

А. Ю. Зюзин, В. И. Коробков, И. Н. Бекман

### МЕТОД РАДИОАКТИВНОГО ДИФФУЗИОННОГО ГАЗОВОГО ЗОНДА В ИССЛЕДОВАНИИ НЕОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ АДсорбЕНТА

Создание адсорбентов с оптимальной пористой структурой требует привлечения эффективных методов контроля за пространственной организацией гранулы адсорбента и ее изменениями при протекании рабочих процессов. В силу высокой чувствительности диффузионных явлений к строению твердых тел представляется перспективным использование для диагностики адсорбентов радиоактивных газовых зондов.

Целью настоящей работы является применение одного из вариантов метода диффузионного газового зонда - метода продольного среза совместно с техникой автордиографии (АРГ) - для характеристики сорбентов и катализаторов, перспективных с точки зрения использования их в процессах переработки серосодержащих природных газов. Диффузионным радиоактивным зондом служил сероводород, меченный  $^{35}\text{S}$ . Объектами исследования являлись гранулы цеолита типа 4А и гранулированные адсорбенты на основе оксида алюминия

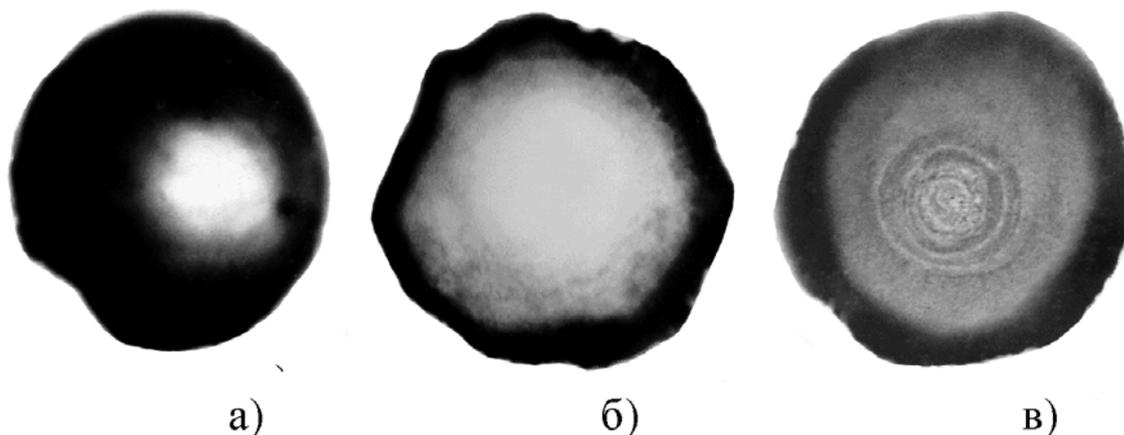


Рис.1 Авторадиограммы распределения  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  по аншлифу гранулы адсорбента (10-кратное увеличение). а — цеолит 4А, б — адсорбент на основе оксида алюминия типа CR, в - адсорбент на основе оксида алюминия типа AM.

CR и AM — промышленные катализаторы реакции Клауса, разработанные фирмой SNEA.

В ходе эксперимента образцы, представляющие собой сферические гранулы диаметром 4 - 6 мм, предварительно дегазировали в течение 1.5 ч при температуре  $300^\circ\text{C}$  в вакууме  $\sim 0.13$  Па. Затем в баллон с образцами напускали меченый сероводород. Насыщение гранул  $\text{H}_2^{35}\text{S}$  проводили при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. Образцы после насыщения охлаждали и заливали эпоксидной смолой. После застывания смолы алмазным диском изготавливали аншлифы по диаметру гранулы адсорбента. Слои шлифовали для лучшего контакта с фотопластинкой. Аншлифы приводили в контакт с ядерной фотопластинкой типа Р. После экспонирования и фотографической обработки авторадиограммы фотометрировали.

Следует отметить, что высокая подвижность сероводорода является существенным препятствием на пути использования АРГ для исследования концентрационных профилей диффузанта в связи с возможной десорбцией сероводорода из образца в ходе его обработки и экспонирования фотоматериала. Десорбция приводит к искажениям концентрационного профиля

и появлению ореолов на автордиограмме. Эти трудности были преодолены путем глубокого охлаждения образца в ходе всех манипуляций с ним. Другая трудность связана с высокой химической активностью  $H_2S$ , в частности с его способностью реагировать с серебром фотоэмульсии, что может привести к появлению псевдофотографических эффектов. Для предотвращения подобных эффектов в ходе экспозиции между фотопластинкой и образцом помещали тонкую лавсановую пленку,

На рисунке приведены автордиограммы распределения  $H_2S$  по срезу гранул адсорбентов различного типа. Из рис. 1а видно, что в цеолите типа 4А  $H_2S$  диффундирует в виде ступенчатого фронта. Полученные данные свидетельствуют о наличии сильной концентрационной зависимости эффективного коэффициента диффузии сероводорода в цеолите 4А. АРГ обнаруживает несимметричный характер диффузии зонда в этом типе цеолита, что связано с неоднородностью строения гранул адсорбента.

На АРГ распределения  $H_2S$  в гранулах адсорбента типа CR (см. рис. 1б) концентрационный профиль распадается на два участка: приповерхностная область, для которой характерен ступенчатый фронт, и область значительно более слабого потемнения, интенсивность которого уменьшается при диффузии к центру образца. Полученные данные свидетельствуют о наличии двух механизмов диффузии и, следовательно, о присутствии в адсорбенте двух типов транспортных пор.

Сравнение АРГ для образцов АМ (см. рис. 1в) и CR (см. рис. 1б) показывает, что адсорбент CR поглощает большее количество сероводорода, чем адсорбент АМ. На АРГ продольного среза адсорбента типа АМ видно наличие ступенчатого фронта в приповерхностной области гранулы (более узкого, чем в случае CR) и более слабого однородного (в среднем) потемнения внутренней области. При этом АРГ регистрирует узкие концентрические слои («луковичная» структура), обладающие как повышенной, так и пониженной адсорбционной способностью. Таким образом, метод диффузионного радиоактивного газового зонда в сочетании с АРГ обнаруживает неоднородность строения гранулы адсорбента АМ, что может обусловить невоспроизводимость свойств адсорбента данного типа.

Полученные результаты показывают, что технология изготовления гранул цеолита 4А приводит к асимметричному распределению пор по диаметру гранулы, технология приготовления гранул АМ приводит к возникновению локальных неоднородностей структуры в виде узких коаксиальных колец с пониженной или повышенной локальной адсорбционной способностью, а гранулы адсорбента типа СК обладают достаточно однородной структурой. Нам представляется возможным рекомендовать метод радиоактивного газового зонда совместно с техникой продольного среза и автордиографическим контролем за распределением диффузанта, для диагностики промышленных адсорбентов.