclic process.

The experimental stand has created to realization and test of the new proposed method. This stand based on the existing thermal oxidation equipment which is named oxythermography. Oxythermography able in some cases to provide meaningful competition with the classical methods in such parameters as the time and cost of the analysis of a single sample. It must be pointed out that the surface of the porous material sample preparation that is to say calcination samples to remove previously adsorbed substances in a high temperature furnace is carried out also using the oxythermography. An estimation of the minimum amount of oxygen ($2 \cdot 10^{-8}$ g) was made on this showing on measurement of the analytical signal related to time. Klinoptilolity is natural porous materials two different fields - Khonguruu and Holinskoe were studied to test the developed method. The average value of the mass of oxygen and a mean-squared departure for zeolite from the deposit was $(7.70 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$ g Khonguruu, and $(31.3 \pm 1.1) \cdot 10^{-7}$ g for Holinskogo have been determined according to six consecutive measurements. The obtained results enabled to calculate the mass of oxygen adsorbed per 1 gram of the sampling materials, which is to say their sorption capacity. The results exhibit a difference in the amount and rate of released oxygen for the studied sorbents of two deposits with the same weight. Therefore, with the help of created experimental stand based on thermal oxidation equipment, the possibility in principle of the studying of porous materials with proposed approach has been exhibited.

Keywords: oxythermography, adsorbents, zeolites, sorption capacity, porous materials

Введение

Основными характеристиками оксидных и углеродных сорбентов являются удельная поверхность, объем пор, их распределение по размерам. На основе этих параметров могут быть получены величины, используемые в практических целях, такие как сорбционная емкость, насыпная плотность и др. Наиболее точными и распространенными для исследования поверхности пористых тел являются методы, основанные на процессах сорбции-десорбции. Существует несколько вариантов такого рода методик, фиксирующих изменение массы образца [1, 2], объем сорбированного/десорбированного инертного газа [3]. Наибольшее практическое применение нашли методики на основе процессов сорбции и конденсации инертного газа в порах сорбента, получившие название метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Как гравиметрический, так и сорбционно-конденсационный методы требуют изотермических условий. Если в методе БЭТ это достигается относительно просто, благодаря температуре фазового перехода жидкость-пар, то для гравиметрического анализа поддержание постоянной температуры при разных, динамически изменяющихся значениях удельного давления, представляет собой довольно сложную техническую задачу. Кроме того, оба типа методик требуют значительных затрат времени, что сказывается на их производительности, особенно при получении количественных характеристик представительных серий образцов. Данные ограничения стимулируют поиск новых недорогих экспрессных методов определения характеристик пористых материалов, например, их сорбционной емкости. Метод окситермографии способен в ряде случаев оказать существенную конкуренцию классическим методам в таких параметрах, как время и стоимость анализа единичного образца.

Основной целью данной работы являлась разработка новой методики оценки сорбционной емкости и создание экспериментальной установки для апробации нового метода исследования пористых структур твердых тел (сорбентов).

Теоретическая часть

Идея нового метода исследования пористых материалов основана на нагреве пористого твердого вещества до выбранной температуры в потоке особо чистого инертного газа (например, аргона), с последующим остыванием образца до комнатной температуры при одновременном обдуве газовой смесью (например, воздухом) или чистым газом. При этом должна происходить сорбция газа образцом. После достижения сорбционного равновесия образец быстро перемещается в высокотемпературную область, находящуюся в потоке особо чистого инертного газа, где нагревается до заданной температуры. При этом происходит десорбция газа, находящегося в объеме исследуемого пористого материала. При помощи датчика (например, датчика кислорода), расположенного в потоке газа и за областью нагрева образца, регистрируется десорбируемый из образца газ. Эту последовательность десорбции-сорбции-десорбции можно проводить в виде циклических процессов.

Для реализации данной идеи и проверки работоспособности нового метода исследования пористых материалов был создан экспериментальный стенд на основе имеющейся термоокислительной установки (окситермографа), позволяющей реализовать ранее предложенный метод окситермографии [4, 5]. В этих работах метод окситермографии был применен для определения органического вещества в анализируемом образце. Определение органического вещества осуществлялось с помощью измерения количества кислорода, затраченного на его окисление при программируемом нагреве образца в потоке бинарной смеси кислород - инертный газ. При регистрации кислорода, выходящего из реактора, в котором и осуществляется нагрев, на графике зависимости концентрации кислорода от времени появляется отрицательный пик, характеризующий количество кислорода, пошедшее на окисление органических веществ в образце. Однако, кроме потребления кислорода, в потоке газа возможен вариант регистрации его выделения при нагревании исследуемого образца. Это явление положено в основу предлагаемого подхода, для его реализации была проведена модернизация ранее созданного окситермографа.

