

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

« Адсорбенты на основе двойных солевых систем в порах матриц: влияние фазового состава на сорбционные свойства»

Грекова Александра Дмитриевна

Введение

Адсорбция является важной частью ряда промышленных процессов, таких как очистка и осушка газов и жидкостей, поддержание влажности, кондиционирование воздуха и др. Для повышения их эффективности необходимо "гармонизировать" процесс и адсорбент, т.е. создать адсорбент, удовлетворяющий специфическим требованиям конкретного приложения.

Явление изменения свойств твердых растворов, по сравнению со свойствами чистых компонентов, хорошо известно. Показано, что при образовании твердого раствора монотонно изменяются параметры кристаллических решеток, причем в первом приближении эта зависимость параметра от содержания растворенного компонента носит линейный характер [1]. Изменение параметра кристаллической решетки при образовании твердого раствора приводит и к изменению физико-химических свойств системы. Это используется для целенаправленного изменения свойств материалов и их адаптации к требованиям различных технологических процессов (изменение температур плавления, температур образования сольватов и т.д.) [2,3,4].

Данная работа посвящена изучению влияния фазового состава двойных солевых систем, заключенных в поры матриц, на их сорбционные характеристики и возможности использования таких систем для целенаправленного модифицирования свойств сорбентов.

Цель работы

Изучить закономерности влияния фазового состава двойных солевых систем на их сорбционное равновесие с парами метанола и аммиака.

Основные задачи

- 1)Синтезировать сорбенты на основе двойных солевых систем.
- 2)Исследовать фазовый состав и сорбционное равновесие синтезированных образцов с парами метанола и аммиака.
- 3)Выявить закономерности влияния фазового состава двойной солевой системы на её сорбционные свойства. Изучить возможность синтеза сорбентов с заданными свойствами путем варьирования фазового состава солевой системы, помещенной в поры матрицы.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1) Синтез модельной серии сорбентов на основе галогенидов бария и кальция $(\text{BaCl}_2+\text{BaBr}_2)/\text{SiO}_2$, $(\text{BaCl}_2+\text{BaBr}_2)/\text{Verm}$, $(\text{CaCl}_2+\text{CaBr}_2)/\text{SiO}_2$ (в качестве матриц силикагель и вспученный вермикулит) с различным мольным соотношением солей в порах матриц.

2) Исследование фазового состава композитов методом РФА.

3) Исследование сорбционного равновесия систем: $(\text{BaCl}_2+\text{BaBr}_2)/\text{SiO}_2$ – аммиак, $(\text{BaCl}_2+\text{BaBr}_2)/\text{Verm}$ – аммиак, $(\text{CaCl}_2+\text{CaBr}_2)/\text{SiO}_2$ – метанол (измерение изостер и изотерм сорбции). Определение термодинамических характеристик сорбционного равновесия ΔH° и ΔS° .

4) Определение температур начала десорбции в системах $(\text{BaCl}_2+\text{BaBr}_2)/\text{Verm}$ – аммиак, $(\text{BaCl}_2+\text{BaBr}_2)/\text{SiO}_2$ – аммиак методом термопрограммируемой десорбции.

5) Исследование кинетики сорбции паров аммиака композитами $(\text{BaCl}_2+\text{BaBr}_2)/\text{Verm}$ методом температурного скачка.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Предварительный анализ литературных данных по фазовому составу двойных солевых систем позволил выделить круг солей, представляющих интерес, а именно, образующих твердые растворы (системы LiCl-LiBr , $\text{CaCl}_2\text{-CaBr}_2$, $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$) или двойные соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$, $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$, $\text{CaCl}_2\text{-LiCl}$, LiBr-SrBr_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2$). На первом этапе предпочтение было отдано системе на основе галогенидов лития (LiBr+LiCl). Эти соли обладают близкими параметрами решётки и согласно литературным данным образуют твердый раствор. Были выбраны соли с общим катионом и разными анионами, так как в работе [3] показано, что при использовании солей с разными анионами и общим катионом твердый раствор образуется лучше, чем в случае солей с общим анионом и разными катионами. Кроме того, композиты на основе индивидуальных солей обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к парам воды и метанола и являются очень перспективными сорбентами для АТН и других приложений.

Механизм сорбции включает в себя стадию образования сольвата в соответствии с реакцией соли S с парами сорбтива V



При фиксированной температуре T, эта реакция начинается при определенном давлении p^* , таком, что

$$\ln K(p^*) = -\Delta G^\circ/RT \quad (2),$$

где ΔG° – стандартная энергия Гиббса реакции (1) [5]. Именно это выражение будет в основном определять форму характеристической кривой (изотермы, или изобары) сорбции паров V композитом [6].

Возможность изменения порогового давления p^* , путём помещения в поры матрицы смеси двух солей (S1 и S2) изучалась на примере системы (LiCl+LiBr)/SiO₂[7]. Серия композитов с разным мольным соотношением S1/S2 была синтезирована методом пропитки по влагеёмкости. Фазовый состав композитов был изучен методами РФА, сорбционное равновесие с парами метанола и воды – методом термогравиметрии. Показано, что при образовании в порах матрицы фазы твердого раствора солей наблюдается сдвиг изобар сорбции относительно изобар композитов на основе индивидуальных солей. Причиной этого является изменение термодинамических параметров ΔH° и ΔS° реакции образования сольвата, а, следовательно, и равновесного давления p^* . Величина сдвига изобар сорбции зависит от соотношения S1/S2 [7].

Таким образом, ранее была показана принципиальная возможность изменения сорбционных характеристик системы, путем помещения в поры матрицы двойных солевых систем. Дальнейшие исследования будут направлены на разработку методики получения сорбентов с заданными свойствами (конкретной температурой образования сольвата и т.д.).

Оборудование: установки для измерения изостер и изотер сорбции, установка для измерения кинетики методом температурного скачка, термовесы.

Использованная литература

1. Арзамасов, Б.Н., Макарова, В.И., Мухин, Г.Г. *Материаловедение: Учебник для вузов.* – М: Наука, 1974. – 255 с.
2. Feilchenfeld, H., Fuchs, J., Kahana, F., Sarig, S. The melting point adjustment of calcium chloride hexahydrate by addition of potassium chloride or calcium bromide hexahydrate // *Solar Energy.* - 1985. – N 34. - P. 199-201.
3. Chun, Y. L., Ken-ichi, A. Ammonia absorption into alkilene earth metal halide mixtures as an ammonia storage material // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – N 43. - P. 7484-7491.
4. Chun, Y. L., Ken-ichi, A. Effect of the Cl/Br ratio of a CaCl₂ – CaBr₂ mixture used as an ammonia storage material // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. - N 43. - P. 6494-7000.
5. Карапетьянц, Д. *Химическая термодинамика.* М.: Наука, 1984. - 613 с.
6. Gordeeva, L.G., Freni, A., Resticcia, G., Aristov, Yu.I. Adsorptive Air Conditioning Systems Driven by Low Temperature Energy Sources: Choice of the Working Pairs // *Journal of Chemical Engineering of Japan.* - 2007. - V. 40/ - N 13/ - P. 1287-1291.
- 7 Grekova A.D., Gordeeva LG., Kriger T.A., Aristov Yu.I. Adsorption properties of composite materials (LiCl+LiBr)/silica // *Microporous and Mesoporous Materials, Volume 126, Issue 3, December 2009, Pages 262-267*