

Кельцев Н. В.

Основы адсорбционной техники. М., «Химия», 1976.

Книга посвящена теории и практике адсорбции. В ней данный процесс рассмотрен как комплекс равновесных и кинетических закономерностей адсорбционно-десорбционного цикла и вспомогательных стадий. Значительное место уделено описанию технологии и аппаратного оформления, а также технико-экономическим показателям современных адсорбционных процессов очистки, осушки и разделения газов, в том числе в движущемся слое адсорбента. Рассмотрены новые каталитические процессы на основе промышленных адсорбентов. Показано большое значение адсорбционных процессов для защиты окружающей среды.

Книга рассчитана на инженерно-технических и научных работников, занимающихся исследованием, проектированием и применением процессов адсорбции на химических и смежных с ними производствах. Она может быть полезна для преподавателей и студентов химико-технологических вузов.

512 с., 58 табл., 313 рис.; список литературы 864 ссылок.

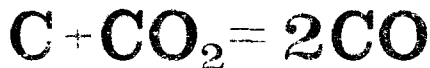
3 ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ

82

Активные угли	82
Получение активных углей	83
Особенности активных углей	86
Классификация активных углей	89
Зольность активных углей	91
Силикагели	91
Получение и технология производства силикагелей	92
Типы промышленных силикагелей	97
Приближенное определение структурных характеристик силикагеля	98
Активная окись алюминия	100
Промышленный ассортимент	101
Технология производства	103
Цеолиты	105
Природные цеолиты	105
Синтетические цеолиты	110
Молекулярно-ситовые свойства цеолитов	112
Получение и характеристика гранулированных цеолитов	118
Гранулирование цеолитов без связующих веществ	122
Кислотостойкие цеолиты	123
Природные глинистые породы	127
Литература	132

3

Основные виды промышленных адсорбентов



Активные угли

Активные угли — пористые углеродные адсорбенты [1]. Их получают из различных видов органического сырья. твердого топлива различной степени метаморфизма — торфа, бурого и каменного угля, антрацита, древесного материала (дерева, древесного угля, опилок, отходов бумажного производства), отходов кожевенной промышленности, веществ животного происхождения, например костей. Угли, отличающиеся высокой механической прочностью, производят из скорлупы кокосовых и других орехов, а также из косточек плодов.

В наиболее развитых в промышленном отношении странах активные угли выпускаются в большом количестве и в широком ассортименте. Так, в США производится более 90 марок углей, причем по объему потребления отрасли образуют следующий убывающий ряд: очистка питьевой и сточных вод, рафинирование сахара, очистка газов и рекуперация паров, производство каучука, получение медикаментов, очистка смазочных масел, производство пластмасс, электрогальваностегия, очистка спирто-водных растворов и вин. Ежегодное производство активных углей в США превышает 70 тыс. т. В Японии потребление порошкообразного активного угля еще в 1965 г. достигло 15 тыс. т, а гранулированного угля — 2 тыс. т [2]. Основным направлением применения порошкообразного угля в Японии является рафинирование сахара, а гранулированного угля — производство катализаторов.

Развивающиеся страны используют в качестве основы для получения активных углей преимущественно местное сырье. Так, в Индии угли получают из стеблей, скорлупы, коры и других частей тропических растений [3]. Особенно высокой адсорбционной способностью обладает уголь, полу-

ченьный карбонизацией кожуры высушенных плодов люфы. Среди социалистических стран, кроме Советского Союза, производство активных углей в значительном масштабе осуществляется в Польше и Югославии. В Польше источником сырья для получения активных углей под названием «карбоноль» служат березовые или буковые древесные угли. Югославская химическая промышленность при производстве активных углей под названием «карбозак» также использует различные сорта древесины.

Получение активных углей

При производстве активного угля вначале исходный материал подвергают термической обработке без доступа воздуха, в результате которой из него удаляются летучие (влага и частично смолы). Структура образовавшегося углясырца — крупнопористая; и он не может непосредственно быть использован как промышленный адсорбент. Задача получения ажурной микропористой структуры решается в процессе активации. Активация производится двумя основными методами: окислением газом либо паром или обработкой химическими реагентами.

При парогазовой активации чаще других реагентов используют двуокись углерода и водяной пар. Процесс в присутствии двуокиси углерода ведут при температуре около 900 °С. При этом часть угля выгорает:



Долю угля, выгоревшего при активации, называют «степенью обгара». Наиболее микропористые угли образуются при степени обгара 50%. При степени обгара 50—75% получают разнороднопористые активные угли с достаточно развитой микро- и макропористой структурой, а при степени обгара выше 75% — макропористые угли.

В связи с тем что реакция углерода с двуокисью углерода эндотермическая, в систему требуется непрерывно подводить тепло.

В качестве окислителя иногда применяют водяной пар. Окисление паром проводят при 850 °С согласно реакции:

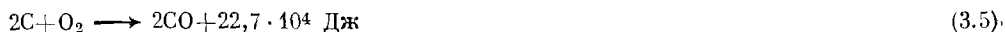


Параллельно протекает побочная экзотермическая реакция



Реакция угля с паром катализируется окислами и карбонатами щелочных металлов. Поэтому их в небольшом количестве иногда добавляют к исходному сырью при производстве активных углей. Катализаторами процесса являются также соединения железа и меди.

Активация воздухом или другим кислородсодержащим газом



применяется на практике редко.

Вследствие высокой экзотермичности и больших скоростей реакции при осуществлении процесса в крупном масштабе возникла проблема отвода тепла.

Из-за неравномерности температурного режима в реакторе структура углей, получающихся в результате парогазовой активации, отличается неоднородностью.

Другой вид активации заключается в обработке угля солями, которые при высокой температуре выделяют газ-окислитель (например, CO_2 , O_2): карбонатами, сульфатами, нитратами, а также кислотами-окислителями (азотной, серной, фосфорной и др.). Широкое распространение получила обработка угля горячими концентрированными растворами некоторых солей. Чаще других применяют хлористый цинк. Эти реагенты переводят целлюлозу в раствор, а при повышении температуры из раствора выделяется аморфный высокодисперсный углерод, образующий микропористую структуру. Угли, полученные химическим активированием, называют в соответствии с применяемым реагентом, например «уголь хлорцинковой активации».

Химическая активация проводится при 200—650 °С. Каждый из реагентов имеет свои достоинства и недостатки [4]. Обработку серной кислотой ведут при температуре не выше 200 °С, полученный после выщелачивания уголь обладает в сухом состоянии незначительной адсорбционной способностью. При активации фосфорной кислотой необходимы температуры в пределах 375—500 °С; в этих условиях возникают проблемы, связанные с коррозией аппаратуры. Активацию хлористым цинком проводят при 550—650 °С. Недостатком метода является некоторое загрязнение угля следами солей цинка. В качестве активаторов иногда применяют хлористый магний, хлористое железо, хлористый алюминий, тиоцианат калия, карбонат натрия и другие вещества.

Процессы химической активации характеризуются коэффициентом пропитки — отношением массы безводного активатора к массе сухого исходного углеродистого материала. Вначале с увеличением коэффициента пропитки происходит развитие микропористости угля, и за счет этого увеличивается суммарный объем пор. При высоких значениях коэффициента пропитки объем микропор уменьшается и развивается макропористость. При степени пропитки два уголь, полученный хлорцинковой активацией, содержит преимущественно крупные поры.

Активный уголь, полученный методом химической активации, отличается большей однородностью структуры партии в целом, чем структура партии угля парогазовой активации. Кроме того, идентичность структуры при химической активации сохраняется и в гранулах: их периферийные и внутренние участки однотипны. Поэтому для прецизионных кинетических измерений следует применять только угли, активированные химическими методами.

Медицинские активные угли за рубежом готовят, как правило, пропиткой угля-сырца растворами сульфида и сульфата калия. После пропитки уголь подвергают активации при 900—1000 °С. При этом протекает реакция



Чтобы получить уголь высокой чистоты, продукт активации обрабатывают раствором сульфида калия, промывают соляной и плавиковой кислотами, а затем из адсорбента при 600 °С удаляют сернистые соединения в токе двуокиси углерода. После водной промывки, сепарации и сушки уголь поступает в упаковочное отделение.

Схема получения гранулированных активных углей методом хлорцинковой активации (рис. 3,1) описана Флешером [5]. Раствор хлористого цинка (удельная плотность $1,8 \text{ г/см}^3$) и пылевидный исходный материал вводят в аппарат 1 и перемешивают пасту в течение 3 ч при 90°C . Обычно коэффициент пропитки составляет $1,0-1,4$. Учитывая коррозионность среды, внутреннюю часть аппарата выполняют из бронзы. Пластичная паста после охлаждения подвергается формованию в машине 2, внутри футерованной также бронзой. В зависимости от назначения размер отверстий фильер формовочной машины позволяет получить угольные цилиндрики диаметром от 2 до 6 мм. Влажные гранулы сушат при температуре до 180°C во вращающейся печи 3. Длинные гранулы при этом обламываются, образуя частицы длиной 3—12 мм. Активацию проводят также во вращающейся печи 4 в противотоке с бескислородным газом при $600-700^\circ\text{C}$. Отходящие газы содержат пары и аэрозоль хлористого цинка, которые частично рекуперировать после охлаждения газа. При активации улетучивается 30—60% хлористого цинка, использованного для приготовления пасты.

Для того чтобы увеличить степень улавливания хлористого цинка, после конденсационного отделения 11 устанавливают абсорбционные колонны 12, орошаемые разбавленным раствором хлористого цинка, и (или) электрофильтры 13. Степень улавливания аэрозоля в электрофильтрах достигает 98%. Уголь после активации насыщен хлористым цинком. Его удаляют

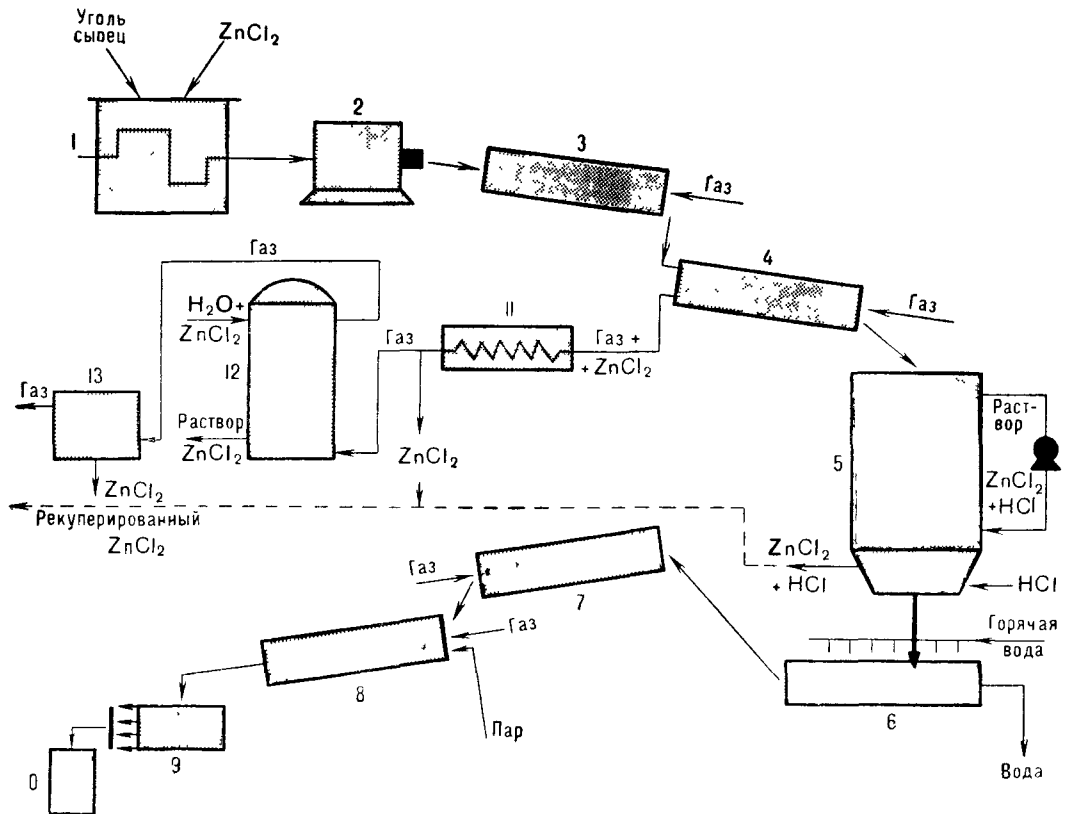


Рис. 3,1

Схема получения гранулированных активных углей методом хлорцинковой активации:

1 — смеситель; 2 — формовочная машина; 3, 7 — сушилки; 4, 8 — печи для активации; 5 — экстрактор; 6 — аппарат для промывки гранул водой; 9 — классификатор; 10 — тара; 11 — конденсатор; 12 — абсорбер; 13 — электрофильтр.

в вертикальной экстракционной колонне 5, через которую циркулирует разбавленный раствор хлористого цинка, подкисленный соляной кислотой.

В нижней части аппарата остаток хлористого цинка вымывают горячей соляной кислотой. Рекуперированный хлористый цинк возвращают в процесс. Экстракция продолжается несколько часов. Затем угли промывают водой (поз. 6) до тех пор, пока кислотность и содержание хлор-ионов в промывных водах не снизятся до заданного уровня. Гранулы угля сушат во вращающейся сушилке 7 и подвергают дополнительной активации паром в печи 8. При дополнительной активации происходит не только улучшение пористой структуры продукта, но и окончательно удаляется соляная кислота. Продукт классифицируют по размерам на фракции (поз. 9) и упаковывают в тару 10.

Схема приготовления порошкообразных углей принципиально мало отличается от схемы получения гранулированных углей, но расходные показатели при этом значительно ниже, что предопределяет более низкую стоимость порошкообразных углей. При получении 1 т порошкообразных углей расходуется 300 кВт·ч электроэнергии, 2000 м³ коксового газа, 0,4—0,6 г хлористого цинка. Соответствующие показатели на 1 т гранулированного угля: 1200 кВт·ч, 5000 м³ и 1,0—2,2 г.

Особенности активных углей

Активные угли как промышленные сорбенты имеют ряд особенностей, определяемых характером их поверхности и пористой структуры [6]. Поверхность углерода электронейтральна, и адсорбция на углях в основном определяется дисперсионными силами взаимодействия.

Как правило, структура угля представлена гаммой пор всех размеров, причем адсорбционная емкость и скорость адсорбции компонентов промышленных газов определяются содержанием микропор в единице массы или объема гранул. В процессе адсорбции микропоры объемно заполняются адсорбатом.

Это было отчетливо показано Щербаковым при исследовании адсорбции углеводородов на углях, полученных из одного исходного сырья методом хлорцинковой активации с разным коэффициентом пропитки. Образцы углей имели близкий размер зерен (1,5—2,7 мм), одинаковое развитие переходной пористости (0,11—0,13 см³/г), но различались объемом микропор $V_{\text{мн}}$ (0,28—0,43 см³/г) и соответственно константой предельного адсорбционного объема (0,29—0,44 см³/г).

Характеристика образцов приведена ниже:

Показатели	№ образца			
	1	3	3	4
Гравиметрическая плотность, г/см ³	0,485	0,470	0,447	0,414
Зернение, мм				
2,7—2,0	33,2	34,0	31,6	56,8
2,0—1,5	63,7	62,8	63,8	42,0
1,5—1,0	3,0	3,0	4,6	1,0
Содержание, %				
зола	7,4	7,1	7,9	5,0
калия	0,20	0,26	0,27	0,10
серы	0,46	0,47	0,67	0,63
Прочность, %				
МИС-8	88,5	87,5	87,0	86,0
МИС-10	68,2	68,9	68,0	69,5

Объем пор, см ³ /г				
$V_{ми}$	0,28	0,32	0,33	0,43
$V_{пер}$	0,11	0,13	0,12	0,11
$V_{ма}$	0,28	0,31	0,35	0,35
V_{Σ}	0,67	0,76	0,80	0,80
Структурные константы				
W_0 , см ³ /г	0,29	0,33	0,35	0,44
$V \cdot 10^6$ по бензолу	0,44	0,54	0,54	0,67
Адсорбционная способность, г/100 г				
$a_{C_3H_8}$	9,0	12,8	13,0	14,2
$a_{C_2H_6}$	16,2	20,6	20,8	26,1

Равновесная адсорбционная способность по пропану при его концентрации в газовой фазе 6% и температуре 25 °С закономерно возрастает с увеличением микропористости. Соответствующие показатели по *n*-гептану находятся в той же последовательности. Одновременно увеличение микропористости угля приводит к увеличению скорости поглощения углеводорода и в равных условиях к уменьшению высоты работающего слоя. На рис. 3,2 это отчетливо иллюстрировано применительно к системе *n*-гептан — активный уголь. При концентрации *n*-гептана 1,6% (об.) и скорости потока газа в адсорбере 2 л/ (см²·мин) высота работающего слоя с развитием микропористости снижается с 9 см (образец 1) до 4,5 см (образец 4).

Улучшение равновесной и кинетической характеристик у наиболее микропористых углей приводит к повышению динамической активности слоя адсорбента заданной высоты в процессах рекуперации и очистки.

При выборе типа адсорбента для промышленных установок следует учитывать два отличительных свойства активных углей: гидрофобность и горючесть.

Адсорбция воды на углях протекает по необычному механизму. Изотермы адсорбции воды на активных углях имеют S-образную форму (рис. 3,3). Дисперсионные силы взаимодействия молекул воды (параллельно 54,2) с углеродной поверхностью очень малы. Начальные вогнутые участки изотерм определяются хемосорбционным процессом образования прочных кислородсодержащих радикалов, присоединенных к атомам углерода на поверхности микропор [7]. Эти радикалы получили название «поверхностных окислов».

Образование поверхностных окислов связано с существованием водородных связей с молекулами углерода. Поверхностные окислы являются в свою очередь адсорбционными центрами, к которым за счет водородных связей происходит присоединение других молекул воды [8]. Число адсорбционных центров по мере повышения давления резко возрастает, образуются и непрерывно увеличиваются ассоциаты молекул воды, в результате чего адсорбционная способность резко увеличивается.

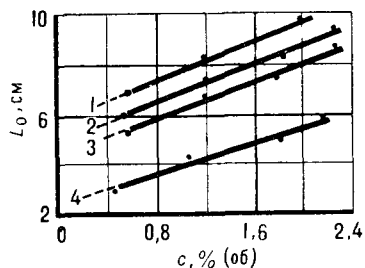


Рис. 3,2

Высота работающего слоя L_0 при извлечении *n*-гептана из потока газа в слое активных углей с возрастающим (1 → 4) объемом микропор [температура 25 °С, скорость потока 2 л/ (см²·мин)].

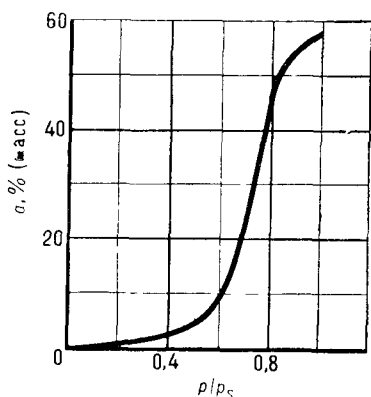


Рис. 3,3

Изотерма адсорбции паров воды на активном угле.

или жидкой среды. Активный уголь — единственный гидрофобный тип промышленных адсорбентов, и это качество предопределило его широкое использование для рекуперации паров, очистки влажных газов и сточных вод.

Лишь в некоторых случаях, когда извлекаются микропримеси из газового потока и продолжительность стадии очистки велика, влажность среды в заметной степени снижает адсорбционную емкость угля по извлекаемому компоненту. К такому случаю относится поглощение сероуглерода из вентиляционных выбросов вискозного производства.

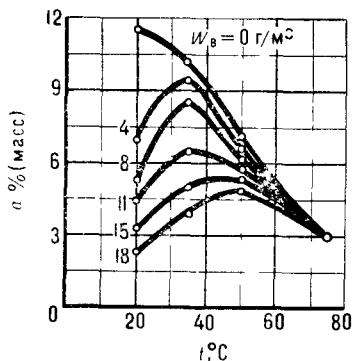


Рис. 3,4

Зависимость адсорбционной способности активного угля АРТ по сероуглероду ($c_0 = 1 \text{ г/м}^3$), извлекаемому из воздуха с различным влагосодержанием W_v , от температуры процесса.

В конечном итоге весь адсорбционный объем микропор заполняется водой. Объем поглощенной углем воды при высоком относительном давлении ($p/p_s = 0,9$) близок к предельному адсорбционному объему его микропор (в рассматриваемом случае $0,57 \text{ см}^3/\text{г}$). Следовательно, адсорбционная способность угля по парам воды тесно связана с его микропористостью. Этот вывод подтвержден данными термogravиметрического анализа образцов активных углей, выдержанных во влажной воздушной атмосфере [9]. Сравнение линий ДТА и ТГ позволило установить, что с увеличением микропористости емкость активных углей по влаге повышается.