Эксперимент

Модернизация термоокислительной установки включала в себя: 1 - создание специального блока, в котором осуществляется обдувка исследуемого пористого образца, соединенного со входом высокотемпературного реактора (в данном варианте установки обдувка пористого образца осуществлялась потоком чистого воздуха); 2 - создание циклической системы перемещения исследуемого образца из блока обдувки в высокотемпературный реактор и обратно, выполненный в виде лодочки из неокисляемого материала с внутренней термопарой, контролирующей поверхность лодочки; 3 - переключение режима работы системы дозирования в поток инертного газа кислорода на режим очистки инертного газа от кислорода; 4 - новую версию программного обеспечения работы экспериментального стенда.

Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения сорбционных характеристик пористых материалов представлена на рис.1.

Обдувка исследуемого образца осуществлялась чистым воздухом с известным количеством кислорода без паров воды с использованием генератора чистого воздуха НПП «Химэлектроника». При введении образца в реактор, в котором осуществляется его нагрев в потоке особо чистого инертного газа (аргона),

регистрировали выделение кислорода. В созданной установке также, как и в методе окситермографии, регистрация кислорода, выделяющегося из исследуемого пористого материала, осуществляется высокотемпературной твердоэлектrolитной ячейкой (ВТЭЯ) на основе стабилизированного диоксида циркония, обладающего ионной проводимостью кислорода. Аналитическим сигналом является изменение тока, проходящего через ВТЭЯ, расположенную за высокотемпературным реактором. Очистка инертного газа от остаточного содержания кислорода также осуществляется с помощью ВТЭЯ.

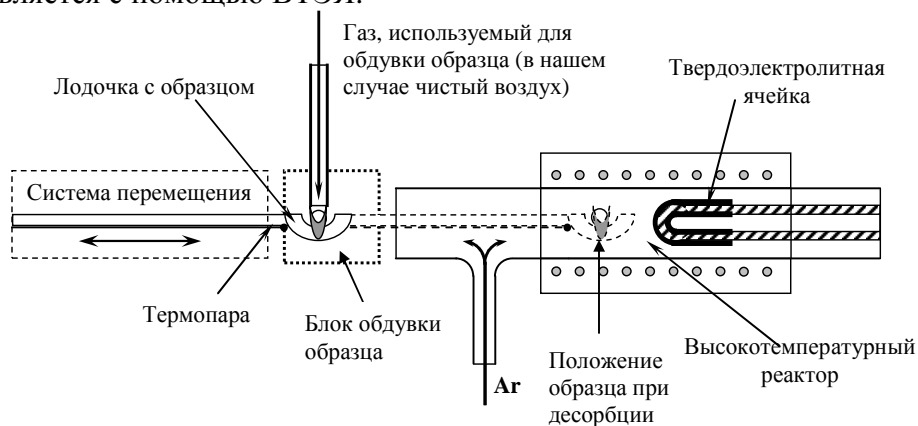


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения сорбционных характеристик пористых материалов

Для оценки минимального количества кислорода, которое может быть зарегистрировано с помощью данной установки, была измерена зависимость аналитического сигнала от времени при введении пустой лодочки в поток инертного газа, проходящего через реактор. Из полученной зависимости был выбран временной участок, в котором происходит выделение кислорода из исследуемого образца, который не превысил 50 секунд, также было найдено среднее значение тока и стандартное отклонение — «сигма». По закону Фарадея ток, прошедший сквозь ячейку (интеграл пика), может быть переведен в массу или объем молекулярного кислорода, десорбированного с поверхности образца в области высоких температур.

Применяя «три сигма критерий», было определено минимальное количество кислорода, которое можно зарегистрировать за время длительности пика выделения около 50 секунд, которое составило $2 \cdot 10^{-8}$ грамм. Другой важной характеристикой установки является выбор условий температурной дегазации исследуемых образцов. Программируемый нагрев реактора осуществлялся с помощью электропечи. Максимальная температура нагрева составляла 850°C . Был измерен пространственный профиль распределения температуры и установлены зоны в реакторе, в которые следует помещать лодочку с анализируемым образцом для его нагрева до определенной температуры.

Созданное программное обеспечение установки позволяет: поддерживать заданную температуру реактора, осуществлять введение лодочки с исследуемым образцом в заданную зону реактора; регистрировать кинетику и количества кислорода, выходящего из реактора в поток инертного газа; обрабатывать пики выделения кислорода из исследуемых пористых материалов; контролировать изменение температуры исследуемого образца.

Методика исследования пористых материалов включала в себя следующие этапы. На первом этапе проводится обжиг образца в высокотемпературной печи, поскольку исходный образец содержит на поверхности слой сорбированного

вещества, способный исказить результаты исследования его сорбционных свойств. Для устранения влияния данного фактора лодочку с пористым материалом с помощью программируемой системы перемещения, вводят в высокотемпературную область реактора (температура нагрева образца выбирается так, чтобы не было структурных изменений) в поток инертного газа, где происходит десорбция соединений поверхностного слоя. По существу данный этап является пробоподготовкой поверхности пористых материалов. Критерием окончания процесса является отсутствие изменения аналитического сигнала кислорода на ВТЭЯ. Переход ко второму этапу выполняется путем экспрессного перемещения исследуемого образца из высокотемпературной части реактора в специальной блок для его обдувки. В процессе остывания образца происходит сорбция газа, обдувающего исследуемый пористый материал. На третьем этапе образец с помощью системы перемещения быстро вводится в высокотемпературную часть реактора так, чтобы он находился в потоке инертного газа, поступающего на датчик. При нагреве образца происходит десорбция газа, которым в специальной камере производилась обдувка исследуемого пористого материала. Выделенный газ переносится потоком инертного газа аргона к измерительному датчику. Аналитическим сигналом является интеграл пика десорбированного кислорода.

Обсуждение результатов

Для апробации разработанного метода в качестве объекта исследования были использованы природные пористые материалы клиноптилолиты двух различных месторождений - Хонгуруу и Холинское. Содержание клиноптилолита в туфе: Хонгуруу – 82 - 85%; Холинское – 55 - 60%. Химический состав анализируемых образцов представлен в табл. 1. Максимальная температура нагрева образцов составила 300 °С.

Таблица 1. Химический состав клиноптилолит-содержащих туфов в NH_4^+ форме (вес. %)

Состав	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	Fe_2O_3	P_2O_5	TiO_2	Sr	LOI*
Хонгуруу	73.90	10.82	0.27	0.73	0.19	0.31	0.022	0.86	0.037	0.16	0.004	12.48
Холинское	66.51	11.87	1.28	1.71	0.24	0.15	0.08	0.43	0.036	0.28	0.017	14.44

* LOI - потери при прокаливании, вес. %

На рис. 2 приведены кинетические кривые, а в табл. 2 количества кислорода (в граммах), десорбированного из цеолитов разных месторождений.

Таблица 2. Количество кислорода, выделившегося из образца при высокотемпературной десорбции

Цеолит	Масса образца, г	Масса десорбированного кислорода $\times 10^{-7}$, г						Среднее значение $\times 10^{-7}$, г	Сорбционная емкость $\times 10^{-7}$, г/г
		8.15	7.87	7.81	7.53	7.57	7.29		
Хонгуруу	0.0261	8.15	7.87	7.81	7.53	7.57	7.29	7.70 ± 0.3	295
Холинское	0.0277	29.7	31.2	31.8	32.7	31.8	30.5	31.3 ± 1.1	1129

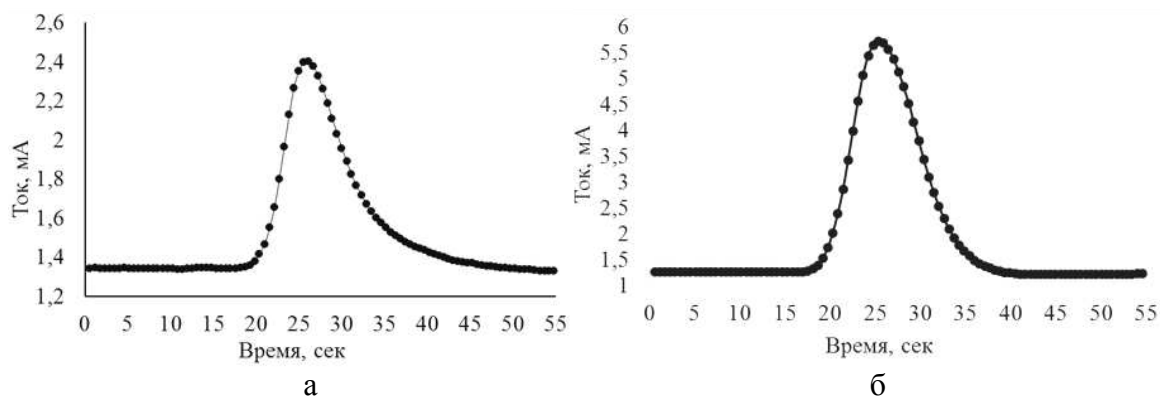


Рис.2. Кинетические кривые выделения кислорода для двух образцов клиноптилолитов: а – Хонгуруу б – Холинское