Насыщение угля влагой — процесс чрезвычайно медленный: равновесие устанавливается в течение нескольких месяцев. Вследствие этого в большинстве реальных технологических процессов влажность среды практически не оказывает влияния на эффективность извлечения примесей из газовой среды.

Температура производственного помещения ($\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$) и абсолютная влажность выводимого из вискозного цеха воздуха являются постоянными.

На рис. 3,4 построена диаграмма, на которой температурные зависимости адсорбционной способности выражены для каждой абсолютной влажности исходного воздуха производственных помещений [10]. Из рисунка видно, что только изобара сероуглерода, извлекаемого из абсолютно сухого воздуха, имеет ниспадающую форму. Все остальные кривые проходят через максимум. Этот максимум связан со специфическими особенностями сорбции воды углями: с одной стороны, при повышении температуры, как и следует по законам физической адсорбции, адсорбционная способность по извлекаемому компоненту снижается, но, с другой, — при этом понижается относительная влажность, процесс переходит в область, где образования ассоциатов молекул воды не происходит, т. е. в область начального участка изотермы. В этой области влияние

влаги на сорбцию примесей незначительно. Максимум постепенно сдвигается с 35 (при абсолютной влажности воздуха 4 г/м³) до 50 °С (при 18 г/м³).

Следовательно, температурный режим стадии очистки должен выбираться с учетом влажности исходного воздуха производственных помещений. Рекомендуемые рабочие температуры в адсорбере (или в адсорбционной секции аппарата, если процесс проводится в подвижном слое) в рассматриваемом случае составляют в зависимости от влажности газа: 20 °С (0); 30—35 °С (4—12 г/м³); 35—50 °С (12—18 г/м³).

Универсальность выводов по влиянию влажности газовой фазы на адсорбционную способность угля доказана исследованием поглощения паров этанола, бензола, *n*-гептана и бутилацетата из воздуха, содержащего пары воды [11, 12]. При этом установлено, что влияние влажности паровоздушной среды на адсорбцию паров органических растворителей, характеризующееся падением адсорбционной емкости углей, проявляется, если концентрация целевого компонента ниже 30 г/м³.

Искусственное понижение относительной влажности воздуха (т. е. уменьшение совместной адсорбции водяного пара) является действенным средством повышения адсорбционной способности активных углей при их применении для извлечения компонентов из влажных газов.

Отрицательной особенностью активного угля как адсорбента является его горючесть. В воздушной атмосфере окисление углей начинается при температурах выше 250 °С. Однако известны случаи пожаров на углеадсорбционных установках при более низких температурах. Очевидно, этот факт следует объяснить образованием пирофорных соединений железа типа FeS и Fe₂S₃ в результате сероводородной коррозии аппаратуры. Загорание пирофорных соединений происходит при относительно низких температурах, и в слое они являются очагами воспламенения всей массы угля. Чтобы уменьшить пожароопасность, к углю при его изготовлении иногда добавляют до 5% силикагеля. Такой адсорбент называют силикарбоном.

Классификация активных углей

По размеру и форме частиц активные угли подразделяют на гранулированные и порошкообразные. Гранулированные угли изготавливаются обычно в форме цилиндриков диаметром 2—5 мм, причем высота цилиндрика всегда больше диаметра. Гранулированные угли применяются главным образом на установках со стационарным слоем адсорбента при очистке и разделении технологических потоков в газовой фазе. Чтобы увеличить интенсивность массообмена, гранулированный уголь иногда дробят и после рассева получают узкие фракции, например: 0,15—0,25; 0,25—0,55; 0,55—1,65; 1,65—2,35 и 2,35—4,70 мм. Дробленые угли применяют во всех вариантах адсорбционных процессов: при проведении процесса как в газовой, так и в жидкой фазе со стационарным, движущимся или псевдооживленным слоем адсорбента.

Порошкообразные угли состоят из частиц величиной менее 0,15 мм. Их используют исключительно для очистки веществ в жидкой фазе.

Основные показатели активных углей приведены ниже:

Плотность, г/см ³	
гравиметрическая	
гранул	0,3—0,6
порошка	0,2—0,4
кажущаяся, гранул	0,6—0,9
истинная	1,9—2,2
Теплоемкость сухого угля	
кДж/(кг·К)	0,84
ккал/(кг·°С)	0,20
Теплопроводность (при 30 °С)	
Вт/(м·К)	0,17—0,28
ккал/(м·ч·°С)	0,15—0,24

В зависимости от назначения угли подразделяют на газовые, рекуперационные и осветляющие. Каждый тип отличается характерной структурой пор.

Газовые угли предназначены для улавливания относительно плохо сорбирующихся компонентов (например, этилена) или паров, присутствующих в газах в небольшой концентрации. Кроме того, этот сорт углей может быть применен и для очистки вод от примесей веществ с небольшим размером молекул, в частности для дезодорации питьевой воды, извлечения иода из буровых вод и т. д. Газовые угли должны обладать большим объемом микропор, высокой крутизной изотермы (следовательно, малой величиной структурной константы B) и умеренно развитой переходной пористостью, обеспечивающей интенсивность диффузии адсорбата внутрь зерна адсорбента (не ниже 0,1 см³/г).

Представителями газовой серии в отечественной промышленности являются угли типа СКТ. Они имеют следующие показатели: гравиметрическая плотность 0,38—0,50 г/см³, суммарный объем пор $V_{\Sigma} = 0,75—1,10$ см³/г, объем микропор $V_{ми} = 0,45—0,60$ см³/г, объем переходных пор $V_{пер} = 0,10—0,28$ см³/г, объем макропор $V_{ма} = 0,16—0,25$ см³/г, удельная поверхность переходных пор $s_{пер} = 60—180$ м²/г, константа $B = 0,65—1,00 \cdot 10^{-6}$ [12].

Газовый уголь АГ-2 в отличие от угля СКТ имеет две микропористые структуры. Суммарный объем микропор ($V_{ми} = 0,30$ см³/г) и суммарный объем всех пор ($V_{\Sigma} = 0,60$ см³/г) у этого угля значительно ниже, переходная пористость слабо развита ($V_{пер} = 0,05$ см³/г, $s_{пер} = 33$ м²/г), объем макропор (0,25 см³/г) соответствует этому показателю для угля СКТ. Гравиметрическая плотность равна 0,6 г/см³.

Уголь КАД-иодный, применяемый в основном для удаления иода и других микропримесей из вод, близок по бидисперсной микропористой структуре к углю АГ-2 ($V_{ми} = 0,30$ см³/г), но имеет значительно более развитую переходную ($V_{пер} = 0,15$ см³/г, $s_{пер} = 110$ м²/г) и макропористость ($V_{ма} = 0,51$ см³/г). Его суммарный объем пор $V_{\Sigma} = 1,00$ см³/г, а гравиметрическая плотность 0,38 г/см³.

Самые мелкие поры газовых углей доступны для паров веществ с молекулярной массой до 150. Поэтому с позиции собственно адсорбции их возможно использовать и для поглощения хорошо адсорбирующихся паров. Но, если пары этих веществ находятся в значительной концентрации, определяющее значение для выбора типа угля приобретает стадия десорбции. Поэтому для улавливания паров органических растворителей из воздуха и для решения ряда аналогичных задач применяют рекуперационные угли типа АР-3 и АРТ. Уголь АР-3 имеет две микро-

пористые структуры и следующие показатели: $V_{\Sigma} = 0,70$, $V_{\text{ми}} = 0,33$, $V_{\text{пер}} = 0,07$, $V_{\text{ма}} = 0,30$ см³/г; $s_{\text{пер}} = 50$ м²/г; $W_{01} = 0,19$ см³/г; $W_{02} = 0,18$ см³/г; $B_1 = 0,74 \cdot 10^{-6}$; $B_2 = 3,42 \cdot 10^{-6}$.

Осветляющие угли предназначены для поглощения относительно крупных молекул или микросуспензий из жидких сред. Они отличаются развитой переходной пористостью: удельная поверхность переходных пор составляет в среднем около 140—150 м²/г. Для применения в фармацевтической промышленности применяют осветляющий уголь, получаемый на основе древесины путем парогазовой активации. После активации уголь подвергают измельчению в порошок. Особое внимание в этом случае обращают на зольность угля и состав золы. Так, общее содержание соединений железа в угле, применяемом для фармацевтических целей, не должно превышать 0,05%. Если древесный уголь применяют для осветления различных пищевых продуктов, допускается содержание соединений железа (в пересчете на Fe) до 0,2%. Другой порошкообразный осветляющий уголь марки ОС используют для удаления из жидкостей высокомолекулярных красителей и смолистых примесей.

Иногда осветляющие угли применяют в гранулированном или дробленом виде. Основной размер гранул угля АГС-4, используемого для обесцвечивания сахарных сиропов, составляет 2,0—3,5 мм. Молотый древесный уголь МД используют для решения многочисленных задач обесцвечивания и осветления растворов.

Зольность активных углей

Практически все промышленные активные угли содержат в том или ином количестве зольные примеси. Зола и ее ингредиенты (минеральные примеси) являются катализаторами многих нежелательных реакций, которые могут протекать в адсорбере. Ниже будет показано, что на зольных углях при адсорбции сероводорода в присутствии воздуха стимулируется образование серной кислоты. При повышенных температурах, характерных для стадии десорбции (например, 250 °С), на зольных углях интенсивно протекает разложение нестойких адсорбатов. Так, значительная часть этилового спирта при 250 °С превращается в ацетальдегид и двуокись углерода. Содержание ацетальдегида в этанольном конденсате после стадии десорбции из малозольного угля составляет 0,025%, а из угля, содержащего 30% золы, 6,2%.

Силикагели

Одним из наиболее распространенных в промышленной практике минеральных адсорбентов является силикагель, который обладает хорошо развитой пористостью.

По внешнему виду силикагель представляет собой твердые зерна: прозрачные или матовые, бесцветные или светло-коричневые. Выпускается силикагель в виде шариков, таблеток или кусочков неправильной формы, с зернами размером в пределах 0,1—7,0 мм. В зависимости от аппаратного оформления можно рекомендовать следующий гранулометрический состав силикагеля:

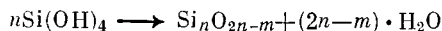
0,1—0,25 мм — для процессов с кипящим слоем адсорбента;

0,50—2,0 мм — для жидкофазных процессов и процессов с движущимся слоем адсорбента;

2,0—7,0 мм — для процессов в газовой фазе со стационарным слоем адсорбента.

Силикагели получают на основе двуокиси кремния, которая, как известно, существует в кристаллической (кварц, тридимит, кристобалит) и аморфной формах.

Силикагель по своей химической природе является гидратированным аморфным кремнеземом ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Гидратированный аморфный кремнезем — реакционноспособное соединение переменного состава, превращения его протекают по механизму поликонденсации [13]:



Процесс поликонденсации приводит к образованию частиц коллоидных размеров, причем эти частицы имеют форму, близкую к сферической, и размер в пределах 20—200 Å (при специальных методах обработки могут быть получены частицы и значительно больших размеров).

При высушивании гидрогеля кремневой кислоты структурная сетка из связанных между собой сферических частиц сохраняется. В результате увеличения числа частиц и возникновения прочных связей между ними образуется жесткий кремнекислородный каркас. Поры этого каркаса рассматриваются как зазоры между частицами. Основные характеристики пористой структуры определяются размером частиц и плотностью их упаковки. На химические и адсорбционные свойства силикагеля в значительной мере оказывает влияние наличие группы $\equiv \text{Si}-\text{OH}$. OH-группы занимают в основном вершины тетраэдров, выходящие на поверхность скелета силикагеля [14].

Силикагель — один из самых первых минеральных синтетических адсорбентов, нашедших широкое применение в промышленной практике. Несмотря на то что в последние годы бурно развиваются адсорбционные процессы с использованием уникальных кристаллических сорбентов — цеолитов, силикагель не потерял своего промышленного значения. Более того, ожидается существенный рост спроса на силикагели.

Основные преимущества силикагелей:

низкая температура, требуемая для регенерации (110—200 °C) и, как следствие, более низкие энергозатраты, чем при регенерации других промышленных минеральных сорбентов (окись алюминия, цеолиты);

возможность синтеза силикагелей в широком интервале заданных структурных характеристик при использовании достаточно простых технологических приемов;

низкая себестоимость при крупнотоннажном промышленном производстве;

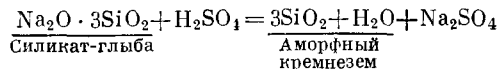
высокая механическая прочность по отношению к истиранию и раздавливанию.

Получение и технология производства силикагелей

Известны различные методы получения силикагелей: осаждением аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами; смешением силикатов щелочных металлов с легко гидролизующимися солями; гидролизом галогеновых соединений кремния; термическим разложением кремний-

органических соединений или четыреххлористого кремния. Однако практически все промышленное производство силикагелей в мире основано на первом из этих методов.

Кремнийсодержащим сырьем при получении силикагеля является твердый силикат натрия (силикат-глыба), а в качестве минеральной кислоты используется, как правило, наиболее дешевая серная кислота:



Промышленное производство силикагелей осуществляется по двум принципиально различным направлениям: производство кускового и производство гранулированного (шарикового) силикагеля. В производстве кускового силикагеля гелеобразующие растворы сравнительно низких концентраций сливают в таких отношениях, чтобы полученный золь имел кислую реакцию и не застудневал в короткое время. Такой золь тщательно гомогенизируют и оставляют в покое до образования геля. Гель разрезают на куски и в кусках промывают его, а затем сушат, размалывают и рассеивают на нужные фракции.

Широкое распространение получили гранулированные силикагели. Принципиальная технологическая схема этого производства показана на рис. 3,5.

Силикатная глыба из склада 1 подается на измельчение в щелковые дробилки 2, а затем в автоклаве 3 растворяется в горячей воде под избыточным давлением $(4-6) \cdot 10^5$ Па ($4-6$ кгс/см²) при $130-140^\circ\text{C}$. Концентрированный раствор силиката натрия (жидкого стекла) разводится в емкости 4 до заданной концентрации. Аморфный кремнезем из жидкого стекла осаждается серной кислотой или подкисленным раствором сернокислого алюминия. Во втором случае (при производстве гранулированного силикагеля КСМ) в гель в качестве упрочающей добавки вводится $4-10\%$ Al_2O_3 . Для приготовления кислого раствора концентрированная серная кислота из резервуара 5 подается в емкость 6 для разбавления до заданной концентрации или в реактор 8 для растворения тригидрата окиси алюминия, который дозируется в реактор 8 из бункера 7.

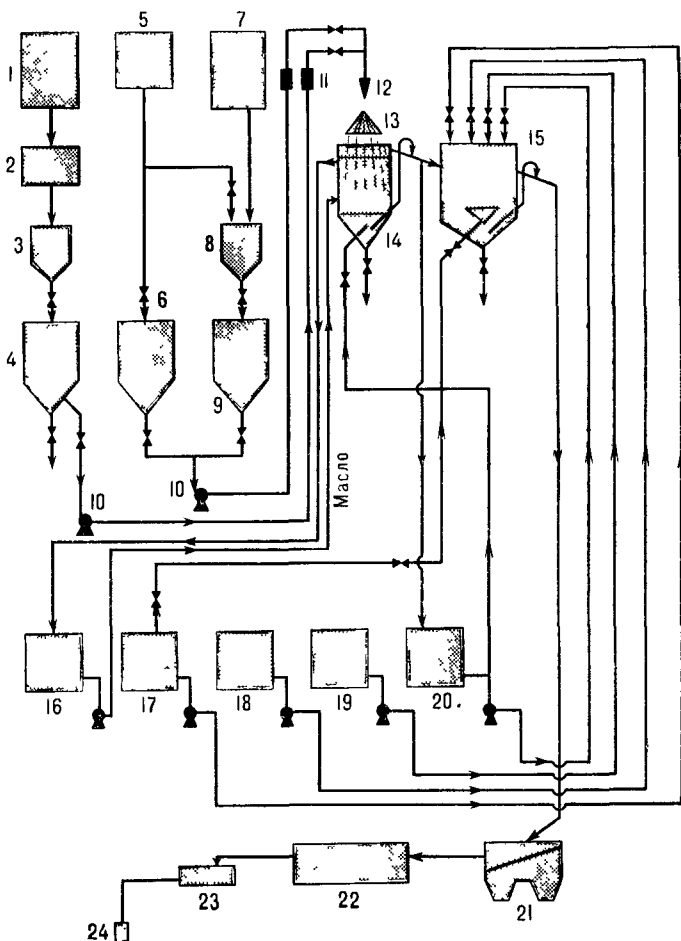
Концентрированный раствор сернокислого алюминия разбавляется в емкости 9 до заданной концентрации. Жидкое стекло и серная кислота или сернокислый алюминий (так называемые рабочие растворы) насосами 10 через ротаметры 11 точно дозируются в смеситель 12, в котором образуется золь кремневой кислоты. Длительность жизни золя до коагуляции составляет $4-10$ с, что достигается подбором условий его получения (концентрация рабочих растворов, их температура и соотношение). Струя золя из смесителя попадает на формовочный конус с желобками 13, изготовляемый обычно из органического стекла или фторопласта. Тонкие струйки золя с конуса 13 падают на поверхность масла в формовочной колонне 14 и разбиваются на капли. Капли золя коагулируют в слое масла и под действием поверхностного натяжения принимают форму, близкую к сферической.

Образовавшийся шариковый гидрогель выносится из формовочной колонны потоком транспортной жидкости, подаваемой из емкости 20. Гель по наклонному перфорированному лотку транспортируется в колонну для так называемых мокрых обработок 15, а отделяющаяся на лотке транспортная жидкость возвращается в емкость 20. В колонне 15 протекают следующие стадии процесса: созревание (синерезис), активация и промывка. При созревании через гидрогель из емкости 17 прокачивается синерезисный (маточный) раствор, который представляет собой $5-6\%$ -ный раствор сульфата натрия. Длительность этой операции, а также температура и рН циркулирующего раствора строго регламентируются. Затем шариковый гидрогель «активируют» — обрабатывают его слабым раствором серной кислоты с целью удаления катионов металлов, в первую очередь натрия. Активирующий раствор готовится в емкости 18, забирается оттуда насосом и прокачивается через гель в колонне 15. Завершающей операцией «мокрых обработок» является промывка геля водой для удаления сульфата натрия и серной кислоты.

Рис. 3,5

Схема получения гранулированных силикагелей:

1 — склад силикат-глыбы; 2 — дробилка; 3 — автоклав для разварки силикат-глыбы; 4 — емкость для жидкого стекла; 5 — емкость для концентрированной серной кислоты; 6 — емкость для раствора серной кислоты; 7 — склад тригидрата окиси алюминия; 8 — реактор для получения сернокислого алюминия; 9 — емкость для раствора сернокислого алюминия; 10 — насосы; 11 — ротаметры; 12 — смеситель; 13 — формовочный конус; 14 — формовочная колонна; 15 — колонна для мокрой обработки; 16 — сборник масла; 17 — сборник синерезисной жидкости; 18 — сборник для активирующего раствора; 19 — сборник для промывной воды; 20 — сборник для транспортной воды; 21 — сепаратор; 22 — сушильный агрегат; 23 — классификатор; 24 — узел затаривания силикагеля.



Операции «мокрых обработок» осуществляются по полунепрерывной схеме, для чего на установке используется одновременно несколько колонн, чаще всего 10—12. Примерное распределение колонн: формовка геля — 1; синерезис — 4; активация — 2; промывка — 3; выгрузка геля — 1; резерв — 1.

Через строго заданное время (длительность цикла) осуществляют переключение потоков в колоннах; обычно это время составляет 4—6 ч. Прошедший «мокрые обработки» шариковый гель выгружается из колонны 15 транспортной водой, в сепараторе 21 эта вода отделяется от шарикового геля, который поступает на сушку. Для сушки используются ленточные или шахтные сушилки 22, процесс проводят при 130—170 °С в атмосфере влажного воздуха. Сухой силикагель рассеивается на фракции (23) и затаривается в бидоны или крафт-мешки (24)

По описанной выше технологии получают шариковый силикагель с зернами размером 1,0—5,0 мм. Продукты такого фракционного состава удовлетворяют требованиям процессов со стационарным слоем адсорбента. Существует возможность регулировать фракционный состав и получать более узкие фракции шарикового геля.

кового силикагеля (например, 1,0—2,5; 2,0—4,0 или 3,0—5,0 мм). Это может достигаться за счет изменения числа желобков на конусе, высоты его расположения над формовочной колонной или вязкости масла в колонне.

При некотором дооборудовании можно получать силикагель с частицами размером 50—300 мкм для процессов с кипящим слоем. Для этого отмытый гидротель подается на растирочные машины, а получаемая суспензия подвергается распылительной сушке, в процессе которой образуются твердые частицы сферической формы. Конструкции современных распылительных форсунок (центробежных или пневматических) позволяют регулировать фракционный состав порошкообразного продукта в достаточно узких пределах. Следует отметить, что по такому методу не удается получить частиц крупнее 300 мкм удовлетворительной механической прочности. Фракцию шарикового силикагеля размером 0,3—1,0 мм пока в промышленном масштабе не получают: до сих пор для этой цели не разработана технология и аппаратура, удовлетворяющие технико-экономическим требованиям.

Описанный выше технологический процесс получения гранулированных силикагелей позволяет в довольно широких пределах регулировать их пористость [15].

Силикагели имеют корпускулярное строение: их поры образованы промежутками между элементарными частицами. Эти частицы в случае силикагеля имеют сферическую форму — форму глобул. Свойства глобулярных структур определяются размером их частиц и средним числом касаний, приходящихся на каждую частицу. На рис. 3,6 представлены модели глобулярных систем, составленных мелкими и крупными частицами с разной плотностью упаковок (числом касаний) [16]. Мелкие частицы при плотной упаковке образуют структуру мелкопористых силикагелей, крупные частицы при рыхлой упаковке — структуру крупнопористых силикагелей.

В связи с этим косвенной характеристикой структуры силикагелей является насыпная плотность: у крупнопористых силикагелей она равна 0,4—0,5 г/см³, у мелкопористых 0,7—0,8 г/см³. Для мелкопористых силикагелей кажущаяся плотность составляет 1,1 г/см³, истинная плотность — 2,25 г/см³.

Мелкопористая структура механически более прочная, чем крупнопористая. Показатель прочности, определенный по устойчивости к истиранию во вращающемся барабане со стальными мелющими телами, для крупнопористых силикагелей находится в пределах 60—85%, а для мелкопористых 85—95%.

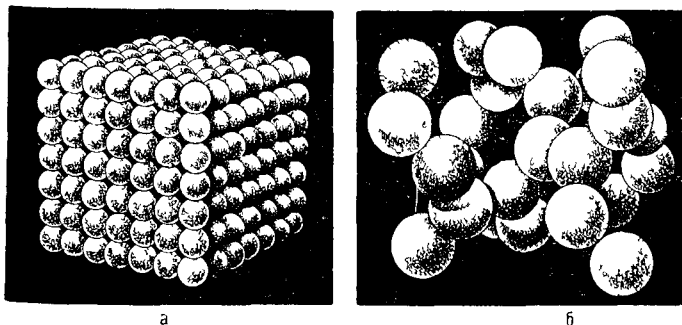


Рис. 3,6

Модели глобулярных систем: а — мелкопористой (малые частицы упакованы с числом касаний 6), б — крупнопористой (большие частицы упакованы с числом касаний 3).

В промышленной практике регулирование структуры осуществляется двумя основными методами: изменением условий созревания гидрогеля (увеличение общего объема и размера пор силикагелей достигается повышением температуры, длительности синерезиса и pH среды) и изменением условий промывки (при повышении температуры промывочной воды и увеличении ее жесткости, т. е. содержания в ней солей щелочноземельных металлов, растет общий объем и размер пор силикагеля). Структурные характеристики силикагелей обычно изменяют в следующих пределах:

Объем пор, см ³ /г	0,3—1,2
Удельная поверхность, м ² /г	300—750
Средний радиус пор, Å	10—70
Насыпная плотность, г/см ³	0,4—0,9

Дополнительные возможности регулирования пористой структуры представляются при замене воды в отмытом гидрогеле различными органическими веществами и при гидротермальной обработке силикагелей.

В первом случае удается получить продукт с общим объемом пор до 2,0—2,5 см³/г и развитой поверхностью, причем насыпная плотность силикагеля может быть снижена до 0,08—0,10 г/см³. Такой продукт изготавливается промышленностью под названием **аэросил** и используется в качестве изоляционного материала.

Гидротермальной обработке в автоклавах при избыточных давлениях водяного пара до $3 \cdot 10^7$ Па (300 кгс/см²) могут подвергаться как гидрогели, так и сухие силикагели. Такая обработка позволяет получать силикагели удельной поверхностью до 5 м²/г и средним радиусом пор несколько тысяч ангстрем. Полученные таким образом силикагели эффективно используются в качестве адсорбентов для хроматографического разделения, а также как носители катализаторов. Аналогичного эффекта можно добиться, прокаливая силикагели в среде водяного пара при температурах выше 650 °С.

В последние годы наблюдаются некоторые новые тенденции в разработке технологии производства силикагелей: получение чистых силикагелей на основе золя кремневой кислоты; получение бидисперсных формованных силикагелей; разработка способов, позволяющих изготавливать силикагели без сброса солей в сточные воды или обеспечивающих их эффективную утилизацию; расширение ассортимента промышленных силикагелей по характеристикам пористой структуры; разработка технологии производства шариковых водостойких силикагелей.

Силикагели разрушаются под действием капельной влаги. Существуют методы получения водостойких сортов силикагелей [17, 18]. Однако водостойкие силикагели обладают пониженной влагоемкостью, а технология их изготовления сложнее, поэтому только обычные силикагели выпускаются промышленностью в крупнотоннажном масштабе. Чтобы предотвратить разрушение силикагелей при эксплуатации в тех случаях, когда возможно проникание в адсорбер капельной влаги, в небольшом защитном слое используют другие водостойкие типы промышленных адсорбентов, например активную окись алюминия.

Типы промышленных силикагелей

В настоящее время в СССР производятся следующие силикагели: кусковые и гранулированные силикагели (ГОСТ 3956—54); спликагель-индикатор (ГОСТ 8984—58); набор силикагелей для исследовательских работ и хроматографии по условиям, согласованным с Советом по хроматографии АН СССР и «Союзглавреактивом». В недавнем прошлом изготовлялся также силикагель для бытовых холодильников (ТУ 4267—54), однако в последнее время он в холодильниках повсеместно заменяется шариковым цеолитом «NaA-2МШ».

Силикагели по ГОСТ 3956—54 представляют собой твердые стекловидные прозрачные или матовые зерна насыщенной плотностью в пределах $0,4-0,9 \text{ г/см}^3$. В зависимости от формы зерна они делятся на две модификации: кусковой силикагель (зерна неправильной формы) и гранулированный силикагель (зерна сферической или овальной формы). В зависимости от характера пористой структуры кусковые и гранулированные силикагели делятся на крупно- и мелкопористые. Первые из них характеризуются средним радиусом пор $\approx 50 \text{ \AA}$, а вторые — $10-15 \text{ \AA}$. Промежуточную структуру составляют среднепористые силикагели. В зависимости от размера зерна каждый вид кускового силикагеля подразделяется на 4 марки (2,7—7,0; 1,5—3,5; 0,25—2,0 и 0,2—0,5 мм), а каждый вид гранулированного силикагеля — на 2 марки (2,7—7,0 и 1,0—3,5 мм). Гранулированные мелкопористые силикагели содержат в своем составе в качестве упрочняющей добавки 4—10% окиси алюминия.

Силикагели в зависимости от гранулометрического состава и характера пористости обозначают тремя буквами: первая буква характеризует размер гранул, последняя — размер пор. Так, крупный силикагель мелкопористый обозначают КСМ, мелкий силикагель среднепористый — МСС, мелкий силикагель мелкопористый МСМ. Средние фракции силикагелей называют «шихтой» и соответственно обозначают: ШСК, ШСС или ШСМ.

Индикаторный силикагель (ГОСТ 8984—58) представляет собой мелкопористый силикагель типа ШСМ, пропитанный солями кобальта. В зависимости от влажности среды он изменяет цвет от светло-голубого до розового.

Набор шариковых силикагелей разной пористой структуры состоит из восьми марок силикагелей с зернами размером от 1,5 до 5 мм, различающихся величиной среднего радиуса пор в пределах от 10 до 100 \AA (табл. 3-1).

При использовании этого набора исследователь должен иметь в виду, что все силикагели, кроме КСМ № 6с, в процессе изготовления прокаливались при $550-600 \text{ }^\circ\text{C}$, в результате чего их гидрофильность понижена. Поэтому нецелесообразно проводить на них работы по осушке газов и жидкостей. Для этих целей, а также при необходимости тонкой осушки вещества для подготовки к анализу должен использоваться только силикагель КСМ № 6с.

Теплоемкость силикагелей составляет $0,92 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$ [$0,22 \text{ ккал/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$], теплопроводность при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ — $0,11 \text{ кДж/(м}\cdot\text{ч}\cdot\text{K)}$ [$0,17 \text{ ккал/(м}\cdot\text{ч}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$]. Теплота адсорбции паров воды на силикагелях равна в среднем 2650 кДж/кг воды (630 ккал/кг).

Изменение адсорбционных свойств силикагелей может быть достигнуто в результате химического модифицирования его поверхности — введения в состав силикагеля amino-, сульфо- и нитрильных групп, атомов фтора, алкильных и

ТАБЛИЦА 3-1 НАБОР ШАРИКОВЫХ СИЛИКАТЕЛЕЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО АДСОРБЦИИ, ХРОМАТОГРАФИИ И КАТАЛИЗУ

Тип силикагеля	Марка силикагеля	Насыпная плотность, г/см ³	Характеристики пористой структуры		
			суммарный объем пор, см ³ /г	удельная поверхность, м ² /г	средний радиус пор, Å
Крупнопористый	КСК № 1	0,42	1,10	300	80—100
	КСК № 2	0,38—0,45	1,05—1,25	300—350	60—75
	КСК № 2, 5	0,44—0,49	0,90—1,10	350—450	45—58
Среднепористый	КСС № 3	0,50—0,55	0,76—0,85	500—600	26—35
	КСС № 4	0,56—0,65	0,61—0,75	550—650	18—25
Мелкопористый	КСМ № 5	0,65—0,75	0,46—0,60	580—680	15—20
	КСМ № 6п	0,8	0,25—0,45	400—550	10—14
	КСМ № 6с	0,8	0,25—0,38	600—750	8—12

алкенильных радикалов. Модифицирование позволяет получить силикагели с качественно новыми свойствами. Например, хемосорбция насыщенных при комнатной температуре паров олефиносиланов на поверхности аэросила привела к синтезу наполнителя полимеров с повышенными термохимическими и механическими свойствами; эти качества система приобрела в результате химического взаимодействия между олефинсодержащими группами модифицированных кремнеземов и макромолекулами полимеров [19].

Заменой гидроксильных радикалов на атомы водорода удалось получить водородный силикагель — гидридполисилоксан [20—22]. Адсорбция на этом адсорбенте не сопровождается образованием водородной связи, вследствие чего он гидрофобен. В то же время адсорбция органических паров на гидридполисилоксане происходит в тех же количествах, что и на гидроксильном силикагеле той же пористой структуры. Сочетание таких свойств, как гидрофобность, негорючесть и достаточно высокая адсорбционная емкость по органическим парам, позволяет рассматривать водородный силикагель как перспективный адсорбент для целей рекуперации и обезвреживания газовых выбросов.

Приближенное определение структурных характеристик силикагеля

Для массовых определений удельной поверхности силикагелей используют избирательность поглощения углеводов определенного класса. Оценку удельной поверхности производят по изменению концентрации толуола в его смеси с изооктаном в результате контакта с навеской адсорбента. Измерения производят с помощью рефрактометра. Изотерма адсорбции толуола в изооктане проходит через максимум при концентрации 40%. Благодаря резко выраженной избирательности адсорбции ароматических углеводов в точке максимума в адсорбированной фазе находится только толуол, причем его молекулы образуют на поверхности плотный монослой. Количество адсорбированного толуола (в моль/г) составляет:

$$a_m = \frac{V (n_{D_{исх}}^{20} - n_{D_{кон}}^{20}) \rho_T}{g \cdot 100K (1 - c) M} \text{ моль/г} \quad (3.7)$$

где V — объем исходного раствора, приливаемого к навеске адсорбента, мл; $n_{D_{исх}}^{20}$ и $n_{D_{кон}}^{20}$ — коэффициенты рефракции растворов до и после адсорбции; g — навеска адсорбента, г; ρ_T —

плотность толуола при температуре опыта (обычно 20 °С), г/мл; K — изменение коэффициента рефракции при изменении концентрации толуола в растворе на 1% (об.); $K = 0,001054$; c — объемная доля толуола в растворе; $c = 0,4$; M — молекулярная масса толуола.

Удельная поверхность (в м²/г) определяется из известной формулы:

$$s = a_m N_A \omega_m 10^{-21} \quad (3.8)$$

Принимая $\omega_m = 53 \text{ \AA}^2$ и подставляя в формулы (3.7) и (3.8) другие константы рассматриваемой системы, в конечном итоге получим:

$$s = 47\,400 (V/g) (n_{D\text{ иск}}^{20} - n_{D\text{ лон}}^{20}) \quad (3.9)$$

Методика определения. Силикагель измельчают, отбирают фракцию 0,25–0,5 мм и прокаливают ее в муфеле при 200 °С в течение 2 ч. Затем навеску адсорбента около 1 г (взвешивание производят с точностью 0,01 г) помещают в герметичную ампулу или пробирку с прилифонованной пробкой и приливают из микробюретки точно 2 мл смеси 40% толуола и 60% изоктана; показатель преломления исходной смеси должен быть в пределах 1,4328–1,4330. Адсорбционное равновесие устанавливается через 3 ч. Затем определяют коэффициент преломления раствора, особое внимание уделяя точности термостатирования призм рефрактометра (20 °С). Точное количество адсорбента и раствора устанавливают путем последовательного взвешивания пустой ампулы, ампулы с адсорбентом и раствором. Обычно с одним образцом проводят параллельно 2–3 измерения.

Суммарный объем пор. Силикагели в основном относятся к переходнопористому классу адсорбентов. Переходные поры в области высоких относительных давлений в результате капиллярной конденсации объемно заполняются адсорбентом. Поэтому суммарный объем пор может быть определен эксикаторным методом по адсорбции паров бензола при относительном давлении, близком к единице. Для того чтобы несколько понизить давление паров бензола и избежать возможности его конденсации на внешней поверхности адсорбента, к бензолу добавляют немного *n*-бутилового спирта, для которого характерно малое давление насыщенного пара. Суммарный объем (в см³/г) пор определяют по приресту адсорбента после установления адсорбционного равновесия:

$$V_{\Sigma} = \Delta g / g \rho_6 \quad (3.10)$$

где Δg — прирест адсорбента за счет поглощения бензола, г; g — навеска адсорбента, г; ρ_6 — плотность бензола при 20 °С, равная 0,876 г/мл.

Методика определения. В бюкс с крышечкой вводят 0,2–0,5 г сухого адсорбента (фракция 0,25–0,50 мм). Пустой бюкс и бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Затем крышка с бюкса снимается, и его помещают на фарфоровую подставку эксикатора, нижняя часть которого заполнена бензолом с добавкой 4–5 мл спирта. Взвешивание бюкса производят через каждые 8–24 ч, пока масса не достигнет постоянной величины. После этого по формуле рассчитывают суммарный объем пор.

Средний радиус пор (в \AA) определяется на основе двух показателей адсорбента: суммарного объема пор V_{Σ} (в см³/г) и удельной поверхности s (в м²/г):

$$r_{\text{ср}} = \frac{2V_{\Sigma} \cdot 10^8}{s \cdot 10^4} = \frac{2 \cdot 10^4 \cdot V_{\Sigma}}{s} \quad (3.11)$$

Например, если суммарный объем пор $V_{\Sigma} = 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$, а удельная поверхность $s = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, средний радиус пор

$$r_{\text{ср}} = \frac{2 \cdot 10^4 \cdot 0,45}{300} = 30 \text{ \AA}$$

Активная окись алюминия

Другим типом неорганических адсорбентов, широко применяемых в технике для осушки различных сред и для других целей, является активная окись алюминия и алюмогели [23, 24].

Рост потребности в активной окиси алюминия обусловлен развитием таких процессов нефтепереработки, как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг (в которых используются катализаторы, содержащие 80—99% окиси алюминия), а также широким применением ее в процессах адсорбции. Достоинства окиси алюминия (термодинамическая стабильность, относительная легкость получения, а также доступность сырья и др.) обеспечивают возможность широкого применения ее наряду с такими адсорбентами, как силикагели и цеолиты.

Окись алюминия получают прокаливанием гидроокисей алюминия: тригидратов (гиббсита, байерита, нордстрандита) и моногидратов (diasпора, окристаллизованного бемита и гелеобразного бемита, так называемого псевдобемита). Термическая обработка гидроокисей алюминия приводит к образованию различных форм окиси алюминия. Структура окиси алюминия зависит от типа исходной гидроокиси, остаточного содержания воды, наличия окислов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также от условий термической обработки. Различают следующие группы:

низкотемпературные окиси алюминия ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), в которых $0 < n < 0,6$; при температурах не выше $600^\circ C$ получают так называемые γ -, а также ρ -, χ - и η -окиси алюминия;

высокотемпературные окиси алюминия (почти безводные), получаемые при температуре $900—1000^\circ C$ — δ -окиси алюминия, а также группу χ - и θ -окиси алюминия;

при температурах $1000^\circ C$ и выше получают инертную α -окись алюминия (корунд).

Промышленные сорта активной окиси алюминия содержат обычно $\gamma-Al_2O_3$, реже $\chi-Al_2O_3$. Эти модификации являются разновидностями дефектной шпильной структуры, стабилизированной небольшим количеством воды. Первичные кристаллические частицы размером $30—80 \text{ \AA}$ упакованы так, что поры, образуемые ими, имеют либо чашевидную, либо бутылкообразную форму. $\gamma-Al_2O_3$ получают прокаливанием гиббсита и бемита (псевдобемита), а $\eta-Al_2O_3$ — прокаливанием байерита.

Многообразие областей применения активной окиси алюминия определяет необходимость производства широкой гаммы ее сортов. Основные области применения активной окиси алюминия — адсорбента показаны ниже:

1. *Адсорбционная осушка газов.* Высокая активность окиси алюминия при взаимодействии с полярными адсорбтивами (прежде всего, парами воды) обеспечивает глубокую осушку газов до точки росы ($-60^\circ C$) и ниже. В производстве жидкого кислорода весьма существенна также способность окиси алюминия интенсифицировать конденсацию непредельных углеводородов, образующихся при крекинге компрессорных масел. Возможность многократной высокотемператур-

ной регенерации путем выжига коксовых отложений обеспечивает долговременную работу адсорбента.

Важной положительной особенностью окиси алюминия является ее водостойкость. Именно этот показатель часто предопределяет выбор окиси алюминия в качестве адсорбента для осушки и переработки сред, в которых присутствует капельная влага.

2. *Адсорбционная очистка масел*, прежде всего трансформаторных. Амфотерный характер окиси алюминия делает ее эффективным адсорбентом кислот — продуктов окисления масел, накопление которых снижает диэлектрические свойства масла.

3. *Применение в статических адсорбционных системах*. Активная окись алюминия находит применение как эффективный осушитель при консервации приборов и оборудования, а также для таких систем, как дыхательные клапаны пистолетов, трансформаторы и т. д.

4. *Адсорбционная очистка газовых и жидкостных потоков от соединений, содержащих фтор-ионы*. Способность окиси алюминия хемосорбировать фтор-ионы используется для очистки вод с повышенным содержанием фтора, улавливания паров HF из газов суперфосфатных и электролизных производств и т. д.

Очевидно, что такое разнообразие типов адсорбционных процессов требует производства адсорбентов, различающихся по ряду параметров.

Промышленный ассортимент

Химический состав активной окиси алюминия — адсорбента обычно жестко не регламентируется. Такие примеси, как окись кремния, обычно не изменяют характеристик продукта, даже если их содержание составляет несколько процентов. Наличие железа ухудшает товарный вид продукта, и потому его содержание обычно невелико (менее 0,2%). Существенное значение имеет содержание солей натрия; присутствие щелочи понижает термическую стабильность адсорбентов и кислотность их поверхности (последнее отражается на качестве адсорбента, применяемого при осушке воздуха и очистке его от непредельных углеводородов в производстве жидкого кислорода).

В мировой практике отмечается тенденция к переходу на сферическую грануляцию активной окиси алюминия. Рекомендуемый размер гранул адсорбента непосредственно связан с линейной скоростью потока в аппарате. Если адсорбент работает при высоком давлении и небольших линейных скоростях, изменение диаметра гранул не оказывает существенного влияния на потерю напора; в этом случае обычно применяются гранулы диаметром 2—4 мм. Для систем, работающих при невысоком давлении и значительных линейных скоростях, рекомендуются гранулы диаметром 6 мм и более.

Для глубокой осушки технологических потоков обычно применяют мелкопористую окись алюминия удельной поверхностью 350—400 м²/г. В этих системах активность адсорбента пропорциональна удельной поверхности. Развитие переходных пор 0,1—0,2 см³/г вполне достаточно, чтобы обеспечить интенсивный транспорт адсорбата внутрь гранул окиси алюминия.

Наличие крупных пор (радиус сотни и тысячи ангстрем) весьма полезно в адсорбентах, используемых для очистки и осушки масел. В системах статической адсорбции оптимальный радиус пор выбирается в соответствии с заданной равновесной относительной концентрацией адсорбтива в окружающей среде.

Помимо соображений эффективности работы адсорбента приходится учитывать и такой фактор, как низкая устойчивость тонкопористой окиси алюминия к капельной влаге. Увеличение водостойкости окиси алюминия достигается обычно за счет создания бидисперсной пористой структуры, в которой представлены крупные поры размером не менее 500 Å.

Некоторые характеристики отечественных типов окиси алюминия, известных на мировом рынке, приведены в табл. 3-2.

ТАБЛИЦА 3-2. НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВНОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ, ВЫПУСКАЕМОЙ В СССР
(ГРАНУЛЫ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ)

Марка, (сорт)	ГОСТ (ТУ)	Размер гранул, мм	Насып- ная плот- ность, г/л	Удель- ная поверх- ность*, м ² /г	Сум- марный объем пор*, см ³ /г	Преоб- ладаю- щий радиус пор*, А	Содержание примесей, % (масс.), не более	
							Fe ₂ O ₃	Na ₂ O SiO ₂
A-1	ГОСТ 8136-56	d = 4-6, l = 5-25	400-530	180-220	0,8-1,0	70 и 3000	0,1	—
A-2	ГОСТ 8136-56	l = 5-25	550-750	—	—	—	0,1	—
A-15	ГОСТ 8136-56	d = 2,6-3,0 l = 3-7	600 ± 50	200	0,7	60-100	0,02	0,03
A-64	ГОСТ 8136-56	d = 1,5-2,0 l = 3-7	600 ± 50	200	0,7	60-100	0,02	0,02
A	ТУ-38-101-190-71	d = 4,5 l = 3,5	610-630	200-170	—	—	0,15-0,20	0,1
B	ТУ-38-101-190-71	d = 2,8 l = 3,5	610-630	200-170	—	—	0,35-0,45	0,3-0,4
АС-64	ВТУ-1-42-66	d = 4-5 l = 4-7	600-700	200	0,6	—	0,02	0,1
								1,0-1,5
								0,03-0,15
								1,0

* Показатели, характеризующие пористую структуру в действующих ГОСТ (ТУ) не нормированы. Приводятся результаты измерений ряда образцов.

Как видно из таблицы, все выпускаемые промышленностью сорта представляют собой гранулы цилиндрической формы удельной поверхностью около 200 м²/г. Основным типом адсорбента является окись алюминия типа А-1, хотя применение такого адсорбента для осушки технологических потоков недостаточно эффективно; ее удельная поверхность, так же как и других сортов, не превышает 200 м²/г. В ближайшие годы в промышленности должны быть реализованы технологические схемы, позволяющие производить широкий набор сортов активной окиси алюминия, включая гранулы сферической и кольцевой форм. В этот ассортимент войдут сорта продукта удельной поверхностью 200, 300 и 400 м²/г, обладающего как моноподисперсной, так и бидисперсной пористой структурой.

В табл. 3-3 приводятся данные о ряде сортов окиси алюминия, известных на мировом рынке.

Технология производств

Технология производства активной окиси алюминия должна отличаться простотой аппаратного оформления, непрерывностью схемы, обеспечивать получение широкой гаммы сортов продукта в требуемом объеме и быть гибкой — позволять варьировать характеристику продукта в зависимости от требований заказчика.

Все технологические схемы, реализованные в настоящее время отечественной промышленностью, основаны на получении гидроокиси алюминия требуемого химического и фазового состава путем пересаживания из окиси алюминия («гидрата глинозема»). Схема такого процесса включает растворение «гидрата глинозема» в кислотах (серной, азотной) или в щелочи (едком натре) с последующим гидролизом при нейтрализации соответственно основанием или кислотой. Процесс пересаживания гидроокиси алюминия связан с большими затратами кислот или оснований (2—4 т/т окиси алюминия), которые практически не регенерируются. Исключение составляет нитратная технология (растворение «гидрата глинозема» в азотной кислоте и нейтрализации аммиаком), которая в случае привязки к заводу, имеющему комплекс производства аммиачной селитры, позволяет практически полностью использовать затраченные реагенты.

В производстве ряда типов адсорбентов целесообразно использовать схемы, основанные на формировании смесей пересаживенной гидроокиси алюминия (или других связующих) и «гидрата глинозема», что существенно удешевит адсорбенты без ухудшения их качества. Это направление должно стать основным в производстве рядовых сортов осушителей.

Иногда окись алюминия готовят в шариковой форме, и тогда технология ее приготовления напоминает технологию приготовления шариковых силикагелей. В качестве исходного сырья применяют гидроокись алюминия, которую отмывают от примесей. После добавки к сырью 0,15—0,20 моль соляной кислоты на 1 моль Al₂O₃ образуется однородная пластичная и подвижная пульпа. Формование шариков происходит после прохождения пульпы через фильтры и свободного падения в слое керосина. Затем образовавшиеся капли проходят через слой аммиачного раствора, где происходит нейтрализация основной соли алюминия и закрепление полимерной структуры адсорбента. В шарике остается хлористый алюминий (0,2 моль на 1 моль Al₂O₃). Его удаляют при прокаливании шариков. В качестве примесей шариковая окись алюминия, изготовляемая в Советском Союзе, Японии, Франции, содержит 0,1—0,6% (масс.) Na₂O, 0,1—1,0% SiO₂; 0,1—0,4% Fe₂O₃. Средний диаметр частиц 3—4 мм, насыпная плотность 0,6—0,9 г/см³, суммарный объем пор 0,4—0,7 см³/г, средний радиус пор 30—40 Å.

Стадии формования гранул, сушки и прокаливании являются общими для любых схем производства активной окиси алюминия. Технология и аппаратное оформление этих стадий процесса должны быть существенно изменены. Применяемая в настоящее время многостадийная и трудоемкая технология подготовки массы, механического формования, конвективной сушки нуждается в коренном усовершенствовании.

Одним из возможных решений комплекса задач по созданию аппаратно-технологического оформления этих стадий процесса является разработанная в последние годы технология производства гаммы сортов активной окиси алюминия «Сфераль». Единая технологическая линия включает непрерывно действующие узлы жидкостного формования, безградиентной инфракрасной сушки, интенсивного прокаливании и аэродинамической сепарации сферических гранул. Схема рассчитана на выпуск широкого ряда сортов продукта, различающегося

ТАБЛИЦА 3-3. ХАРАКТЕРИСТИКА РЯДА МАРК АКТИВНОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ, ВЫПУСКАЕМОЙ ЗА РУБЕЖОМ

Фирма	Марка	Форма и размер гранул, мм	Плотность, г/л	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, Å	Содержание примесей, % (масс.), не более			Назначение продукта
							Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	
Гудри Хьюл-ле, ФРГ	H0401	Цилиндры: 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 2,8	900	200	0,42	85	—	0,4	0,05	Носитель катализаторов
	H0415	То же	800	160	0,45	110	—	0,7	0,05	То же
	H0416	»	880	300	0,44	60	—	0,6	0,05	»
	H0417	»	830	300	0,47	60	—	0,1	0,05	Адсорбент, носитель катализаторов
БАСФ, ФРГ	H0403	Цилиндры: 2,0—4,0; 3,7—7,0	816—840	300—350	0,5—0,65	—	—	0,5	0,05	Осушитель
	A	Цилиндр, кольца, шарики: 3—10; 1—20	500—800	200—300	0,4—1,0	—	0,1	0,1	0,1	Катализатор и носитель катализаторов
Пешине-Сент-Гобэн, Франция	CCS-300	Цилиндры: 1,2—2,0	700	300	0,55	75	0,01	0,02	0,02	Носитель
	CDS-300	То же	700	300	0,55	75	0,045	0,09	0,15	То же
	SCM-250	Шарики: 2—6	650	250	0,67	110	0,023	0,06	0,02	»
	A1-0104T A1-1404T	Таблетки: 3,2 То же	815 815	90 190	0,28—0,33 0,42—0,51	70 50	—	—	—	Осушитель газов и жидкостей, катализатор, носитель, средство для обесфторивания алкилатов, нейтрализации смазочных масел
Кайзер Альюминум, США	КА-201	Шарики: 0,6—6,0	720	380	0,51	50	0,02	0,3	0,2; TiO ₂ —0,02 Cl—0,001	Осушитель, носитель, катализатор
	КА-320	Гранулы или порошок тонкого помола	760—840	210—240	0,2—0,25	—	0,02	0,5	0,1 TiO ₂ — —0,002	Осушитель газов и жидкостей, носитель катализаторов
	КА-3	То же	830 875	210 210	—	—	0,08	0,9	0,09	Осушитель, носитель катализатора, катализатор
Рейнольдс Аллюминум, США	F-1, F-3, F-7	Гранулы: 7—12 Порошок: 0,05 Гранулы: 2,4—6,0	1080	210	—	—	0,08	0,9	0,09	Насадка при хроматографии
	Алкоа, США	Гранулы: 0,17—0,075 Шарики: 3,0—6,0	810	390	—	—	0,13	1,6	2,2	Осушитель (под высоким давлением)

формой и размером гранул (от 0,5 до 4 мм) и пористой структурой. Регулирование пористой структуры (удельной поверхности, суммарного объема и распределения пор по эффективным радиусам) осуществляется путем введения в жидкотекучие формуемые массы добавок порошков гидроксидов алюминия или малых добавок органических веществ (спиртов, кислот, аминов, полимеров и т. д.).

Цеолиды

Сравнительно новый тип промышленных адсорбентов — цеолитов может быть разделен на две категории: природные цеолиты и синтетические цеолиты.

Природные цеолиты

Цеолиты — алюмосиликаты, содержащие в своем составе окислы щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, которые в обычных температурных условиях заполнены молекулами воды. Эта вода, названная цеолитной, при нагреве выделяется, цеолиты «кипят», отсюда и произошло сочетание двух греческих слов «цео» и «лит», т. е. «кипящие камни». Термин «цеолиты» введен в минералогию свыше 200 лет назад шведским ученым Кронштедом. Свойства природных цеолитов изучены и систематизированы в трудах академиков Ферсмана [25] и Верпадского [26]. Общая химическая формула цеолитов $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где Me — катион щелочного металла, а n — его валентность. В природе в качестве катионов обычно в состав цеолитов входят натрий, калий, кальций, реже барий, стронций и магний. Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 . Катионы компенсируют избыточный отрицательный заряд анионной части алюмосиликатного скелета цеолита.

Если из цеолита удалить воду, поры могут быть заполнены снова водой или другим веществом, что и предопределяет их использование в процессах осушки, и разделения веществ*. Поглощение вещества происходит в основном в адсорбционных полостях цеолита. Однако не все вещества могут проникать в адсорбционные полости цеолитов и поглощаться в них. Это объясняется тем, что адсорбционные полости соединяются друг с другом входами — окнами строго определенного размера. Проникнуть через окно могут только те молекулы, критический диаметр которых меньше диаметра входного окна d_0 . Под критическим диаметром понимают диаметр по наименьшей оси молекулы.

Самую простую структуру имеет каркасный силикат — содалит. В земной коре обнаружено пять модификаций этого вещества: хлорсодалит ($6NaSiAlO_4 \times NaCl$), гидросодалит ($6NaSiAlO_4 \cdot 2NaOH$), лазурит ($4NaSiAlO_4 \cdot 2Na_2S$), гаюин ($6NaSiAlO_4 \cdot 2CaSO_4$) и нозеан ($6NaSiAlO_4 \cdot Na_2SO_4$) [27].

Содалит является строительным блоком для разнообразных форм природных и синтетических цеолитов. Модель структуры содалита представлена на рис. 3.7. Плотная упаковка кубооктаэдров (содалитовых единиц) в структуре этого цеолита приводит к образованию адсорбционных полостей, которые по форме являются

* Обратимость процессов гидратации и дегидратации цеолитов была установлена в 1840 г. Дамуром.

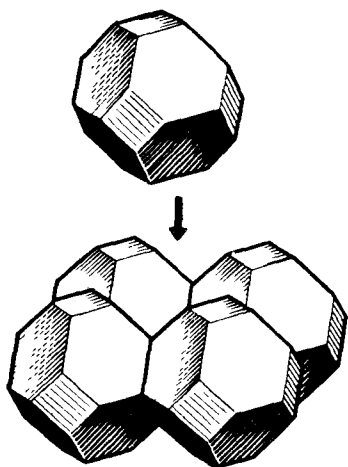


Рис. 3,7

Модель образования структуры содалита.

также кубооктаэдрами, и, следовательно, в каждой полости может объемно поместиться дополнительный «строительный камень». Элементарную ячейку содалита можно представить, если в куб вписать кубооктаэдр. Она состоит, таким образом, из кубооктаэдра и восьми восьмушек соседних кубооктаэдров, т. е. из двух кубооктаэдров. Входными окнами в адсорбционные полости содалита являются шестичленные кислородные кольца со свободным диаметром $2,2 \text{ \AA}$. Из-за таких узких входов содалит практически не адсорбирует компоненты промышленных газов и применения в технике не получил. Лишь вода проникает в некоторые формы содалита, но этот процесс протекает очень медленно: адсорбционное равновесие устанавливается в течение нескольких месяцев [28, 29].

Молекулярно-ситовые свойства цеолитов были впервые обнаружены в 1925 г. Вейгелем и Штейнгофом [30] у природного минерала — шабазита. Структура шабазита представлена на рис. 3,8. Она построена по ромбоэдрическому закону из шестерных колец кремнеалюмоокислородных тетраэдров. Шестерные кольца сдвоены и образуют гексагональные призмы [31, 32]. Их сочетанием образованы адсорбционные полости. Каждая полость имеет шесть восьмиугольных окон (а), образованных восьмерными кольцами, и два гексагональных окна (б), которые построены из сдвоенных шестерных колец. Гексагональные окна расположены на вершине и у основания каждой полости.

Размер восьмиугольных окон, по данным Мак-Бена, составляет около 5 \AA , и он определяет возможность проникания поглощаемых молекул в адсорбционную полость. Через такое окно проникают и поглощаются молекулы воды, метилового и этилового спиртов, муравьиной кислоты. В то же время более крупные молекулы бензола, ацетона, эфира шабазитом не адсорбируются.

В природе цеолиты распространены достаточно широко. Их образование связано с реакциями гидротермального синтеза. Катионы, входящие в состав цеолитов, под воздействием среды могут замещаться на другие металлы. Варьирование условий гидротермального синтеза и протекание реакций катионного обмена в природных условиях предопределило большое разнообразие типов природных цеолитов.

Как правило, месторождения цеолитов залегают не глубоко, однако выделение кристаллов из сопутствующей породы очень трудоемко. Кроме того, обычно в месторождении присутствует не один, а несколько типов цеолитов. Эти обстоятельства препятствовали широкому использованию природных цеолитов в промышленности. Однако в последние годы в Советском Союзе и за рубежом были открыты крупные месторождения высококонцентрированных цеолитов, в первую очередь высококремнистых форм типа морденита и клиноптилолита. в связи с чем следует произвести переоценку промышленной ценности природных цеолитов. Очевидно, в ближайшем будущем следует ожидать широкого внедрения

их в различные технологические процессы осушки и очистки, в которых не столь существенную роль играет кристаллографическая чистота адсорбента.

Еще в 1945 г. на Урале были найдены пласты осадочных пород с очень высокой концентрацией морденита [33]. Слои анальцима обнаружены в морских отложениях пород вблизи Кутаиси [34]. Крупный вклад в исследование природных цеолитов внесли грузинские ученые Твалчредидзе [35] и Гвахария [36].

Благодаря интенсивным минералогическим поискам постоянно открываются все новые типы цеолитов; например, в 1952 г. был обнаружен югаваралит, в 1957 г. — бикитаит и, наконец, в 1960 г. — цеолит, получивший название в честь известного ученого «полингит» [37].

Крупные пласты вулканических туфов, в которых содержание высококремнистого цеолита — клиноптилолита доходит до 80—90%, открыты в Грузии в районе с. Дзевги. Мощность туфого горизонта достигает 100—280 м. Преимущественными катионами, входящими в состав клиноптилолита, являются кальций, натрий и калий; соотношение окиси кремния к окиси алюминия в адсорбенте около 10. Термогравиметрические исследования показывают, что максимальное удаление воды при нагревании клиноптилолита достигается при 170 °С, предельная влагоемкость составляет 13,2% (масс.). Нагрев клиноптилолита выше 450 °С приводит к последовательному уменьшению способности регидратации, что связано с разрушением решетки цеолита. После нагрева до 750 °С клиноптилолит полностью теряет свои адсорбционные свойства по воде.

Клиноптилолит в мощных залежах найден также в Армении, Азербайджане, в Закарпатье, на Сахалине. Промышленные месторождения высококремнистых осадочных пород открыты в США, Японии, Восточной Африке, в Венгерской Народной Республике и Народной Республике Болгарии. В табл. 3-4 приведены данные об адсорбционной способности клиноптилолитовой породы по парам воды при разных температурах и давлениях. В динамических условиях слой клиноптилолитовой породы обеспечивает осушку газа до точки росы ниже —40 °С. Испытания клиноптилолита в качестве средства осушки природного газа в промышленных условиях на одном из газобензиновых заводов Советского Союза показали стабильность его работы в процессе многоциклового эксплуатации.

Перспективным является применение кислотостойких природных цеолитов для целей защиты окружающей среды от ряда промышленных выбросов, в частности от двуокиси серы [39, 40].

Процесс очистки отходящих промышленных газов от двуокиси серы с помощью клиноптилолита и природного морденита может осуществляться в широком диапазоне температур от 20 до 150 °С.

В Японии [41] добываемый клиноптилолит используют в основном для обработки удобрений. Кроме того, его применяют для осушки и очистки

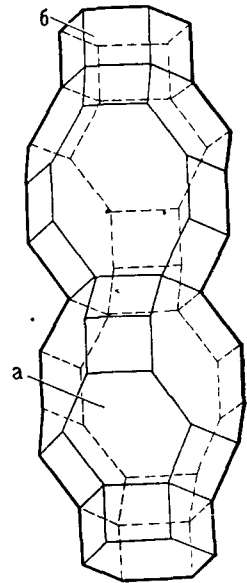


Рис. 3,8

Адсорбционные полости шабазита.

ТАБЛИЦА 3-4. АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КЛИНОПТИЛОЛИТА
(МЕСТОРОЖДЕНИЕ ДЗЕВГИ, ГРУЗ.ССР) ПО ПАРАМ ВОДЫ (в г/100 г) [38]

Температура, °С	Давление, Па (мм рт. ст.)									
	133 (1)	266 (2)	399 (3)	532 (4)	665 (5)	798 (6)	931 (7)	1064 (8)	1194 (9)	1330 (10)
20	6,7	8,4	9,4	10,1	10,6	10,9	11,2	11,4	11,6	11,7
40	5,1	7,0	8,1	8,8	9,3	9,6	9,9	10,0	10,1	10,2
60	4,2	5,9	7,0	7,5	8,0	8,3	8,5	8,6	8,7	8,8
80	3,3	5,0	6,0	6,6	7,0	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7

ТАБЛИЦА 3-5. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПО СТРУКТУРНОМУ ПРИЗНАКУ

Структурные группы и цеолиты *	Идеализированный химический состав	Число тетраэдров, образующих «окна»	Размер окон, Å
Группа анальцима анальцим	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Группа натролита натролит	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8	2,6—3,9
томсонит	$\text{NaCa}_2(\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8	2,6—3,9
эдингтонит	$\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8	3,5—3,9
Группа шабазита шабазит	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	8	3,7—5,0
гмелинит	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12	6,9
эрионит	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Mg})_{4,5} \cdot (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	8	3,6—4,8
левинит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8	3,5—5,1
Группа филлипсита филлипсит	$(\text{K}, \text{Na})_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8	2,8—4,8
жисмондит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8	2,8—4,9
Группа гейландита брюстерит	—	8	2,3—5,0
гейландит	—	8	2,4—6,1
стильбит	—	8	2,7—5,7
Группа морденита морденит	$\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12	6,7—7,0
дакиардит	$(\text{Na}_2\text{Ca})_2(\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	10	2,9—5,7
эпистильбит	—	8	3,7—6,7
феррьерит	—	10	3,6—4,8
бикаитит	—	10	3,2—5,3
Группа фожазита фожазит	$(\text{Na}_2\text{Ca})_{30}(\text{Al}, \text{Si})_{192}\text{O}_{384} \cdot 260\text{H}_2\text{O}$	8	8
подлинит	—	8	3,7—4,4
		10	4,3—5,5
		8	3,4—4,8
		8	3,2—4,9
		12	7,4
		8	3,9

* Кроме указанных цеолитов в группу анальцима входят **вейрацит**, **лейцит**, **поллуцит**, **визеит**, **кехесит**; в группу натролита — **мезонит**, **сколецит**, **гоннардит**; в группу филлипсита — **гармотом**; в группу гейландита — **клиноптилолит**

газа, разделения воздуха, в качестве наполнителя и отбеливателя бумаги, для ликвидации запаха на скотных дворах.

В США разработаны методы с применением клиноптилолита для извлечения цезия из радиоактивных отходов и удаления аммиака из сточных вод.

Клиноптилолит эффективно улавливает аммиак из газовой фазы и соединения аммония из сточных вод. Вследствие этого его стали использовать на животноводческих, в частности свиноводческих, фермах. Система адсорбционной доочистки сточных вод с использованием клиноптилолита, подключенная после системы биохимической очистки, позволяет практически полностью удалить аммиак: степень очистки достигает 99%.

Наряду с адсорбционными свойствами клиноптилолит обладает высокой каталитической активностью в некоторых процессах нефтепереработки и органического синтеза, например, при гидрировании бензола в циклогексан, окислении этилена, деалкилировании толуола, риформинге и гидрокрекинге.

География месторождений клиноптилолита обширна. Адсорбционные свойства цеолитовых пород любого месторождения практически зависят только от концентрации в них кристаллита, в связи с чем их применение в промышленности и сельском хозяйстве должно базироваться на местных цеолитовых породах.

Природные цеолиты с учетом общности их структурного строения объединены в группы [42]. Так, для структуры цеолитов группы натролита характерным является наличие цепочек тетраэдров. Структура группы шабазита, как указывалось, составлена из шестичленных колец тетраэдров, филлипсита — образованием сочетанием четырех- и восьмичленных колец тетраэдров, морденита — цепями из пятичленных колец тетраэдров. В табл. 3-5 приведена классификация природных цеолитов по структурному признаку с указанием идеализированного состава и размера окон.

Кубооктаэдрическую структуру фожазита — прообраза синтетических цеолитов типа X и Y — характеризует рис. 3,9. Разнообразие строения

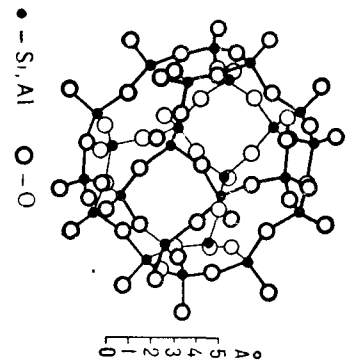


Рис. 3,9

Кубооктаэдрическая структура элементарной ячейки фожазита.

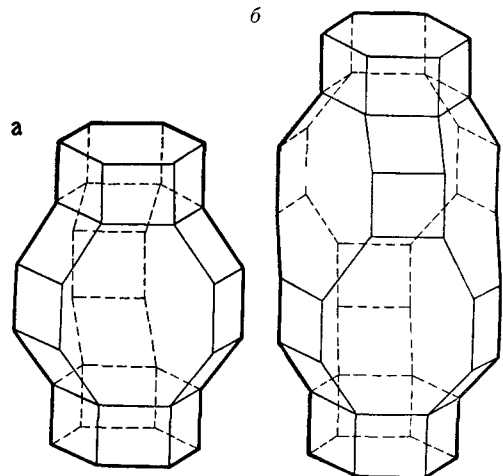


Рис. 3,10

Адсорбционные полости гмелинита (а) и левинита (б).

природных цеолитов отражает рис. 3,10, где представлена структура адсорбционных полостей гмелинита и левинита. Вопросы строения, образования, химии природных цеолитов освещены в монографии Сендерова и Хитарова [37], а также Жданова и Егоровой [42].

Синтетические цеолиты

Первые попытки получить цеолиты синтетическим путем были сделаны более 100 лет назад. В 1862 г. Сент-Клер Девиль в результате нагревания в запаянной стеклянной трубке смеси силиката и алюмината калия при 200 °С получил синтетический калиевый филлипсит. В близких условиях, при нагреве силиката калия и алюмината натрия до 170 °С был получен синтетический шабазит. Проведенные затем многочисленные опыты, преследовавшие целью синтез аналогов природных цеолитов, проводились в условиях высоких температур (250—450 °С) и давлений до $3 \cdot 10^8$ Па (3000 кгс/см²).

Большая заслуга в деле развития проблемы синтеза цеолитов принадлежит английскому физикохимику проф. Барреру. Им в 1948 г. были начаты систематические поиски путей синтеза, которые увенчались крупными достижениями. В лаборатории Баррера был осуществлен синтез морденита, шабазита, анальцима, филлипсита, фожазита, стронциевых и бариевых цеолитов. Работами Баррера и его сотрудников были намечены пути синтеза в условиях пониженных температур (100 °С) при нормальном давлении [напр. 43].

Следуя этим путем, Брек и другие исследователи американской фирмы Липде [44] нашли условия получения основных цеолитов общего назначения типа NaA и NaX, широко используемых в промышленности. По данным Брека, за последние 15 лет синтезировано более 65 разных цеолитов, многие из которых не имеют аналогов в природе. В отечественной литературе свойства синтетических цеолитов были описаны в 1957 г. [45, 46]. В 1959 г. под председательством академика Дубинина была создана комиссия по цеолитам, в задачу которой входила координация работ по синтезу, изучению свойств, промышленному производству и применению цеолитов. Впоследствии Комиссия была реорганизована в Научный Совет по адсорбентам. Председателем Комиссии и Совета бесспорно является Дубинин. Деятельность Совета в области синтеза и использования цеолитов получила высокую оценку как в Советском Союзе, так и со стороны зарубежных ученых [47].

В Ленинграде состоялись Первое [1961 г.], Второе [1964 г.] и Третье [1969 г.] Всесоюзные совещания, посвященные проблеме синтетических цеолитов. На совещаниях были подведены итоги большой работы, выполненной советскими учеными и инженерами за соответствующие периоды времени. На совещаниях были представлены доклады об исследованиях, выполненных в институтах Академии Наук, в ряде научно-исследовательских институтов химической, нефтяной, газовой и других отраслей промышленности, в высших учебных заведениях. Значительный вклад в решение проблемы цеолитов внесли ученые социалистических стран: ГДР, ЧССР, ВНР и НРБ.

Результаты работ по синтезу, исследованию и применению цеолитов изложены в трех сборниках, указанных в списке литературы к главе 1. С 1964 г. предприятия отечественной химической промышленности начали в промышленном масштабе выпускать цеолиты общего назначения: KA, NaA, CaA, CaX, NaX.

Многие синтетические цеолиты имеют строение и геометрическую структуру, аналогичные с природными цеолитами. Аналогами фожазита являются синтетические цеолиты типа X и Y. На рис. 3,11 представлены структуры, составленные из кубооктаэдров в цеолитах типа A и X, а на рис. 3,12 — строение их адсорбционных полостей.

Структура цеолитов типа A состоит из больших и малых (содалитовых) адсорбционных полостей. Химическая формула цеолита NaA: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. В состав элементарной ячейки входит одна большая и одна малая полость. Большая полость имеет практически сферическую форму диаметром 11,4 Å [48]. Она соединена с шестью соседними большими полостями восьмичленными кисло-

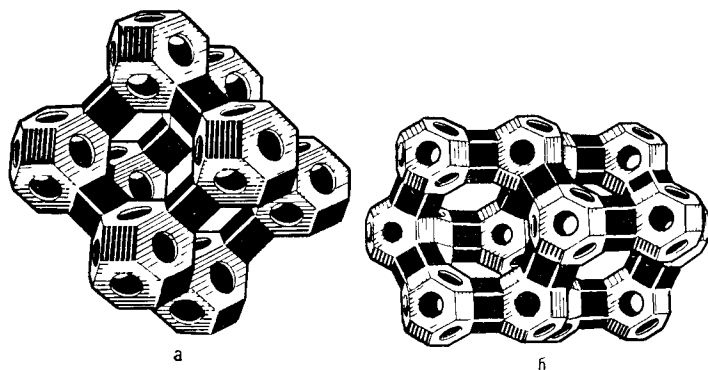


Рис. 3,11

Структура синтетических цеолитов типа А (а) и Х (б).

родными кольцами диаметром $4,2 \text{ \AA}$ и с восемью малыми полостями шестичленными кислородными кольцами диаметром $2,2 \text{ \AA}$.

Объем большой полости составляет $V_6 = 776 \text{ \AA}^3$. В ней при полном заполнении помещается 24 молекулы воды. Малая полость — также сферической формы, ее диаметр $6,6 \text{ \AA}$, объем $V_m = 150 \text{ \AA}^3$.

Поскольку на каждую большую адсорбционную полость приходится одна малая адсорбционная полость, доля объема больших полостей составляет $0,84$. Пористость кристалла составляет $50,2\%$. Входы в малые адсорбционные полости цеолитов типа А настолько малы, что практически в них не проникают молекулы адсорбируемых веществ (кроме воды) [49]. Поэтому предельный адсорбционный объем кристаллита типа А, вычисленный из изотерм адсорбции паров, только в случае воды ($0,325 \text{ см}^3/\text{г}$) соответствует теоретическому объему кристаллов ($0,334 \text{ см}^3/\text{г}$) [50]. Адсорбционный объем, заполняемый азотом, близок к суммарному объему больших полостей цеолитов ($0,280 \text{ см}^3/\text{г}$).

Цеолиты типа А относятся к низкремнистым формам. В них отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ не выше 2. Кислотостойкость цеолитов последовательно повышается с увеличением этого показателя. Вследствие этого цеолиты А разрушаются в кислой среде. В состав цеолита входят катионы, являющиеся адсорбционными центрами, которые определяют в ряде случаев форму изотермы и избирательность адсорбции. В цеолите NaA отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ теоретически равно 1, а практи-

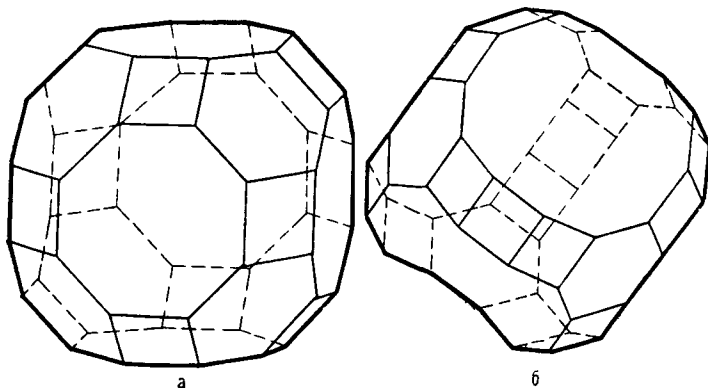


Рис. 3,12

Адсорбционные полости синтетических цеолитов типа А (а) и Х (б).

чески колеблется от 0,85 до 0,93. В одной элементарной ячейке находится 12 одновалентных катионов: восемь катионов натрия расположены в центре шести-членных кислородных колец, а четыре на гранях вблизи восьмичленных кислородных колец.

Цеолиты типа X имеют в дегидратированном виде состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$. Мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ может изменяться от 2,2 до 3,3. Каждая большая полость имеет четыре входа, образованных 12-членными кислородными кольцами диаметром 8—9 Å. Вследствие этого структура цеолитов такого типа более открыта и доступна для поглощаемых молекул.

Объем большой адсорбционной полости цеолита NaX лишь незначительно отличается от соответствующей полости в цеолите NaA и равен 822 \AA^3 . Малые полости имеют тот же объем, т. е. 150 \AA^3 . Комплексы больших и малых полостей составляют элементарные ячейки. В каждой элементарной ячейке цеолита NaX содержится по 8 больших и 8 малых полостей. Элементарная ячейка содержит 192 иона алюминия и кремния, а также 384 иона кислорода; ее объем равен 7776 \AA^3 . Она вмещает 256 молекул воды. Малые полости цеолитов типа X доступны для молекул азота и других газов. Поэтому предельный адсорбционный объем кристаллита типа X, вычисленный из адсорбционных измерений, близок к рассчитанному на основе геометрических размеров элементарных ячеек, т. е. 0,356 (NaX) или 0,362 (CaX) см³/г [51]. Этим объясняется большая адсорбционная способность цеолитов типа X по сравнению с цеолитами типа A, достигаемая при относительно высоких степенях заполнения.

В результате исследования состояния катионов Na и Ca в гидратированном фожазите установлено, что из 43 катионов, приходящихся на элементарную ячейку этого цеолита, лишь 17 находятся в локализованном положении. Остальные катионы характеризуются большой мобильностью, постоянно мигрируют в полостях цеолитов, и такая система может рассматриваться как электролит.

Цеолиты типа Y [52, 53] также относятся к типу фожазита, и их структура идентична структуре цеолитов типа X. Однако в элементарной ячейке цеолита типа Y содержится вдвое меньше тетраэдров AlO_4 и катионов по сравнению с цеолитом типа X. Мольное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах типа Y колеблется от 3,1 до 6,0; они отличаются повышенной кислотостойкостью, термостойкостью и каталитической активностью в реакциях крекинга, изомеризации, алкилирования и других процессов. Именно высокая реакционная способность предопределила высокий спрос нефтехимии на этот вид цеолитов.

В лаборатории Ждановым синтезирован цеолит E, относящийся к группе шабазита. Его Na-форма имеет химический состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получаемая в результате ионного обмена Ca-форма цеолита E отличается повышенной адсорбционной емкостью при температуре жидкого азота и низких давлениях по компонентам воздуха. Цеолит CaE является эффективным адсорбентом для криовакуумной техники.

Молекулярно-ситовые свойства цеолитов

Цеолиты являются молекулярными ситами [54, 55]. В 1945 г. было показано, что они могут быть использованы для разделения веществ не только на основе избирательности адсорбции, но и на основе разницы в размерах и форме погло-

щаемых молекул. Для того чтобы проникнуть в адсорбционную полость, критический диаметр молекулы адсорбата должен быть меньше размера входного окна.

Промышленностью выпускается пять типов цеолитов общего назначения. В основу классификации, принятой в Советском Союзе, положено двухзначное обозначение; вначале указывается катион, преимущественно входящий в решетку цеолита (K, Na, Ca), а затем тип кристаллической решетки цеолита (A или X). Если калиевая, магниевая или иная форма цеолита получена из натриевой и катионный обмен проведен не полностью, цеолит обозначают KNaA, MgNaA и т. д.

Классификация цеолитов в США и ряде других стран предусматривает указание определяющего размера цеолита (диаметра входного окна). Это соответствие соблюдается, однако, только для цеолитов типа A. В табл. 3-6 и ниже приведена характеристика цеолитов общего назначения:

Классификация СССР	KA	NaA	CaA	CaX	NaX
Классификация США	3A	4A	5A	10X	13X
Диаметр входного окна, Å	3A	4	5	8	9

Размер входных окон, определяющий молекулярно-ситовые свойства цеолитов, зависит от расположения кислородных колец цеолита и от числа атомов кислорода в кольце. Рис. 3,13 дает представление о строении кислородных колец основных типов природных и синтетических цеолитов.

Размер катиона, входящего в состав цеолита, и его расположение также оказывают влияние на размер окна. Катион, расположенный вблизи окна, блокирует вход молекул. При катионном обмене, в котором два катиона натрия замещаются одним катионом кальция, входное окно расширяется; вследствие этого цеолит NaA имеет размер входного окна 4Å, а цеолит CaA—5Å. Аналогичный обмен в цеолите типа X приводит к некоторому сужению окна.

Классификация цеолитов в соответствии с их молекулярно-ситовым действием была выполнена Баррером [56, 57]. Все цеолиты (см. табл. 3-6) по этой классификации в порядке уменьшения размера входного окна разбиты на 5 групп. Мы несколько изменили в этой классификации лишь первую группу, принимая во внимание, что для технологических целей основное значение приобрел цеолит KA, а не кальциевые или бариевые мордениты и левинит.

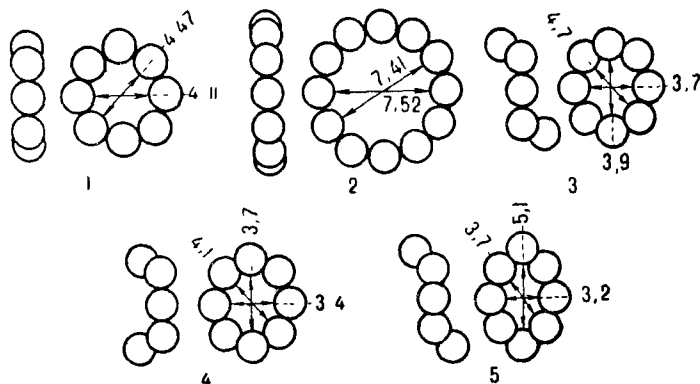


Рис. 3.13

Строение кислородных колец в цеолитах

1 — тип A; 2 — тип X и фозазит; 3 — шабазит, 4 — гмелснит; 5 — левинит.

ТАБЛИЦА 3-6. КЛАССИФИКАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ*

Направление увеличения размера молекул →

He	Ne, Ar,	C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$,	CF_4	$n-C_4H_{10}$ и др.	$n-C_3F_8$,
H ₂	Kr, Xe,	$n-C_7H_{16}$, $n-C_{14}H_{30}$,	C_2F_6	изопарафины,	$n-C_4F_{10}$,
H ₂ O	N ₂ , CH ₄ ,	и др.	CF_2Cl_2	C_6H_6	$n-C_7F_{16}$,
	C_2H_6 , C_2H_2 ,	C_2H_5Cl , C_2H_5Br ,	CF_3Cl	$C_6H_5CH_3$	
	C_2H_4 , C_3H_6 ,	C_2H_5OH , $C_2H_5NH_2$,	CH_2Cl_2	$C_6H_4(CH_3)_2$	6-децил-1, 2,
Цеолит KA	CO ₂ , CS ₂ ,	CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 ,	CCl_4 ,	циклоксаи,	3,4-тетрагидронаф-
сорбирует	H ₂ S, CH ₃ OH,	CH_3F , $(CH_3)_2NH$,	$CHBr_3$	циклогексен,	талин,
не сорбирует	NH ₃ , CH ₃ CN,	CH_3I , BrH_6	Cl	тиофен,	2-бутил-1-гексил-
Цеолит NaA			$C(CH_3)_4$	фуран,	идан
сорбирует			C_2F_6	пиридин,	$C_6F_{11}CF_3$
не сорбирует			C_2Cl_6	диоксаи,	
Цеолит CaA			SF ₆	нафталин,	
сорбирует			$CHCl_3$	хинолин,	
не сорбирует			$CHBr_3$	B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$	
			CH_2		
не сорбирует				1, 3, 5-триэтилбензол,	
Цеолит СаХ				1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 14,	
сорбирует				15, 16-декагидрохризен	
не сорбирует				$(n-C_4F_9)_3N$	

* Стрелками с обозначением «сорбирует» указаны группы веществ, поглощаемых данным цеолитом; им поглощаются также вещества из групп, расположенных левее. Стрелками с обозначением «не сорбирует» указаны группы веществ, не поглощаемых данным цеолитом; этии цеолитом не поглощаются также вещества из групп, расположенных правее.

Цеолит КА при обычной температуре в значительных количествах поглощает только воду. Это свойство предопределило широкое применение его для осушки нестойких веществ, склонных к реакциям полимеризации.

Цеолит NaA адсорбирует большинство компонентов промышленных газов, критический размер молекул которых не превышает 4\AA : сероводород, сероуглерод, двуокись углерода, аммиак, низшие диеновые и ацетиленовые углеводороды, этан, этилен, пропилен, органические соединения с одной метильной группой в молекуле, а также метан, неон, аргон, криптон, ксенон, кислород, азот, окись углерода. Последняя группа веществ в значительных количествах поглощается только при низких температурах. Пропан и органические соединения с числом атомов углерода в молекуле более 3 не адсорбируются цеолитом и таким образом при осушке и очистке не подавляют адсорбцию указанных выше примесей.

Цеолит СаА адсорбирует углеводороды и спирты только нормального строения (независимо от длины цепи), в связи с чем широко используется в процессах разделения многокомпонентных органических веществ на молекулярно-ситовой основе. Разделение смеси *n*-гексана и бензола на цеолите СаА иллюстрирует рис. 3.14. Кроме того, цеолитом СаА поглощаются метил- и этилмеркаптаны, органические соединения с числом атомов углерода в молекуле 2 (этиловый спирт, этиламин), диборан и др. Среди цеолитов общего назначения тип СаА отличается повышенной стойкостью в слабокислой среде и поэтому его используют в процессах сероочистки и декарбонизации газов.

Цеолиты типа X имеют достаточно широкие входные окна и адсорбируют подавляющее большинство компонентов сложных смесей: все типы углеводородов, органические сернистые, азотистые и кислородные соединения (меркаптаны, тиофен, фуран, хинолин, пиридин, диоксан и др.), галоидозамещенные углеводороды (хлороформ, четыреххлористый углеводород, фреоны), пентаборан и декаборан. Применение цеолитов СаX и NaX основано на избирательности адсорбции, а не на молекулярно-ситовых свойствах. При полном замещении катиона натрия на кальций цеолит СаX, в отличие от цеолита NaX, не адсорбирует ароматические углеводороды или их производные с разветвленными радикалами, например 1, 3, 5-триэтилбензол и метадихлорбензол. На этом свойстве основан метод идентификации цеолитов этих двух типов и установление полноты ионного обмена при получении цеолита СаX.

В случае, если критический диаметр молекулы близок к диаметру входного окна, процесс адсорбции происходит с большой энергией активации и адсорбируемая молекула должна обладать определенным запасом кинетической энергии для преодоления энергетического барьера. Кинетическая энергия молекул повышается с ростом температуры. Одновременно повышение температуры приводит к усилению термической пульсации решетки цеолита, что облегчает проникание молекулы в адсорбционную полость. Таким образом, изменением

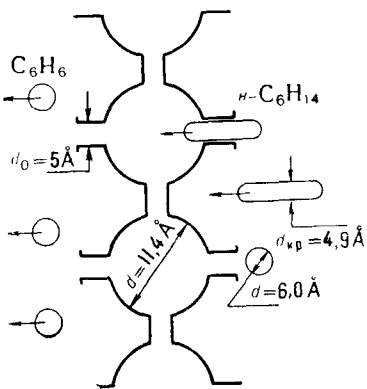


Рис. 3.14

Схема разделения смеси *n*-гексана и бензола на цеолите СаА.

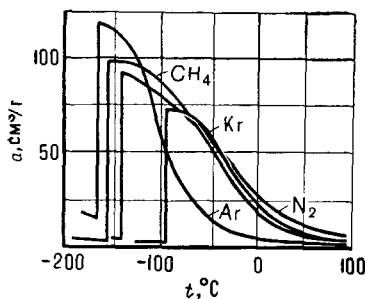


Рис. 3,15

Изобары адсорбции газов с различным критическим диаметром молекул на цеолите NaA.

температурного режима можно достигнуть такого рубежа, при котором молекулы адсорбтива начнут поглощаться цеолитом.

Характерным примером такого случая является адсорбция некоторых газов на цеолите NaA при низких температурах. Изобары сорбции криптона, метана, азота и аргона представлены на рис. 3,15. По данным Квитковского и Сергиенко [58], температура начала сорбции для этих газов составляет соответственно минус 94, 139, 155 и 165 °С. Из этого примера следует вывод о некоторой условности приведенной выше классификации. Если размеры молекул близки к размерам пор, коэффициент диффузии определяется температурой в системе согласно уравнения Аррениуса:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (3.12)$$

В табл. 3-7 показано, как изменяются коэффициенты диффузии D и энергия активации E при поглощении газов в зависимости от критического диаметра молекул. В качестве адсорбента использован К-морденит. К-ионы создают энергетический барьер, ограничивая широкие параллельные каналы морденита, и, таким образом, скорость адсорбции становится очень чувствительной к размеру молекул [59].

Разницу в кинетике адсорбции веществ, размеры молекул которых близки к размерам входных окон, можно использовать для их разделения. Например, из смеси азота и метана при равновесии цеолитом NaA преимущественно сорбируется метан, но молекулы азота, имеющие несколько меньшие размеры, диффундируют внутрь кристаллита быстрее, благодаря этому можно подобрать такие условия, когда достигается значительное обогащение адсорбированной фазы азотом.

На рис. 3,16 [60] представлено изменение коэффициента разделения (за лучше адсорбирующийся компонент принят азот) в зависимости от времени кон-

ТАБЛИЦА 3-7. КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ D И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ E В ПРОЦЕССЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗОВ К-МОРДЕНИТОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ -78°C

Молекула	Критический диаметр, Å	D , см ² /с	E	
			кДж/моль	ккал/моль
Kr	3,9	$1,8 \cdot 10^{-18}$	41,90	10,00
Ar	3,8	$2,4 \cdot 10^{-16}$	35,20	8,40
N ₂	3,7	$9,2 \cdot 10^{-16}$	20,11	4,80
O ₂	3,4	$2,0 \cdot 10^{-15}$	18,44	4,40
H ₂	2,4	$2,7 \cdot 10^{-13}$	10,48	2,50

такта для двух температур и двух концентраций. При времени контакта 4 мин, концентрации азота в газовой фазе 10% и температуре -79°C значение коэффициента разделения достигает 10.

Критические диаметры основных компонентов промышленных газов содержатся в табл. 3-8.

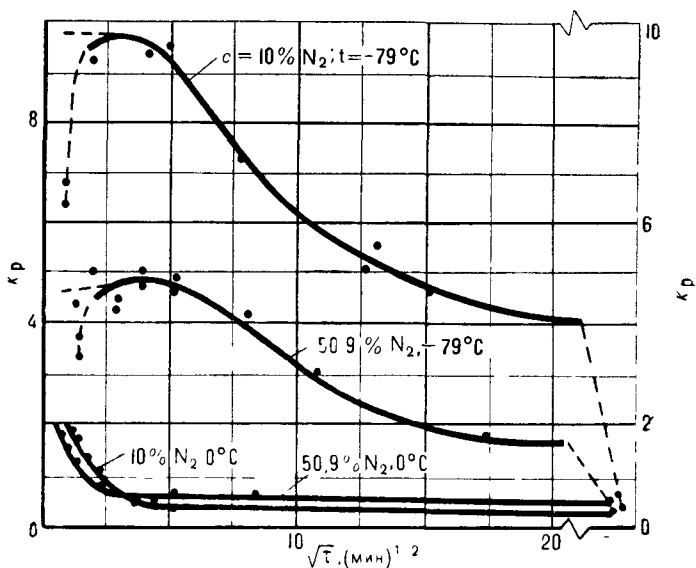
Высокомолекулярные соединения, указанные в табл. 3-6, могут быть применены в качестве молекулярных щупов для распознавания типа «широкопористого»

ТАБЛИЦА 3-8. КРИТИЧЕСКИЕ ДИАМЕТРЫ $d_{кр}$ И ДЛИНЫ $l_{мол}$ МОЛЕКУЛ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ (в Å)

Вещество	$d_{кр}$	$l_{мол}$	Вещество	$d_{кр}$	$l_{мол}$
<i>Редкие газы</i>			Двуокись углерода	3,1	4,1
Гелий	2,0	—	Аммиак	3,6	—
Неон	3,2	—	Вода	2,7	—
Аргон	3,8	—	<i>Кислородсодержащие органические вещества</i>		
Криптон	3,9	—	Метилловый спирт	4,0	—
Ксенон	4,4	—	Этиловый спирт	4,7	5,9
<i>Углеводороды</i>			Бутиловый спирт	5,8	—
Метан	3,8	—	Уксусная кислота	5,1	—
Этан	4,0	4,6	Этиловый эфир	5,1	—
Пропан	4,9	6,5	Ацетальдегид	4,4	—
<i>n</i> -Бутан	4,9	7,8	Окись этилена	4,2	—
<i>n</i> -Пентан	4,9	9,0	<i>Галлоиды и их производные</i>		
<i>n</i> -Гексан	4,9	10,3	Бром	3,9	—
<i>n</i> -Гептан	4,9	11,5	Иод	4,3	—
Все другие нормальные парафины	4,9	—	CHCl_3	6,9	—
Неопентан	6,9	—	CF_4	5,5	—
Этилен	4,0	4,6	CCl_4	6,9	7,1
Пропилен	4,0	6,5	CBr_4	7,5	7,7
<i>n</i> -Бутен-1	4,9	—	Cl_4	8,2	8,5
Бутен-2	4,9	—	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	6,9	7,1
1-3-Бутадиен	5,2	—	C_2F_6	5,3	—
Циклопропан	4,9	—	C_2Cl_6	6,9	—
Циклогексан	6,1	—	CF_2Cl	4,9	—
Ацетилен	2,4	—	CF_2Cl_2	4,9	—
Бензол	6,0	—	CF_3H	4,8	—
Толуол	6,7	—	CF_2CN	4,9	—
Изобутан	5,6	—	<i>Другие вещества</i>		
Изопентан	5,6	—	1,3,5-триэтилбензол	8,2	—
<i>Компоненты промышленных газов</i>			Диперфторэтил пропиламин	8,7	—
Водород	2,4	3,1	Трипропиламин	9,1	—
Кислород	3,4	3,9	Гексаэтилбензол	10,0	—
Азот	3,7	4,1	Триперфторбутиламин	11,5	—
Сероуглерод	3,7	—	Трифенилметанол	14,0	—
Окись-закись азота	5,0	—			
Окись углерода	2,8	4,1			

Рис. 3,16

Изменение коэффициента разделения смеси азот—метан на цеолите NaA во времени.



цеолита. Так, цеолит NaX ($d_0 = 9 \text{ \AA}$) адсорбирует трипропиламин, но не адсорбирует триперфторбутиламин. В то же время морденит ($d_0 \approx 10 \text{ \AA}$) в водородной форме триперфторбутиламин поглощает. Цеолит NaY ($d_0 = 9 \text{ \AA}$) адсорбирует 1, 3, 5-триэтилбензол, а цеолит CaX его не поглощает.

Получение и характеристика гранулированных цеолитов

Принципиальная схема получения гранулированных цеолитов представлена на рис. 3,17.

Сырьем для получения натриевой формы цеолитов являются силикат-глыба, гидроокись алюминия и едкий натр. Гидроокись алюминия растворяют в кипящем растворе едкого натра, разбавляют и таким образом получают рабочий раствор алюмината натрия. Силикат-глыбу разваривают острым паром, после чего раствор жидкого стекла разбавляют водой для получения требуемой концентрации.

Смесь растворов силиката и алюмината натрия поступает в смеситель 1, где при интенсивном перемешивании образуется гидрогель. Этот гидрогель направляют в кристаллизатор 2. При получении цеолита типа A температура в кристаллизаторе составляет $80-90^\circ\text{C}$, а время пребывания 6 ч; при получении цеолита типа X соответствующие показатели равны $95-100^\circ\text{C}$ и 12 ч. Нагрев геля в кристаллизаторе осуществляют глухим или острым паром. Последний применяют при большой производительности кристаллизатора.

Образовавшийся кристаллит отделяют от маточного раствора в фильтр-прессе 3, где одновременно происходит отмывка избытка щелочи водой. Маточный раствор иногда повторно используют для получения рабочих растворов. Выделение кристаллита из раствора может быть осуществлено также центрифугированием. Частицы кристаллита имеют размер от 1 до 15 мкм и за редким исключением не могут применяться как адсорбенты технологических процессов. Поэтому в качестве связующего в бегунах 4 к кристаллиту добавляется 15—20% пластичной каолинитовой или бентонитовой глины, обладающей высокой проницаемостью. Время замеса составляет 30—40 мин.

Выходящая из бегунов паста имеет влажность около 35%, что обеспечивает консистенцию, которая необходима для грануляции. В некоторых случаях пасту дополнительно увлаж-

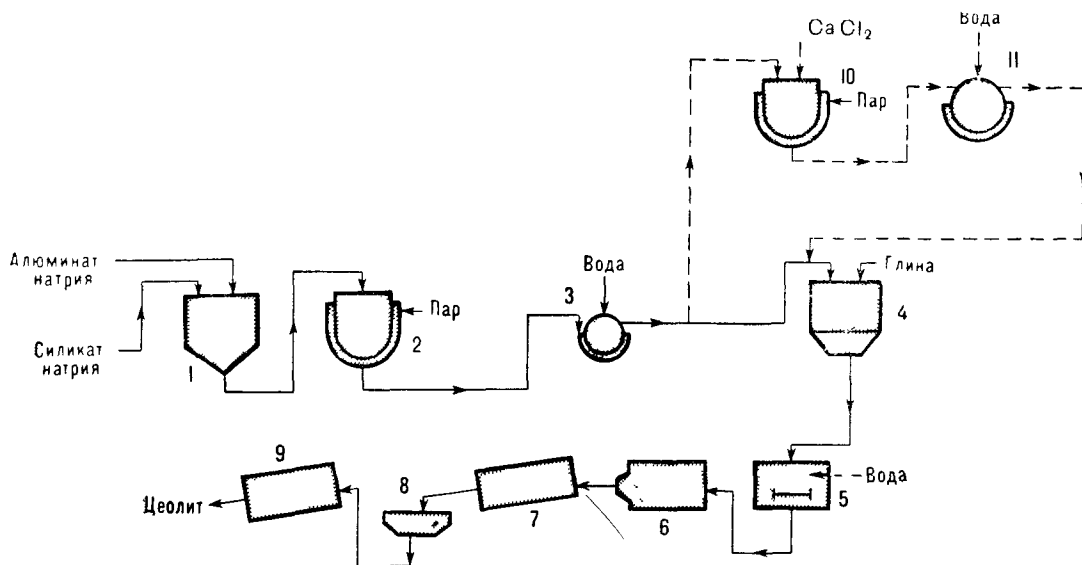


Рис. 3,17

Схема получения гранулированных цеолитов:

1 — смеситель; 2 — кристаллизатор; 3, 11 — фильтры; 4 — бегуны; 5 — увлажнитель; 6 — гранулятор; 7 — сушилка, 8 — сито; 9 — печь; 10 — реактор.

няют в аппарате 5. В таблеточной машине 6 получают гранулы требуемого размера, обычно от 2 до 4 мм. Гранулирование может быть проведено на машинах различного типа. На установке ГрозНИИ для этой цели успешно применяется таблеточная машина барабанного типа.

Гранулы подвергают сушке при 120—150 °С в аппарате ленточного или лпного типа 7. В барабанном вращающемся сите 8 от высушенных гранул отвеивают мелочь и возвращают ее на повторный замес. Для придания гранулам термической и механической прочности их подвергают прокатке во вращающейся или шахтной печи 9 при 575—650 °С. Длительность прокатки от 6 до 24 ч. В печи гранулы движутся противотоком к дымовому газу, получаемому в результате сжигания бессернистого природного газа. Готовые гранулированные цеолиты упаковывают в герметичную тару.

При получении кальциевой формы цеолита кристаллит с фильтра 3 направляют в реактор 10, где происходит катионный обмен в среде раствора хлористого кальция. Кальциевый кристаллит выделяют на фильтре 11, после чего гранулируют по описанной выше схеме.

Основное различие в технологическом регламенте при получении цеолитов типа А и Х заключается не только в температурном режиме стадии кристаллизации, но и в условиях приготовления гидрогеля. Гидрогель цеолита NaX должен отличаться относительно высоким содержанием окиси кремния и щелочи. Мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в гидрогеле перед кристаллизацией составляет при получении цеолита А 1,7—1,9, при получении цеолита Х 2,4—4,0. Мольное соотношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно составляет 2,3—2,5 и 2,7—5,2.

В процессе получения цеолита типа Х особое внимание уделяют мерам, исключающим параллельное образование цеолита другого типа — филлипсита. С этой целью, в частности, гидрогель при кристаллизации не подвергают перемешиванию.

ТАБЛИЦА 3-9. ХАРАКТЕРИСТИКА ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ

Показатель	Тип цеолита	
	А	X
Насыпная плотность, г/см ³	0,68—0,78	0,62—0,72
Диаметр зерна цеолита (цилиндры, таблетки, шарики), мм	2—4	2—4
Предел прочности гранул при сжатии, кгс/мм ²	0,8—1,5	0,6—1,2
Динамическая влагоемкость, мг/см ³	90—140	100—160
Динамическая емкость по парам бензола, мг/см ³	—	60—90

В табл. 3-9 приведены показатели качества гранулированных цеолитов, изготовляемых в СССР.

Плотность гидратированного кристалла равна 2,00 г/см³, активированного кристалла 1,55 г/см³, насыпная плотность кристалла 0,525 г/см³. Удельная теплоемкость c_p гранул изменяется в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	250
$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	830	850	1000

Наряду с теплоемкостью, одним из основных показателей, на которых базируются расчеты стадий регенерации и охлаждения, является теплопроводность. Теплопроводность также как и теплоемкость изменяется при изменении температуры. Зависимость коэффициента теплопроводности цеолитов CaA и NaX, установленная методом стационарного потока в сферической прослойке, приведена на рис. 3,18 [61]. На теплопроводность адсорбента оказывает влияние теплопроводность среды и адсорбированного вещества. Так, при 100 °C теплопроводность цеолита CaA в атмосфере воздуха составляет 0,67, а в атмосфере CO₂ только 0,50 кДж/(м·ч·К). Существенные коррективы в значение эффективного коэффициента теплопроводности может вносить конвекция тепла десорбатом, выделяющимся в стадии регенерации из твердой фазы. Теплопроводность дегидратированных кристаллов при обычной температуре составляет 2,1 кДж/(м·ч·К).

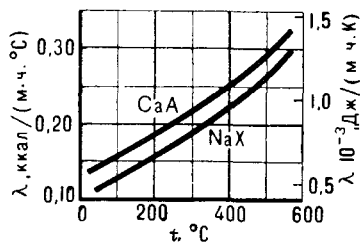


Рис. 3,18

Зависимость коэффициента теплопроводности λ цеолитов CaA и NaX от температуры.

Как указано, при гранулировании в цеолит добавляют связующее, которое обеспечивает дополнительную, вторичную пористость. В зависимости от процесса, в котором применяют цеолит, к качеству связующего предъявляются различные требования. Адсорбция на поверхности связующего не является специфической и обычно

стремятся, чтобы удельная поверхность связующего не превышала $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Часто в качестве связующего применяются глины. В тех случаях, когда переработке подвергаются легко полимеризующиеся продукты, связующее должно быть каталитически не активным; к таким типам связующего относятся крымский кил и цемент.

На рис. 3,19 приведены дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для двух лабораторных гранулированных образцов цеолитов, по данным ртутной порометрии [62]. Преобладающий радиус вторичных пор для этих образцов составляет $3400\text{--}5400 \text{ \AA}$. Второй небольшой пик отвечает порам с радиусом 700 \AA . При увеличении давления прессования максимумы кривых распределения пор смещаются в сторону меньших радиусов [63]. В промышленных образцах цеолитов [64] кривая распределения пор характеризуется пиком, отвечающим эффективному радиусу 2300 \AA ; 50% объема вторичной пористой структуры приходится на поры в пределах эффективных радиусов пор от 1600 до 3550 \AA , 46% объема пор имеют радиус меньше 1600 \AA и только 6% — выше 3550 \AA .

Введение связующего уменьшает концентрацию активных ячеек — частиц кристаллита в объеме адсорбента, в связи с чем уменьшается адсорбционная способность. На рис. 3,20, по данным Шумяцкого [65], представлена зависимость равновесной адсорбционной емкости цеолита NaA по этилену при 20°C и его концентрации в газе 2,5% от содержания кристаллита в гранулах. Как видно из рисунка, активность цеолита закономерно убывает с увеличением доли связующего. При чрезмерном добавлении связующего ухудшаются также кинетические характеристики процесса очистки. Поэтому обычно добавка связующего к цеолиту составляет 18—20% (масс.) [66].

Вычисление предельного адсорбционного объема отечественных и американских гранулированных цеолитов, проведенное на основании обработки результатов адсорбционных измерений, позволило установить средние значения предельного адсорбционного объема основных типов цеолитов (в $\text{см}^3/\text{г}$): NaA — 0,205; CaA — 0,223; CaX — 0,235; NaX — 0,238. Эти показатели на 30% ниже предельных объемов пор кристаллита.

Большое внимание уделяется разработке методов получения цеолитов повышенной прочности, имеющих сферическую форму и пригодных для использования в установках не только со стационарным, но и с движущимся слоем адсорбента. Одно из направлений предусматривает метод закатки. При изготовлении шариковых цеолитов

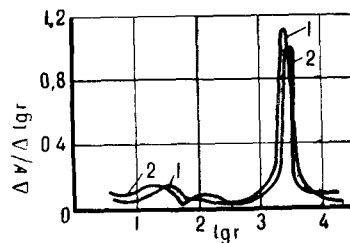


Рис. 3,19

Дифференциальные кривые распределения объема вторичных пор двух образцов гранулированных цеолитов по радиусам.

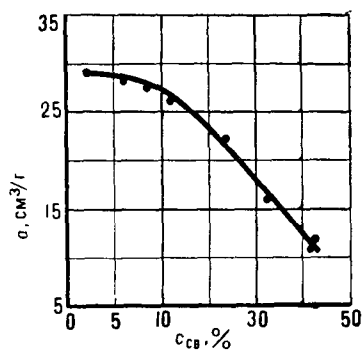


Рис. 3,20

Зависимость равновесной адсорбционной способности цеолита NaA по этилену от содержания связующего $c_{св}$ [$t = 20^\circ \text{C}$; $c_0 = 2,5\%$ (об.)].

этим методом цеолитовый порошок и связующее смешивают, увлажняют и в тарельчатом грануляторе окатывают в шарики заданного размера. Шарики влажностью 15—18% по обычной методике подвергают сушке и прокаливанию. В качестве связующего используют алюминат натрия (который разлагается при обработке дымовыми газами в окись алюминия), гексаметилентетрамин, бакелит и бакелитовый лак, цемент, известь. В последнем случае цеолит формируется в гранулы с негашеной известью, а механическая прочность гранул достигается обработкой водяным паром при давлении $(8-16) \cdot 10^5$ Па в течение 12 ч.

Другим направлением является гранулирование из гелеобразной смеси цеолита и жидкого стекла, которая, опускаясь через слой масла, принимает форму шаров, а затем коагулирует в растворе хлорида натрия. По одной из методик цеолитовый порошок перед подачей в органическую жидкость смешивают с кремнеземом и с тонкоизмельченной окисью магния.

Гранулирование цеолитов без связующих веществ

Введение связующего сокращает долю полезного объема адсорбента и в ряде случаев приводит к ухудшению кинетических показателей цеолита. В связи с этим возникла идея получения цеолитов, в которых кристаллы соединяются в агломераты и, таким образом, промежутки между сросшимися кристаллами образуют вторичные поры. * Кристаллизацию цеолита при этом проводят в условиях более высокой концентрации реагирующих компонентов, чем обычно. Высококонцентрированные алюмосиликатные гидрогели готовят путем формирования в гранулы мелкодисперсного сухого кремнезема и крепкого раствора алюмосиликата натрия.

Аморфные гранулы сушат, прокаливают и отсеивают от пыли как и обычно. После этого проводят кристаллизацию во вращающихся аппаратах, через которые циркулирует горячий щелочной раствор алюмината натрия. Вращение кристаллизаторов уменьшает опасность слипания и срастания гранул. Температура при кристаллизации составляет 95—100 °С. Затем гранулы промывают водой до тех пор, пока рН отходящей воды не снизится до 11,5. После того, как из гранул удален избыток воды, их сушат воздухом или дымовыми газами и упаковывают.

Если необходимо в цеолиты ввести вместо натрия другой катион, в кристаллизатор после промывки гранул от щелочи подают раствор соответствующей соли. Когда реакция обмена закончена, избыток соли отмывают и дальнейшая технология соответствует обычной.

В качестве сырья для получения цеолитов без связующего используют и природные материалы, в первую очередь каолин [68]. Содержащиеся в нем минералы в результате термической аморфизации образуют алюмосиликат — метакаолин. Соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в метакаолине соответствует соотношению этих компонентов в цеолитах типа А. После смешения метакаолина со щелочью образуется алюмосиликат натрия, переходящий при кристаллизации почти полностью в цеолит типа А.

* Заслуга разработки технологии получения цеолитов без связующего в Советском Союзе принадлежит Мирскому [67].

ТАБЛИЦА 3-10. СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ NaA, НЕ СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ [69, 70]

Показатель	Цеоциты, не содержащие связующих веществ			Цеоцит, содержащий 20% глины
	из синтетического сырья	из глуховецкого каолина	из каолина с добавкой кристаллита	
Плотность, г/см ³				
насыпная	0,67	0,74	0,73	0,70
кажущаяся	1,08	1,16	1,16	1,10
Адсорбционная емкость по парам воды при 20 °С и относительном давлении 0,1, см ³ /г	0,25	0,22	0,23	0,20
Динамическая активность по парам воды при осушке воздуха до точки росы —70 °С, мг/г				
при высоте слоя 30 см	187	177	200	140
при высоте слоя 50 см	197	208	—	170
Удельная теплота смачивания водой, Дж/г	377	377	377	310
Предел прочности при сжатии, кгс/мм ²	1,2	2,0	2,0	0,6

Как показывает табл. 3-10, цеолиты без связующего по физическим свойствам близки к обычным цеолитам, но превосходят их по механической прочности. Наличие активной поверхности вторичных пор позволяет значительно увеличить скорость транспорта молекул адсорбата к микропорам. Благодаря этому цеолиты без связующего преимущественно применяются в некоторых технологических процессах, в первую очередь при осушке жидкостей (см. стр. 391).

Кислотостойкие цеолиты

Морденит. Очистка от кислых компонентов обычно производится при помощи цеолитов с высоким отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Самым кислотостойким цеолитом, получившим широкое распространение в промышленности, является морденит. Свое название он получил от селения Морден в Новой Шотландии, где был обнаружен.

Природный морденит — минерал, в небольших количествах содержится в различных месторождениях. В Советском Союзе он найден на Дальнем Востоке (исток реки Коман), в Сибири (бассейн Нижней Тунгуски), на юге Грузии (вблизи Ахалцихе), в Крыму (район Карадага). По классификации Советского Союза морденит обозначают буквой М, например NaM, KM, CaM и т. д.

Химическая формула природного морденита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от геологических условий залегания месторождений, катионы натрия могут быть частично замещены на катионы калия, кальция или магния. Отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в морденитах колеблется в интервале 8,3—10,7.

Морденит имеет тетраэдрическую структуру, в которой атом кремния или алюминия окружен четырьмя атомами кислорода. Тетраэдры группируются

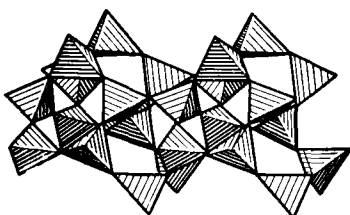


Рис. 3,21

Цепи, образованные тетраэдрами морденита.

ситовым свойствам аналогичен природному. Кристаллизация Na-морденита может быть проведена при более низкой температуре в условиях более щелочной среды [71]. Эта разновидность морденита адсорбирует достаточно крупные молекулы типа бензола. При обработке Na-морденита кислотой в результате декатионирования получают водородную форму морденита Н-морденит (НМ).

Другим методом получения водородной формы морденита является замещение катионов на группу NH_4 с последующим термическим разложением аммонийной формы; для осуществления последней стадии достаточно прогреть цеолит в течение одного часа при температуре 350°C . Вопросы изучения свойств природных и синтетических морденитов, аспекты их декатионирования и деалюминирования с целью получения водородной формы подробно освещены в публикациях Бельской, Дубинина и Криштофори [72—74].

Вне зависимости от типа исходной Na-формы характерный размер структуры НМ, определяющий молекулярно-ситовые свойства, составляет $6,6 \text{ \AA}$, вследствие чего этот цеолит хорошо поглощает низшие представители гомологических рядов углеводородов (например, изо- и нормальный бутан или гексан, циклогексан, бензол).

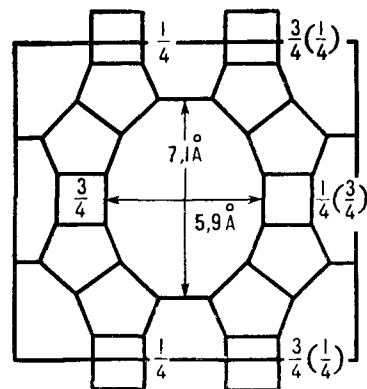


Рис. 3,22

Проекция структуры морденита в направлении главных каналов.

в цепи, как это показано на рис. 3,21. Внутри цепей расположены адсорбционные полости. Проекция структуры морденита в направлении главных каналов представлена на рис. 3,22. Природный морденит не сорбирует молекулы, критический диаметр которых превышает 4 \AA .

Синтетические мордениты получают из гелей, в которых соотношение компонентов то же, что и в продукте: $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 10$. Синтез в некоторых случаях осуществляют при высоких температурах ($210\text{—}330^\circ\text{C}$) и давлениях до $(1\text{—}2) \cdot 10^8 \text{ Па}$ ($1000\text{—}2000 \text{ кгс/см}^2$). Морденит, полученный при высокой температуре, по молекулярно-

ситового свойствам аналогичен природному. Кристаллизация Na-морденита может быть проведена при более низкой температуре в условиях более щелочной среды [71]. Эта разновидность морденита адсорбирует достаточно крупные молекулы типа бензола. При обработке Na-морденита кислотой в результате декатионирования получают водородную форму морденита Н-морденит (НМ).

Другим методом получения водородной формы морденита является замещение катионов на группу NH_4 с последующим термическим разложением аммонийной формы; для осуществления последней стадии достаточно прогреть цеолит в течение одного часа при температуре 350°C . Вопросы изучения свойств природных и синтетических морденитов, аспекты их декатионирования и деалюминирования с целью получения водородной формы подробно освещены в публикациях Бельской, Дубинина и Криштофори [72—74].

Вне зависимости от типа исходной Na-формы характерный размер структуры НМ, определяющий молекулярно-ситовые свойства, составляет $6,6 \text{ \AA}$, вследствие чего этот цеолит хорошо поглощает низшие представители гомологических рядов углеводородов (например, изо- и нормальный бутан или гексан, циклогексан, бензол). С другой стороны, морденит используют и для молекулярно-ситового разделения, например метил-разветвленных парафинов (критический диаметр $6,1 \text{ \AA}$) и высокомолекулярной ароматики (критический диаметр более 8 \AA). Результаты разделения рассмотрены ниже. Путем обработки «узкопористой» формы Na-морденита сначала 2 н. соляной кислотой, а затем растворами NaOH и NaNO_3 осуществляют ее превращение в «широкопористую» форму. Предельный адсорбционный объем Na-морденита обоих типов составляет $0,076\text{—}0,088 \text{ см}^3/\text{г}$. Н-морденита — $0,088\text{—}0,090 \text{ см}^3/\text{г}$. Параметры элементарных ячеек и химический состав «узкопористого» и «широкопористого» Na-морденитов являются идентичными. Очевидно, различие в молекулярно-ситовых свойствах модификации обусловлено

разным расположением катионов натрия, которые в «узкопористой» разновидности размещаются в больших двенадцатичленных каналах ($5,9 \times 7,1 \text{ \AA}$) и таким образом сужают их эффективный диаметр, а в «широкопористой» — локализованы в глубине ниш, составленных двойными восьмичленными кольцами ($3,9 \times 4,7 \text{ \AA}$) и не препятствуют прониканию крупных молекул в большие каналы [75, 76].

Синтетические мордениты кислотостойкости и термостойкости. Обработка 3 н. раствором HCl в течение нескольких часов при $100\text{--}200^\circ\text{C}$ не приводит к изменению их адсорбционных свойств. Они выдерживают пропарку при 650°C в течение длительного периода времени (например, 10 ч), нагрев на воздухе до 775°C (HM) и 800°C (NaM).

Водородная форма морденита обладает свойствами твердой кислоты и является эффективным катализатором реакций крекинга, изомеризации и алкилирования. При помощи H-морденита легко осуществляется дегидратация спиртов. Каталитическая активность H-морденита сохраняется при низких температурах (порядка 350°C), а также в случае, если катализатор частично закоксован.

Кислотостойкость морденитов открыла перспективу их применения для осушки водорода и хлористого водорода, различных хлорпроизводных углеводородов, удаления окислов азота из газов, отходящих с азотнокислотных заводов, и для решения ряда других проблем очистки и рекуперации.

В США фирма Нортон производит синтетический морденит в Na- и H-форме под фирменным названием «Зеолон» [77, 78]. Химический состав Na-зеолонa: 71,45 SiO₂; 12,05% Al₂O₃; 0,52% Fe₂O₃; 0,26% CaO; 0,31% MgO; 7,14% Na₂O; 9,15% H₂O. Соотношение в цеолите Si : Al = 5 : 1. Товарный продукт выпускается в гидратированном состоянии и перед употреблением его необходимо прокалить при 600°C . Мордениты получены также в кальциевой и стронциевой форме.

При длительном воздействии кислой среды на кислотостойкие формы цеолитов происходит постепенное вымывание алюминия. Этот процесс получил название деалюминирования. При деалюминировании тетраэдры (AlO₄)³⁻ замещаются на дитетраэдры [79]. В результате деалюминирования соотношение SiO₂ : Al₂O₃ может достигь 30.

В процессе декатионирования и деалюминирования морденита образуются открытые структуры, из которых влага удаляется легче, чем из цеолитов общего назначения. Вследствие этого регенерация H-морденита может быть проведена при температуре на $25\text{--}30^\circ\text{C}$ ниже, чем цеолитов типа А [80].

При осуществлении процессов очистки газов от вредных примесей следует учитывать возможность образования химических комплексов. Так, исследованиями, проведенными в МХТИ им. Д. И. Менделеева [81], показано, что при температурах выше 150°C серный ангидрид реагирует с H-морденитом, причем хемосорбция практически необратима. При относительно низких температурах ($150\text{--}200^\circ\text{C}$) центрами адсорбции кислых газов являются положительно заряженные катионы металлов, а в области высоких температур (300°C) хемосорбция постепенно переходит в стехиометрическое взаимодействие трехоксида серы с окисью алюминия решетки цеолита.

Эрионит. Другим типом кислотостойких цеолитов является эрионит. В классификации, принятой в Советском Союзе, эрионит обозначают буквой Э, например, NaЭ, KЭ и т. д. Его открытие и описание относится к концу прошлого

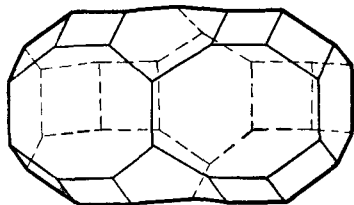


Рис. 3,23

Адсорбционная полость эрионита.

Столетия. Кроме катионов натрия в состав природных эрионитов могут входить катионы калия, кальция и магния. Соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в эрионите меньше, чем в мордените, но выше, чем в фожазите: в различных модификациях оно изменяется от 6 до 7,4. В связи с этим кислотостойкость эрионита является промежуточной между цеолитами типа X и M. Эрионит устойчив в щелочных и кислых (до $\text{pH} = 2$) средах. Структура адсорбционных полостей эрионита видна из рис. 3,23. Адсорбционная полость эрионита имеет вид цилиндра диаметром 6,3 Å и длиной 15,1 Å. Каждая большая адсорбционная полость эрионита связана с восемью соседними большими полостями шестью восьмиугольными окнами. Кроме того, через шестерные кольца большая полость соединена с тремя малыми полостями, а также с двумя большими полостями, расположенными над и под ней. Эффективный диаметр пор эрионита находится в пределах 4,5—5,4 Å, общий объем адсорбционных полостей составляет 0,21 см³/г.

В Советском Союзе месторождения природного эрионита обнаружены в Сибири (русло реки Нидыма) и в Грузии (район Ахалцихе). Отмечены случаи образования эрионита в вулканических отложениях и в отложениях соленых щелочных озер (озеро Магади в Кении и озеро Чайна в Калифорнии).

Синтетические эриониты получают из натриево-калиевых гелей, обогащенных кремнеземом, при 100—150 °С. Условия приготовления эрионита искусственным путем установлены коллективами под руководством Жданова [79], Пигузовой [82] и Николиной [83]. Адсорбционная емкость калий-натриевого эрионита по парам воды составляет при 25 °С около 15 г/100 г. Вода полностью удаляется из него при относительно низких температурах (150—200 °С). Эрионит практически не сорбирует бензол, а поглощение нормальных парафинов происходит с замедленной скоростью. Адсорбционная способность и скорость поглощения нормальных парафинов могут быть повышены в результате замещения катионов калия и натрия на катионы кальция и магния; равновесная адсорбционная емкость катионообменных форм эрионита по *n*-гексану при 20 °С и относительном давлении 0,3 составляет для KNaЭ, CaKЭ и MgKЭ соответственно 7,7, 10,4 и 9,2 г/100 г.

При действии соляной кислоты на кристаллы эрионита сначала протекает процесс декатионирования, сопровождающийся снижением содержания катионов, а затем деалюминирования, вследствие чего соотношение компонентов $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в кристаллах возрастает. В результате деалюминирования соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ может быть повышено до 15 без разрушения кристаллической решетки.

При декатионировании увеличивается предельный адсорбционный объем эрионита, доступный для адсорбирующихся молекул, а следовательно, и адсорбционная способность. Так, адсорбционная способность исходного образца KNaЭ по двуокиси азота при относительном давлении 0,015 и обычной температуре составляет 18 г/100 г, а после декатионирования — 25 г/100 г. Порог термической устойчивости K-Na-формы составляет 650—700 °С; декатионированных

форм — 800 °С. Эрионит устойчив как в среде слабых кислот, так и в среде нитрозных газов.

В США фирмой Линде эрионит выпускается под фирменным названием «Цеолит А W-500». Кислотостойкий цеолит А W-400 получают на основе эрионита и шабазита. Цеолит А W-500 применяют для осушки газов, содержащих кислые компоненты, извлечения хлористого водорода, сернистого ангидрида, окислов азота. Его используют при осушке водорода риформинга, содержащего до $25 \times 10^{-4} \%$ хлористого водорода, осушке хлора, осушке хлорпроизводных углеводородов (четыреххлористого углерода, метиленхлорида, метилхлорида и т. п.), осушке и очистке фторпроизводных углеводородов, очистке дымовых газов от сернистого ангидрида, удалении хлористого водорода из водорода. Равновесная адсорбционная способность этого адсорбента по основным компонентам промышленных газов составляет:

Газ	H ₂ O	CO ₂	n-C ₄ H ₁₀	O ₂
t, °С	25	25	25	-183
p, мм рт. ст.	17,5	250	600	100
p, Па	0,23·10 ⁴	3,32·10 ⁴	8,00·10 ⁴	1,33·10 ⁴
a, % (масс.)	20	13	8	17

Удаление воды и других примесей из цеолита А W-500 производят при температурах от 150 до 315 °С, нагревать адсорбент выше 500 °С во избежание дезактивации не рекомендуется.

Цеолит типа L — кислотостойкий калиевый (KL) алюмосиликат, в котором молярное отношение SiO₂ : Al₂O₃ колеблется в пределах от 5 до 7 [84]. Он кристаллизуется из щелочных алюмосиликатных гидрогелей, в которых отношение K₂O : (K₂O + Na₂O) выше 0,35; если это соотношение менее 0,35 в тех же условиях происходит кристаллизация эрионита. Химический состав цеолита KL : 0,88 K₂O × 0,12Na₂O · Al₂O₃ · 6,25SiO₂ · 5,6H₂O. Цеолит KL выдерживает длительное кипячение в уксусной кислоте и нагревание в разбавленных (0,01—0,05 н.) растворах соляной кислоты. Его можно применять в средах с рН до 2—3. Кристаллическая решетка цеолита KL начинает разрушаться при 700 °С. Влагоемкость цеолита KL приблизительно в 2 раза ниже влагоемкости цеолита NaX.

В результате обработки цеолита KL разбавленным раствором соляной кислоты получают водородную форму НКЛ. Влагоемкость цеолита НКЛ, в котором половина катионов щелочных металлов заменена на H-ионы, на 35% выше, чем у исходного цеолита KL. Водородная форма НКЛ в значительном количестве поглощает вещества с относительно крупными молекулами. Предельный адсорбционный объем цеолита НКЛ, определенный по адсорбции бензола, составляет 0,16 см³/г. Декатионированные формы цеолита L являются интенсивными катализаторами реакций крекинга углеводородов, уступая по этому показателю лишь декатионированной форме HNaY [85].

Природные глинистые породы

Среди промышленных адсорбентов значительное место занимают глинистые породы, в состав которых обычно входят минералы с регулярной структурой.

Глинистые минералы по классификации Овчаренко и Тарасевича [86] можно разбить на три основные группы:

1. *Слоистые минералы с расширяющейся решеткой.* Основными представителями этой группы являются монтмориллонит и вермикулит. Они относятся к мелкопористым сорбентам. Их структура имеет, по аналогии с гранулированными цеолитами, первичную и вторичную пористость. Первичная пористость обусловлена кристаллическим строением минералов, вторичные поры образованы зазорами между контактирующими частицами. При адсорбции полярных веществ решетка первичных пор расширяется и в межпакетное пространство внедряется один или несколько слоев молекул адсорбата. Удельная поверхность первичных пор достигает 420—470 м²/г. Азот и углеводороды этими порами практически не сорбируются. Преимущественный радиус вторичных пор составляет 50—100 Å, их удельная поверхность не превышает 60 м²/г.

2. *Слоисто-ленточные минералы.* Типичными представителями их являются палыгорскит и сепиолит. Первичные поры слоисто-ленточной группы представлены цеолитными каналами 3,7 × 6,4 Å и 5,6 × 11,0 Å соответственно. В эти каналы проникают молекулы воды, метанола, аммиака, но не углеводородов. Поверхность вторичных пор этих минералов достаточно хорошо развита, в связи с чем адсорбенты активно поглощают высокомолекулярные вещества, в частности, углеводороды.

3. *Слоистые минералы с жесткой решеткой.* Основными представителями их являются тальк, пирофиллит, гидрослюда, каолинит. Пористость этих минералов обусловлена зазорами между контактирующими частицами, микропоры отсутствуют, удельная поверхность не превышает 150 м²/г.

Структурная характеристика основных глинистых минералов представлена в табл. 3-11.

В обиходе под термином «глина» понимают землистый материал с размером частиц не выше 1 мкм, который в своем составе имеет большое количество глинистых минералов и способен давать пастообразные массы различной консистенции. В зависимости от преобладающего минерала, конкретную глинистую породу относят к тому или иному типу. Так, монтмориллонит является основным мине-

ТАБЛИЦА 3-11. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ (ПО ДАННЫМ ТАРАСЕВИЧ)

Минерал	Удельная поверхность (в м ² /г), вычисленная по адсорбции		Суммарный адсорбиционный объем V _Σ , см ³ /г	Структура пор					V _{ми} /V _Σ
	N ₂	н-С ₆ H ₁₄		Переходные поры			V _{ми} , см ³ /г	r _{ми} , Å	
				V _{пер} , см ³ /г	S _{пер} , м ² /г	r _{пер} , Å			
Монтмориллонит пыжевский	39	36	0,37	0,05	39	45	0,32	4,8	0,86
Вермикулит ковдорский	12	14	0,18	0,03	12	90	0,15	2,8	0,83
Палыгорскит черкасский	224	153	0,45	0,29	153	80	0,16	5,0	0,36
Каолинит глуховский	70	69	0,17	0,17	80	40	—	—	0

ралом бентонитовых глин и отбеливающих земель (гумбрина, асканита и т. д.). Отдельную группу природных глин составляют кремнеземистые породы — диатомиты, трепела, опоки.

Основное применение глинистые материалы находят для очистки различных жидких сред от примесей. Как правило, очистка жидких сред сопровождается удалением окрашенных веществ, в результате чего продукт обесцвечивается. Отсюда произошло название «отбеливающая земля», хотя в некоторых современных процессах применение этих адсорбентов ограничено удалением лишь бесцветных веществ.

Часть глинистых природных адсорбентов обладает высокой активностью в естественном виде и их подготовка к использованию в промышленности заключается лишь в соответствующей термической обработке. К этой группе относятся фуллеровы земли и флоридины, а в Советском Союзе — гумбрины и нальчикины. Другая часть глинистых пород (бентониты; в нашей стране — аскапит, ханлариг, гилаби) приобретают высокие адсорбционные свойства после химической активации. Трепела и опоки активации поддаются слабо. Они перед применением лишь прокаливаются для удаления адсорбционной влаги.

Природные глинистые адсорбенты являются полиминеральными высокодисперсными системами со сложным химическим составом, колеблющимся в широких пределах. Состав отбеливающих глин: 40—72% SiO_2 , 5—33% Al_2O_3 , 1,2—15% Fe_2O_3 , до 7% CaO , до 8% MgO , 4—15% окислов щелочных и других металлов, а также вода. Состав диатомитовых земель, трепелов, опок: 75—90% SiO_2 , 1,5—9% Al_2O_3 , остальное — окислы Fe, Ca, Mg, Na, K и др., а также вода.

Однозначной связи между химико-минералогическим составом и адсорбционно-отбеливающими свойствами природных адсорбентов пока не установлено. Адсорбционные и отбеливающие свойства природных адсорбентов и оптимальные условия их термической или химической активации определяются на основе исследования комплекса физико-химических и адсорбционно-структурных свойств. Конечным этапом лабораторных испытаний является установление пригодности адсорбентов для конкретного технологического процесса. Основная библиография по природным глинам приведена в гл. 1.

Наиболее распространенным видом активации природных глин является их обработка минеральными кислотами. Чаще всего применяют $\approx 20\%$ -ные серную и соляную кислоты. В результате кислотной обработки из глины полностью или частично удаляются окислы кальция, магния, железа, алюминия и других металлов. Одновременно с этим при химической обработке повышается кислотность глин, происходит образование дополнительных пор, увеличивается удельная поверхность и объем пор. Удельная поверхность белорусских активированных глин, по данным Комарова, колеблется от 20 до 100 $\text{м}^2/\text{г}$, но может достигать 200 $\text{м}^2/\text{г}$; средний эффективный радиус пор изменяется от 30 до 95 Å.

Модифицирование поверхности и структуры глин может быть достигнуто в результате обработки не только кислотами, но и другими реагентами.

По наблюдениям Батталовой отбеливающая способность активированных глин тем выше, чем больше катионообменная емкость исходной глины. Высокая отбеливающая способность активированных монтмориллонитовых глин связана с наличием минерала монтмориллонита, обладающего кислотными свойствами, т. е. содержащего в обменном положении ионы H^+ и Al^{3+} . Удаление азот-, серо-

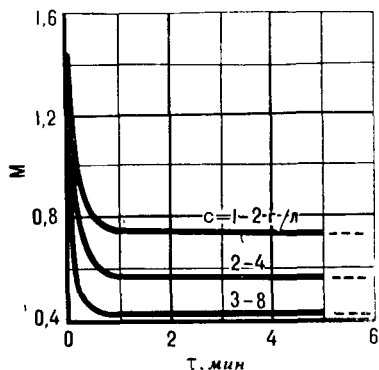


Рис. 3.24

Кинетика осветления виноградного сока молдавским бентонитом Проданешты при разных дозах адсорбента c (мутность пробы M выражена в единицах шкалы фотоэлектрического колориметра).

Ниже приведены данные о потреблении (в тыс. т) бентонитов в нефтеперерабатывающей промышленности и для очистки пищевых объектов (в СССР):

Годы	1959	1965	1966	1970	1975
Нефтеперерабатывающая промышленность	140,0	134,0	159,4	290	330
Очистка пищевых масел, вод, вина и др.	23,0	8,0	30,4	90	110

В США ежегодно потребляется 380 тыс. т бентонитов в нефтеперерабатывающей промышленности и приблизительно столько же в пищевой промышленности.

Широкое и неуклонное увеличение масштабов применения природных адсорбентов обусловлено тем, что, обладая развитой удельной поверхностью и хорошими, часто специфическими, отбеливающими свойствами, они в десятки раз дешевле искусственных адсорбентов. В связи с этим упрощается их технологическое применение: из схемы часто исключают стадию регенерации.

Выявление новых месторождений природных адсорбентов и их всестороннее исследование с целью технологического применения является актуальной проблемой большого народнохозяйственного значения. Этой проблеме уделяется значительное внимание. Наряду с поиском месторождений промышленных (государственных) масштабов, представляет несомненный интерес разведка эффективных адсорбентов с запасами местного значения, для потребления в районе

и кислородсодержащих соединений происходит вследствие хемосорбции на кислотных центрах поверхности адсорбента.

Замена катионы, входящих в состав монтмориллонита, на катионы больших размеров приводит к «раскрытию» межслоевого пространства, которое становится доступным для молекул углеводородов. Так, внедрение катионов K^+ , NH_4^+ , Rb^+ в решетку пыжевского монтмориллонита увеличивает адсорбционную емкость этого минерала по n -гексану в 1,5 раза, а внедрение катионов Cs^+ — в 4,5 раза.

Природные адсорбенты применяются главным образом в нефтеперерабатывающей промышленности для очистки и регенерации смазочных, трансформаторных и других специальных масел, для тонкой очистки и повышения качества жидких топлив [87]. Кроме того, их используют для осветления фруктовых соков, вин и пива, рафинирования растительных масел, очистки саломаса, очистки воды. С каждым годом масштабы и области применения природных адсорбентов расширяются.

их добычи. Наличие местных эффективных природных адсорбентов в районах их потребления стимулирует внедрение новых адсорбционных технологических процессов, в том числе для решения вопросов защиты окружающей среды.

В этом отношении показательны результаты, достигнутые казахскими химиками (Баталова, Ликерова). На Алма-Атинском комбинате шампанских, плодово-ягодных и виноградных вин для их обработки успешно использована натриевая форма местного бентонита. Натриевый бентонит не только осветляет, но и стабилизирует вина. В результате контакта с бентонитом удаляется избыток как общего, так и белкового азота, ионов тяжелых металлов (железа, меди и др.). Положительным свойством натриевого бентонита является и то, что он ускоряет срок созревания и выдержки вин; при этом наблюдается снижение окислительно-восстановительного потенциала вин. Окислительно-восстановительные и другие реакции, которые медленно протекают в винах во время созревания и выдержки, катализируются минералами и катионами, входящими в состав бентонита. Под влиянием каталитических свойств бентонита вина быстро осветляются, стабилизируются и приобретают качества выдержанных вин.

Другим примером использования казахстанского натриевого бентонита является мойка шкур, что было убедительно показано испытаниями на Алма-Атинском меховом комбинате. Активированные монтмориллонитовые глины Казахстана используются и для решения более крупных задач: доочистки различных масел после их обработки селективными растворителями, отбелки хлопкового масла, регенерации отработанного трансформаторного масла. Качество масел, очищенных казахстанскими глинистыми адсорбентами, по цветности, коксуемости, кислотному числу и другим показателям соответствует требованиям принятых в Советском Союзе норм. Использование местных природных ресурсов позволяет сократить ввоз в республику адсорбентов из других районов нашей страны (опоковидная саранская глина) и из-за рубежа (чешская активированная глина).

Большинство глин, несмотря на наличие в их составе мелкопористых минералов, относится к крупнопористым или переходнопористым адсорбентам. Однако обнаружены образцы, отличающиеся значительным содержанием микропор и достаточной термической стабильностью. Такие адсорбенты могут быть использованы для осушки и очистки газов.

Фильтрационный (перколяционный) метод очистки природными глинами применяют лишь в отдельных случаях, когда адсорбент прочен и его возможно освободить от пылевидной фракции. При контактной очистке природные адсорбенты используют в виде тонких порошков. Контактное жидкой фазы с суспензией адсорбента проводят в течение многих часов при интенсивном перемешивании. В соответствии с этим регламентом производят и лабораторную оценку пригодности адсорбента для конкретного процесса, например для регенерации масла: если добавка 10—15% (масс.) адсорбента к маслу при 100 °С и длительном перемешивании снижает кислотное число до нормы, такой адсорбент рекомендуют в производство.

Кердиваренко [88] в результате многочисленных исследований адсорбционных методов очистки соков, вин и других продуктов обратил внимание на кинетический аспект проблемы контактной очистки. На рис. 3,24 приведены кинетические кривые осветления виноградного сока молдавским бентонитом. Суспензия перемешивалась мешалкой при частоте вращения 16 с⁻¹ (1000 об/мин). Из их рассмотрения становится ясно, что снижение мутности (осветление) происходит при очень кратковременном контакте (менее 1 мин). Эти результаты указывают на возможность интенсифицирования процессов контактной очистки с включением в схему аппаратов быстрого контактирования очищаемой жидкой среды с адсорбентом при перемешивании и выделения обработанной суспензии центрифугированием.

Литература

1. Колышкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Л. «Химия», 1972. 57 с.
2. Эггити Е., «Кагаку Коре», 1966, т. 17, № 11, с. 1053—1058.
3. Chowdhri B. L., Naksar C. N., Jain M. L. Paintindia, 1960, v. 10, № 8, p. 23—27.
4. Fognwalt H. J., Helbig W. A., Scheffer G. H., Brit. Chem. Eng., 1963, v. 8, № 8, p. 546—550.
5. Flašer M. In: Smisek M., Černý S. Active Carbon. Amsterdam — London — New York, Elsevier Publ. Co., 1970, p. 28.
6. Dubinin M. M. Chemistry a. Physics of Carbon. N. Y., Marcel Dekker., 1966, v. 2, № 4, p. 51—120.
7. Дубинин М. М. Усп. хим., 1955, т. 24, с. 513—525.
8. Dubinin M. M., Zaverina E. D., Serpinsky V. V., J. Chem. Soc. (London), 1955, p. 1760—1766.
9. Кельцев Н. В., Клушин В. Н., Соловьев В. Н. «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1970, вып. 65, с. 92—94.
10. Костриков В. И., Кельцев Н. В., Панова Л. Н. В кн.: Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. Ч. 2, Пермь, 1969, с. 12—21.
11. Паторжинский И. В., Серпинова Е. Н. «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1970, вып. 65, с. 79—82.
12. Паторжинский И. В. Диссертация. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970.
13. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959. 288 с.
14. Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Силикагель, его строение и химические свойства. Л., Госхимиздат, 1963. 96 с.
15. Неймарк И. Е. Усп. хим., 1956, т. 25, № 6, с. 748—769.
16. Карнаухов А. П. «Кинетика и катализ», 1962, т. 3, № 4, с. 583—598.
17. Белоцерковский Г. М. и др. ЖПХ, 1969, т. 42, № 12, с. 2749—2756.
18. Пат. США 3579464 (1971).
19. Бурушкина Т. Н. Диссертация. Киев. Ин-т физ. хим. им. Л. В. Писаржевского, 1968.
20. Будкевич Г. Б., Слиякова И. Б., Неймарк И. Е., ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 692—694; Коллоид. ж., 1965, т. 27, № 5, с. 758—764; 1966, т. 28, № 1, с. 21—26.
21. Будкевич Г. Б. и др. Изв. АН СССР. Серия хим., 1968, № 3, с. 467—474.
22. Будкевич Г. Б. Диссертация. Киев, Ин-т физ. хим. им. Л. В. Писаржевского, 1968.
23. Белоцерковский Г. М., Савченко В. И. Изв. АН БССР, Серия хим., 1966, № 2, с. 32—42.
24. Шморгуненко Н. С., Левицкий Э. А. Изв. АН БССР, Серия хим., 1966, № 2, с. 43—49.
25. Ферсман А. Е. Материалы по исследованию цеолитов России. Избранные труды. Т. I. Под ред. Д. С. Белянкина. М., изд. АН СССР, 1952. 863 с.

26. Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Л.—М., ОНТИ СССР НКТП, 1937. 378 с.

27. Винчелл А. Н. Оптические свойства искусственных минералов. Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 526 с.

28. Barger R. M., Denpy A. F., J. Chem. Soc., 1964, № 12, с. 4684—4692.

29. Андроникашвили Т. Г. Докт. дисс. Тбилиси, Тбилис. гос. ун-т, 1972.

30. Weigel O., Steinhof E., Z. Kristallogr., 1925, v. 61, № 1/2, p. 125—154.

31. Dent L. S., Smith J. V., Nature, 1958, v. 181, p. 1794—1796.

32. Глonti О. А., Пигузова Л. И., Шишаков Н. А. Изв. АН БССР, Серия хим., 1966, № 2, с. 5—8.

33. Ренгартен Р. Н. ДАН СССР, 1945, т. 48, № 8, с. 619—622.

34. Дзоценидзе Г. С., Сообщ. АН ГрССР, 1943, т. 4, № 10, с. 998—1002.

35. Твалчрелидзе А. А., Калашникова Е. Д. Сообщ. Грузин. филиала АН ГрССР, 1940, т. 1, с. 51—54.

36. Гвахария Г. В., Цеолиты Грузии. Тбилиси, Изд. АН ГрССР. 1951. 250 с.; Гвахария Г. В. ДАН СССР, 1972, т. 205, № 1, с. 179, 180.

37. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., «Наука», 1970. 283 с.

38. Мойсейчук О. В., Кельцев Н. В. «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1974, вып. 79, с. 50, 51.

39. Ануров С. А., Кельцев Н. В., Горочешников Н. С. Там же, с. 3, 4.

40. Ануров С. А., Белицкий И. А., Кравцова И. Д. и др. Там же, с. 5—7.

41. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. Клиноптилолит. М., изд. ВИЭМС, 1974. 40 с.

42. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов. Л., «Наука», 1968. 158 с.

43. Barger R. M., Marschall D. J., J. Chem. Soc., 1964, № 7, p. 2296—2305.

44. Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M., J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 10, p. 2338, 2339.

45. Кельцев Н. В. «Газовая промышленность», 1957, № 9, с. 38—40.

46. Кельцев Н. В. В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Доклады на научно-технической конференции, состоявшейся 2.12.1957 г. в Ленинграде. Л., ГНТИ химич. литературы, 1959, с. 334.

47. Онусайтис Б. А. Вестн. АН СССР, 1965, № 1, с. 114—118.

Холл Г. Материалы конференции Ам. хим. общества. Нью-Йорк, 1969.

48. Barger R. M., Meier W. M., Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, № 7, p. 1074—1085.

49. Дубинин М. М. Изв. АН СССР. Серия хим., 1961, № 7, с. 1182—1191.

50. Breck D. W. e. a., J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 23, p. 5972—5977.

51. Дубинин М. М., Жуковская Е. Г., Мурдмаа К. О. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, № 5, с. 760—769.
52. Липкинд Б. А. В кн.: «Адсорбенты, их получение, свойства и применение», М., «Наука», 1971, с. 51—59.
53. Пигузова Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М., «Химия», 1974. 172 с.
54. Соколов В. А., Торочешников Н. С., Кельцев Н. В. Молекулярные сита и их применение. М., «Химия», 1964. 156 с.
55. Grubner O., Jiru P., Ralek M. Molekularsiebe. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin, 1968. 176 S.
56. Ваггер R. M., Brennstoff-Chemie, 1954, v. 35, № 2, p. 325—328.
57. Ваггер R. M., Brit. Chem. Eng., 1959, v. 4, № 5, p. 267—279.
58. Квитковский Л. Н., Сергиенко С. Р. ДАН СССР, 1962, т. 147, № 6, с. 1399—1401.
59. Ваггер R. M., Trans. Farad. Soc., 1949, v. 45, № 4, p. 358—373.
60. Nabgood H. W., Canad. Journ. of Chemistry, 1958, v. 36, № 10, p. 1384—1397.
61. Васильев С. З. и др. Электротермия, 1970, вып. 97, с. 20—23.
62. Ковалёнок Л. А., Шумяцкий Ю. И., Кельцев Н. В. ТОХТ, 1968, т. 2, № 6, с. 869—874.
63. Дубинин М. М. и др. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 8, с. 1380—1387.
64. Вишнякова М. М. и др. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 3, с. 396—406.
65. Шумяцкий Ю. И. Диссертация. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1955.
66. Дубинин М. М., Жуковская Е. Г., Мурдмаа К. О. Изв. АН СССР. Серия хим., 1962, № 6, с. 960—968.
67. Мирский Я. В. Докт. диссертация. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1969.
68. Мирский Я. В. Изв. АН БССР. Серия хим. н., 1966, № 1, с. 114—118.
69. Мирский Я. В., Дорогочинский А. З. ДАН СССР, 1966, т. 170, № 3, с. 644—647.
70. Мирский Я. В. и др. «Труды ГрозНИИ», вып. 23. «Химия», 1967, с. 205—210.
71. Хитаров Н. И. и др. Авт. свид. № 202078 (1965); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1967, № 19.
72. Беленькая И. М., Дубинин М. М., Криштофори И. И. Изв. АН СССР. Серия хим., 1967, № 10, с. 2164—2171; 1968, № 10, с. 2184—2190; 1971, № 7, с. 1391—1397.
73. Беленькая И. М., Дубинин М. М., Криштофори И. И. В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., «Наука», 1971, с. 118—121.
74. Криштофори И. И. Диссертация. Клев, Ин-т физ. хим. им. Л. В. Писаржевского, 1974.
75. Мишин И. В. и др. Изв. АН СССР. Серия хим., 1972, № 10, с. 2370—2373; 1973, № 5, с. 1017—1021; 1973, № 5, 1136—1138.

76. М и ш и н И. В. Диссертация. М., Ин-т орг. хим. им. П. Д. Зелинского, 1973.
77. Chem. a. Eng. News, 1962, v. 40, № 11, p. 52.
78. Chem. a. Eng., 1962, v. 69, № 9, p. 58, 59.
79. Жданов С. П., Новиков Б. Г. Изв. АН БССР. Серия хим., 1966, № 1, с. 44—58.
80. Федорова Л. М., Кельцев Н. В., Щербаков В. Л. «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1970, вып. 65, с. 88—91.
81. Минасян Ш. О., Шумяцкий Ю. И., Кельцев Н. В. ЖФХ, 1970, т. 46, № 12, с. 3136—3139.
82. Пигузова Л. И. и др. Изв. АН БССР. Серия хим., 1966, № 1, с. 59—64.
83. Николина В. Я., Кныш Л. И., Соколова Н. А. Изв. АН БССР. Серия хим., 1966, № 1, с. 65—69.
84. Николина В. Я. и др. Изв. АН БССР, 1967, № 4, с. 38—42.
85. Шпринская Л. П. и др. Изв. АН БССР, 1973, № 1, с. 5—8.
86. Тарасевич Ю. И. Докт. дисс. Киев, Ин-т коллоидн. хим. и химии воды АН УССР, 1972.
87. Физико-химические исследования природных сорбентов. Саратов, 1968, с. 75—127.
88. Кердиваренко М. А. Молдавские природные адсорбенты и технология их применения. Изд-во «Карта молдовеняскэ», Кишинев, 1975. 190 с.