На основании шести последовательных измерений определено среднее значение массы кислорода со среднеквадратичным отклонением, которое для цеолита из месторождения Хонгуруу составило $(7.70 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$ грамм, а для Холинского $(31.3 \pm 1.1) \cdot 10^{-7}$ грамм, соответственно. Полученные результаты позволили рассчитать массу кислорода, приходящуюся на 1 грамм исследуемых пористых материалов, то есть их сорбционную емкость (см. табл. 2).

Заключение

Результаты проведенного анализа показали различие в количестве и скорости выделяющегося кислорода для изученных сорбентов двух месторождений при одинаковой массе образцов. Таким образом, с помощью созданного экспериментального стенда на основе термоокислительной установки (окситермографа) показана принципиальная возможность предложенного подхода для исследования пористых материалов, в частности, определения их сорбционной емкости. В настоящий момент по результатам исследования оформляются заявки на патенты РФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 14-43-03617.

Список литературы

1. Герг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.Мир. 1984.306 с.
2. Von Kienle H., Bäder E. Aktivkohle und ihre Industrielle Anwendung. Stuttgart. Ferdinand Enke Verlag Publ. 1980. 208 p.
3. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. Vol. 60. No 2. pp. 309-319.
4. Зуев Б.К. Патент РФ, № 2411509, 2010.
5. Зуев Б.К., Моржухина С.В. // *Вестник Московского государственного областного университета.* 2009. № 4. С. 47-52.

References

1. Gerg S., Singh K., Adsorption, surface area, porosity. M., Mir Publ., 1984, 306 p.
2. Von Kienle H., Bäder E., Aktivkohle und ihre Industrielle Anwendung. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag Publ., 1980, 208 p.

3. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* 1938, Vol. 60, No 2, pp. 309-319.

4. Zuev B.K. *Patent RF*, no. 2411509, 2010.

Зуев Борис Константинович – д.т.н., профессор, зав. лабораторией, кафедры химии, новых технологий и материалов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; государственный университет «Дубна», Дубна

Моржухина Светлана Владимировна – к.х.н., доцент, зав. кафедрой химии, новых технологий и материалов, государственный университет «Дубна», Дубна

Полотнянко Наталья Александровна – к.х.н., доцент кафедры химии, новых технологий и материалов, государственный университет «Дубна», Дубна

Воробьева Мария Юрьевна – аспирант кафедры химии, новых технологий и материалов, ассистент, государственный университет «Дубна», Дубна

Роговая Ирина Валерьевна – младший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Сараева Анастасия Евгеньевна – младший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Оленин Андрей Юрьевич – к.х.н., ведущий научный сотрудник, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва; старший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Коротков Андрей Сергеевич – научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Ягов Владимир Викторович – старший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Филоненко Владислав Григорьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

5. Zuev B.K., Morzhuhina S.V., *Bulletin of the Moscow State Regional University*, 2009, No 4, pp. 47-52.

Zuev Boris K. – Professor of Chemistry, new technologies and materials, the Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow; Dubna State University, Dubna, zubor127@yandex.ru

Morzuhina Svetlana V. – PhD on chem., Department of Chemistry, new technologies and materials, the senior lecturer of Department of Chemistry, new technologies and materials, Dubna State University, Dubna

Polotnyanko Natalia A. – PhD on chem., Department of Chemistry, new technologies and materials, Dubna State University, Dubna

Vorobieva Maria U. – Post Graduated student, assistant of the department of chemistry, new technologies and materials, Dubna State University, Dubna

Rogovaya Irina V. – junior researcher associate, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow

Saraeva Anastasia E. – junior researcher associate, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow

Olenin Andrei Yu. – PhD on chem., Leading researcher, Department of Chemistry, M.V.Lomonosov MSU, Moscow., Senior Researcher, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow

Korotkov Andrei S. – Researcher, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow

Yagov Vladimir V. – Senior Researcher, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow

Filonenko Vladislav G. – the candidate chem. sciences, research associate, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow