

АДСОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ РАЗЛИЧНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ

*В.Г. Колобродов, В.Б. Кулько, Л.В. Карнацевич, Э.И. Винокуров, М.А. Хажмурадов,
*В.И. Жуковин, *Н.В. Тимохина*

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,
*Государственный научный и проектный институт основной химии (НИОХИМ),
г. Харьков*

Проведено дослідження десорбції пари води різними синтетичними та природними цеолітами українського виробництва в залежності від умов регенерації. Регенерація проводилася при температурах 20, 100, 200, 300 і 400°C. Отримано дані про адсорбційну ємність по парам води при кімнатній температурі і парціальних тисках води 1,3...2,6 кПа для синтетичних цеолітів КА, СаА, NaX, NaA(к), СаА(к), NaX(к) та природного цеоліту – клиноптилоліту. Проведено оцінку вологоємності цеолітів по парам води у режимах неповної регенерації. Визначена залежність ступеню насиченості цеолітів атмосферною вологою від часу зберігання після регенерації.

Проведены исследования десорбции паров воды различными синтетическими и природными цеолитами украинского производства в зависимости от условий регенерации. Регенерация проводилась при температурах 20, 100, 200, 300 и 400°C. Получены данные об адсорбционной емкости по парам воды при комнатной температуре и парциальных давлениях воды 1,3...2,6 кПа для синтетических цеолитов КА, СаА, NaX, NaA(к), СаА(к), NaX(к) и природного цеолита – клиноптилолита. Проведены оценки реализуемой влагоемности цеолитов по парам воды в режимах неполной регенерации. Определена зависимость степени насыщения цеолитов атмосферной влагой от времени хранения после регенерации.

The researches of desorption of water vapours of different synthetic and natural zeolites of the Ukrainian manufacture are carried out depending on conditions of regeneration. The regeneration was carried out at temperatures 20, 100, 200, 300 and 400°C. The data about of adsorption capacity on water vapours at a room temperature and partial pressures of water 1,3...2,6 kPa for synthetic zeolites КА, СаА, NaX, NaA(к), СаА(к), NaX(к) and natural zeolit-clinoptilolit. The estimations of real water capacity of zeolites on water vapour in modes of incomplete regeneration are carried out. The dependence of a degree of saturation of zeolites by an atmospheric moisture versus a storage time after regeneration is determined.

Введение

Многие технологические процессы очень чувствительны к наличию в технологическом газе паров воды, поэтому осушка газов приобретает большое практическое значение. В низкотемпературных и криогенных технологических циклах наличие паров воды в воздухе или в других рабочих средах приводит к их конденсации на холодных поверхностях, что ухудшает характеристики теплообменников, вызывает закупорки трубопроводов и т.д. С точки зрения технологических процессов по разделению газовых смесей наличие паров воды нежелательно, поскольку они имеют самые высокие теплоты адсорбции, т.е. хорошо адсорбируются в порах адсорбентов и уменьшают их емкость по другим менее сорбируемым компонентам. Наличие паров воды в технологических газах, содержащих некоторые активные примеси, может привести к образованию кислот, что, в свою очередь, может вызвать коррозию трубопроводов и оборудования, отравление катализаторов и т.д. Поэтому в большинстве случаев перед использованием газов и газовых смесей в технологических процессах производится их предварительная осушка.

Степень осушки газов чаще всего оценивают по температуре точки росы, характеризующей степень их насыщения водяными парами. При этой температуре водяной пар начинает выпадать в виде капелек влаги (росы). Это означает, что парциальное давление паров воды в данном газе равно давлению насыщенного водяного пара при данной температуре. Кроме этого влагосодержание измеряют в г/м³ и ppm (ppm – 1 молекула пара на 1 миллион молекул газа). Табл.1 данных о влагосодержании насыщенных водяных паров приведена ниже [1].

1. Использование цеолитов для осушки газов

Для осушки газов чаще всего применяют установки, в которых используются абсорбционные или адсорбционные процессы. Абсорбционное удаление паров воды из технологического газа возможно при его прохождении через жидкие (гликоли) или твердые (хлорид кальция и др.) поглотители. Основными недостатками этого метода являются небольшая производительность при относительно низких давлениях газа, а также возможное загрязнение технологического газа примесями поглотителя. Кроме этого, абсорбционные системы осушки позволяют обеспечить точку росы осушаемых газов на

уровне $-5... -25^{\circ}\text{C}$, что недостаточно для многих технологических процессов.

Таблица 1

Абсолютная влажность газов в различных единицах измерения содержания паров воды

Точка росы, $^{\circ}\text{C}$	Парциальное давление паров воды, Па	Парциальное давление паров воды, мм рт. ст.	Влагодержание, $\text{мг}/\text{м}^3$	Концентрация паров воды, ppm
-100	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
-90	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$
-80	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$
-70	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^0$	$2,6 \cdot 10^0$
-60	$1,1 \cdot 10^0$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^0$	$1,1 \cdot 10^1$
-50	$3,9 \cdot 10^0$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^1$	$3,9 \cdot 10^1$
-40	$1,3 \cdot 10^1$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$
-30	$3,8 \cdot 10^1$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^2$
-20	$1,0 \cdot 10^2$	$7,8 \cdot 10^{-1}$	$8,2 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$
-10	$2,6 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^0$	$2,1 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$
0	$6,1 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^0$	$4,8 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$
10	$1,2 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^0$	$9,4 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$
20	$2,3 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^1$	$1,7 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$
30	$4,2 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$

Поглощение паров воды твердыми пористыми адсорбентами позволяет получать точку росы осушенного газа ниже -25°C . Самыми перспективными адсорбентами для этих целей являются цеолиты. Изучение некоторых адсорбционных характеристик синтетических и природных цеолитов украинского производства по парам воды описано в этой работе.

Способы получения синтетических цеолитов можно разделить на 3 группы [2]:

1. Получение цеолитов в виде кристаллических порошков из реакционно-способных алюмосиликатных гидрогелей.

2. Получение цеолитов в виде порошков или гранул из глинистых минералов, не содержащих связующего, в частности, каолина.

3. Получение цеолитов из других природных материалов (клиноптилолит и др.).

Хотя цеолиты имеют хорошо известную правильную кристаллическую структуру, но достаточно сложная технология промышленного производства оказывает существенное влияние на их адсорбционные свойства. Поэтому использование литературных данных об адсорбционных параметрах различных типов цеолитов не всегда оправдано, так как для одних и тех же цеолитов в зависимости от способа производства и исходного сырья наблюдается довольно существенное различие характеристик. Кроме этого, цеолиты, полученные 1-м способом в виде кристаллического порошка, очень редко используются. Обычно они формуются в гранулы диаметром $1...6$ мм с добавлением до 20% связующего, которое может влиять на пористую структуру цеолита, уменьшая её объем.

Исследования статической влагоемкости были проведены для синтетических цеолитов производства Государственного научного и проектного института основной химии (НИОХИМ) г. Харькова и для природного цеолита (клиноптилолита) (Сокирницкого месторождения Ивано-Франковской обла-

сти). Некоторые физические характеристики исследованных цеолитов приведены в табл. 2 [2].

Цеолиты КА, СаА и NaX были получены 1-м из указанных выше способов сначала в виде кристалликов размером в несколько микрометров, а затем сформованы в гранулы диаметром $1,5...2,0$ мм с добавлением 10...20% высокотемпературного клея. Отметим, что цеолиты КА и СаА получали из предварительно синтезированного цеолита NaA путем ионного обмена. Цеолиты NaA(к), СаА(к) и NaX(к) были получены 2-м способом в виде гранул без связующего диаметром $2,4...2,5$ мм. При этом гранулы из сырого каолина прокачивают до получения мета-каолина и кристаллизуют в цеолит типа А. В результате получают гранулы, содержащие по существу чистый цеолит NaA, который, используя ионный обмен, можно перевести в другие формы, например, молекулярное сито СаА (5\AA). Для кристаллизации цеолита типа X в реакционную смесь вводят дополнительное количество SiO_2 . В связи с прокалкой гранул при высоких температурах цеолиты NaA(к), СаА(к) и NaX(к) отличаются высокой механической прочностью, что повышает эффективность их применения в установках короткоциклового адсорбции и в адсорберах с большими транспортными скоростями технологических газов.

2. Постановка экспериментов

Для изучения влагоемкости различных цеолитов и исследования влияния на неё условий регенерации был изготовлен стенд, газовая схема которого изображена на рис. 1.

Стенд включает в себя 4 электрические печи, в которые помещаются стеклянные ампулы с цеолитами. Объемы ампул составляли около 100 мл, объемы засыпаемых адсорбентов ~ 30 мл. Адсорбенты перед экспериментом были насыщены атмосферной влагой, для чего длительное время ($0,5...1$ год) находились на открытом воздухе.

Некоторые характеристики изученных цеолитов

Цеолит	Размер пор, Å	Размер гранул, мм	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность гранулы, г/см ³
КА	3	Диаметр 1,5 Длина 5...10	0,71	1,15
СаА	5	Диаметр 1,5...2 Длина 5	0,69	1,01
NaX	9	Диаметр 2 Длина 5	0,61	1,14
NaA(κ)	4	Диаметр 2,5 Длина 5...10	1,04	1,23
CaA(κ)	5	Диаметр 2,5 Длина 5...10	0,96	1,75
NaX(κ)	9	Диаметр 2,5 Длина 5...10	0,80	1,42
Клиноптилолит	3	Зернение 2...4	1,14	–

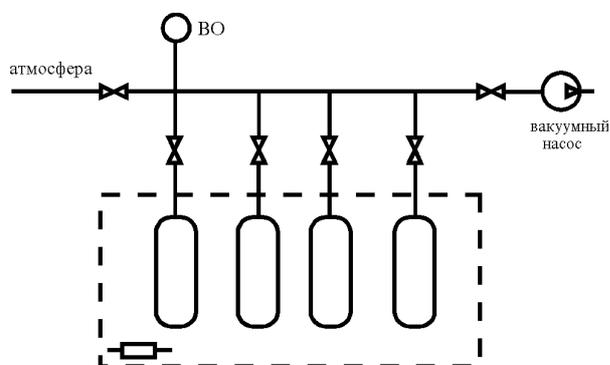


Рис. 1. Газовая схема стенда для изучения влагоемкости адсорбентов

В процессе эксперимента в ампулах производилась регенерация цеолита, и в ходе ее осуществления периодически измерялось количество десорбируемой влаги по потере веса цеолита. Электрические печи обеспечивали нагрев адсорбента и проведение регенерации при любой температуре в интервале 20...400°C. Регенерация могла проводиться как при атмосферном давлении, так и при пониженном до 1 Па, получаемом при помощи форвакуумного насоса.

Ход эксперимента заключался в следующем: исследуемый цеолит помещался в ампулу и производилась десорбция паров воды из него при различных условиях регенерации. Перед началом каждого такого эксперимента образец цеолита взвешивался на аналитических весах с точностью 10⁻³ г, т.е. определялась его начальная масса m_a . В процессе регенерации производилось периодическое взвешивание адсорбента и снималась зависимость относительного изменения его веса ($\Delta m_a/m_a$) от времени регенерации (t). Регенерация заканчивалась после прекращения изменения веса цеолита. При этом величина Δm_a определялась как

$$\Delta m_a = m_{ак} - m_{ак}(t),$$

где $m_{ак}$ – начальная масса ампулы с насыщенным влагой цеолитом; $m_{ак}(t)$ – масса ампулы с цеолитом как функция времени регенерации. Регенерация цеолита проводилась тремя способами: путем нагрева при атмосферном давлении, путем вакуумирования при комнатной температуре и путем вакуумирования с нагревом. Соответствующие измерения были проведены при температурах 100, 200, 300 и 400°C на цеолитах КА, СаА, NaX, NaA(κ), CaA(κ), NaX(κ) и клиноптилолите при давлениях 0,1 МПа и 1 Па.

3. Результаты экспериментов

Результаты измерений приведены в виде графиков на рис. 2 и 3.

По этим графикам определялось время максимально возможной регенерации различных цеолитов при температурах 20, 100, 200, 300 и 400°C как при атмосферном давлении, так и при $P=1$ Па. Устанавливалась степень использования адсорбционного объема в режимах неполной регенерации. Как видно из рисунков, максимальной адсорбционной емкости по парам воды при комнатной температуре и парциальном давлении воды 1,3...2,6 кПа обладает цеолит NaX(κ). Полная десорбция паров воды из цеолитов достигается только при регенерации путем вакуумирования при температуре 400°C. Численные значения адсорбционной емкости цеолитов по воде (т.е. количества граммов адсорбата, которое может адсорбировать при заданных температуре и давлении 1 грамм адсорбента) вычислялись из десорбционных кривых при условиях максимальной регенерации - 400°C под откачкой. При этом нормировка значений Δm_a производилась на массу полностью осушенного цеолита. Полученные значения адсорбционной емкости различных цеолитов приведены в табл. 3.

Как видно из рисунков, реализуемая адсорбционная емкость цеолитов по воде зависит от условий их предварительной регенерации (температуры, давления и времени). Эта величина часто оказывается важной при практическом применении цеолитов. В

табл. 4 приведены адсорбционные характеристики исследованных цеолитов по парам воды при различных условиях регенерации, полученные в результате

обработки экспериментальных данных. При этой обработке значения Δm_a нормировались на

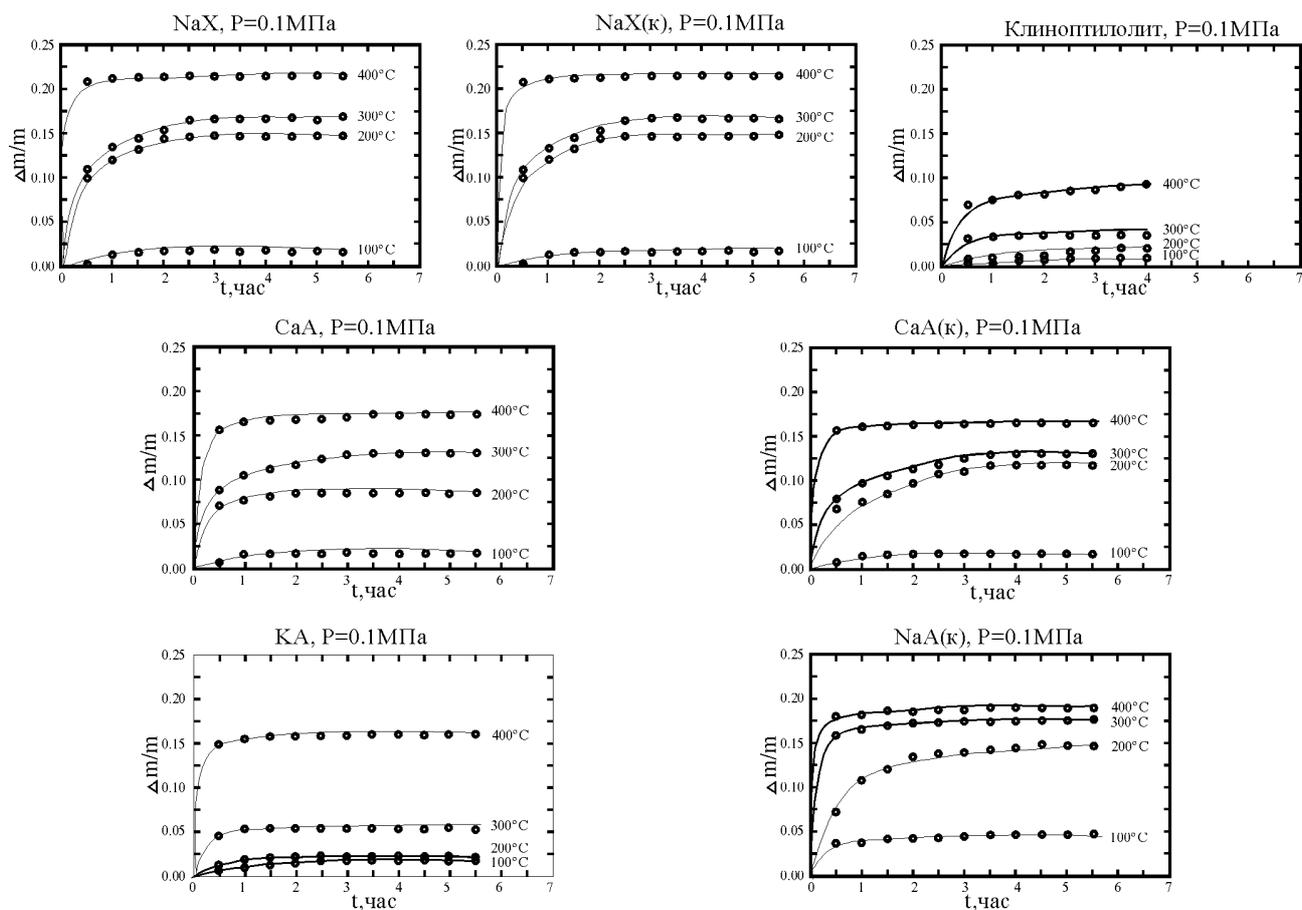


Рис.2. Зависимости величины относительного уменьшения массы цеолитов со временем при различных температурах регенерации при атмосферном давлении ($P = 0,1$ МПа)

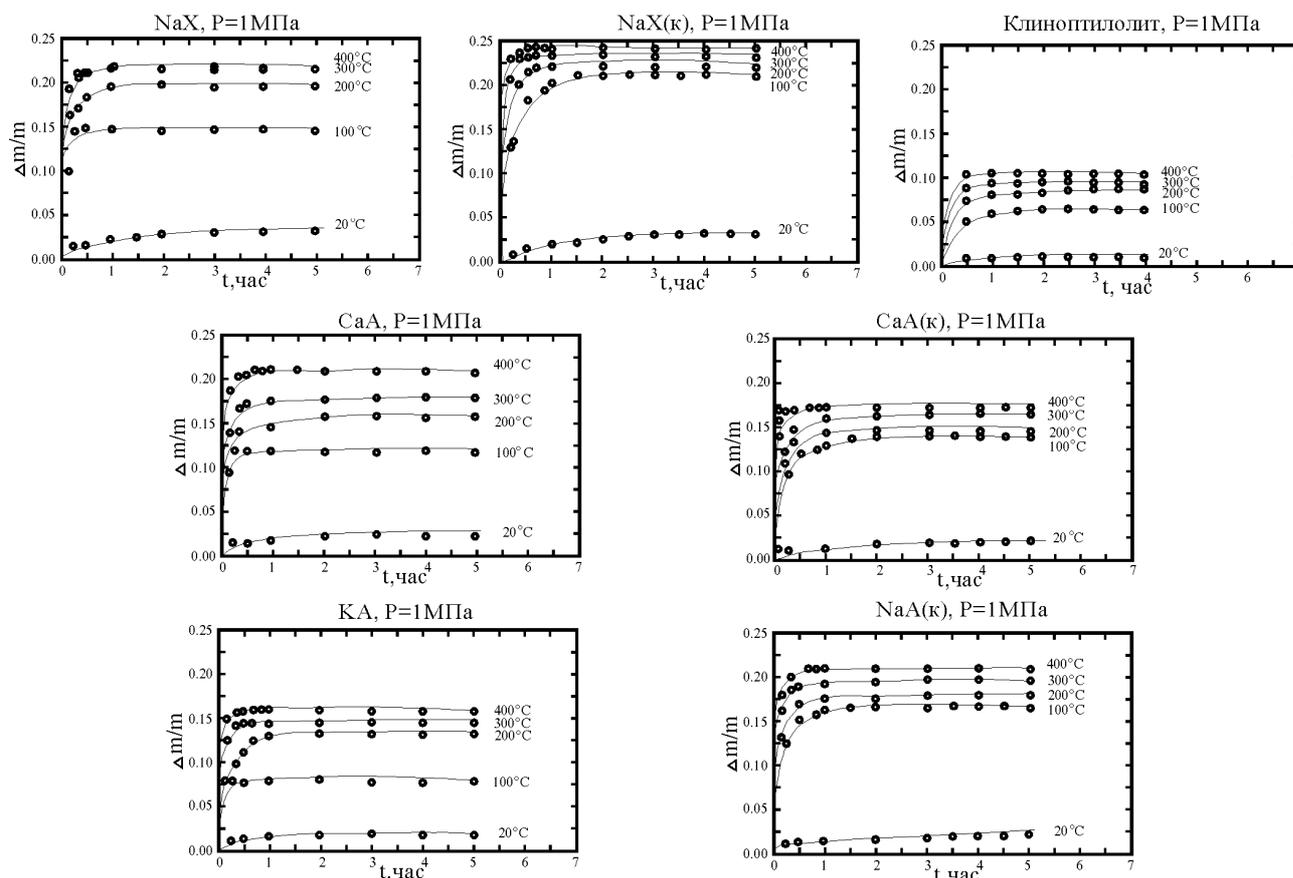


Рис.3. Зависимости величины относительного уменьшения массы цеолитов со временем при различных температурах регенерации и пониженном давлении над адсорбентом ($P = 1 \text{ Па}$)

Таблица 3
Адсорбционная емкость цеолитов по воде при температуре 20°C и парциальном давлении паров воды 1,3...2,6 кПа

Цеолит	NaX	CaA	KA	NaX(κ)	CaA(κ)	NaA(κ)	Клино-птилолит
Адсорбционная емкость, г/г	0,275	0,26	0,19	0,28	0,20	0,24	0,10

Таблица 4
Адсорбционные характеристики цеолитов по парам воды при различных режимах их регенерации

T, °C	P, Па	Цеолиты						
		NaX	CaA	KA	NaX(κ)	CaA(κ)	NaA(κ)	Клино-птилолит
		Необходимое время регенерации при данных T и P, ч				Реализуемая адсорбционная емкость цеолитов по воде, г/г		
20	1	4,0\0,015	3,0\0,014	3,0\0,02	4,0\0,04	5,0\0,03	5,0\0,03	2,0\0,01
	10 ⁵	1,0\0,19	1,0\0,15	1,0\0,09	2,0\0,25	3,0\0,17	3,0\0,21	2,0\0,07
100	1	2,0\0,02	1,5\0,02	3,0\0,02	4,0\0,08	2,0\0,02	4,0\0,06	2,0\0,01
	10 ⁵	1,5\0,25	2,0\0,20	2,0\0,16	2,0\0,26	3,0\0,18	2,5\0,23	3,0\0,1
200	1	2,5\0,19	2,0\0,11	2,0\0,02	4,0\0,21	3,0\0,14	4,0\0,19	3,5\0,02
	10 ⁵	2,0\0,21	3,0\0,23	2,0\0,17	1,0\0,27	3,0\0,20	2,5\0,25	2,0\0,11
300	1	3,0\0,275	3,5\0,16	1,5\0,06	4,0\0,26	3,5\0,16	4,0\0,22	2,0\0,04
	10 ⁵	1,0\0,275	1,0\0,26	1,0\0,19	1,0\0,28	1,0\0,21	1,0\0,26	1,0\0,12
400	1	3,0\0,27	4,0\0,22	3,5\0,19	3,0\0,27	3,5\0,20	4,0\0,24	4,0\0,10
	10 ⁵							

массу полностью осушенного цеолита с использованием соответствующего коэффициента пересчета. Заметим, что перед началом экспериментов эта масса была неизвестна. В зависимости от способа нор-

мировки по массе сырого или осушенного цеолита величина рассчитанной адсорбционной емкости может меняться до 25%.

На рис. 4 изображена зависимость величины адсорбционного объема цеолита, освобождающегося при регенерации (адсорбционный объем легко получить из адсорбционной емкости цеолита, принимая, что плотность адсорбата равна 1 г/см^3) в зависимости от ее температуры при давлениях 1 и 0,1 МПа для цеолитов NaX(к), NaA(к) и КА. Эти цеолиты имеют входные окна в поры с размерами соответственно 9, 4 и 3 Å.

Видно, что при форвакуумной откатке в процессе регенерации основная масса воды (~90%) десорбируется из NaX(к) уже при температуре 100°C . Для NaA(к) эта величина составляет ~85%, а для КА ~50%, т.е. с уменьшением размеров входных окон эта величина понижается. Видно, что на величину количества десорбируемых паров воды оказывает влияние давление регенерации. Это влияние существенно при невысоких температурах (до 100°C) и незначительно при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$.

Для всех исследованных цеолитов были проведены измерения процессов их естественного насыщения атмосферной влагой. Результаты измерений приведены на рис. 5 в виде графиков зависимостей относительного возрастания веса цеолитов от времени при их хранении на открытом воздухе.

Видно, что насыщение цеолитов влагой происходит довольно медленно. За 3000 ч заполняется от 0,79 до 0,92 адсорбционного пространства цеолитов. При этом максимальное заполнение 0,92 наблюдается для самого узкопористого (поры с размерами 3 Å) цеолита КА, минимальное – 0,79 для цеолита NaX(к) с входными окнами 9 Å.

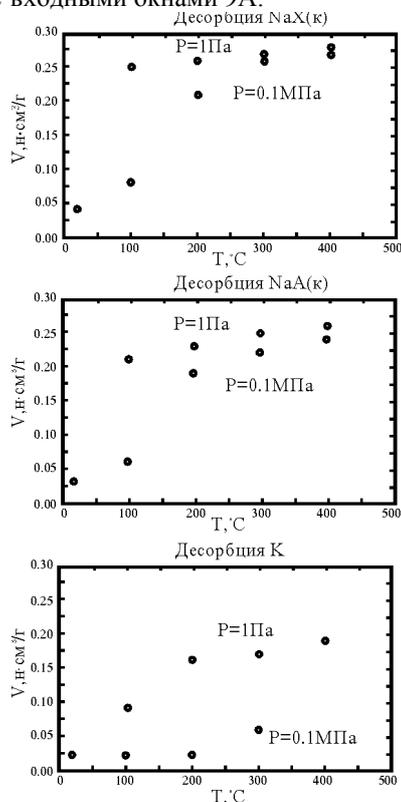


Рис.4. Зависимость адсорбционного объема разных цеолитов, освобождающегося при регенерации, в зависимости от ее температуры при давлениях 1 Па и 0,1 МПа

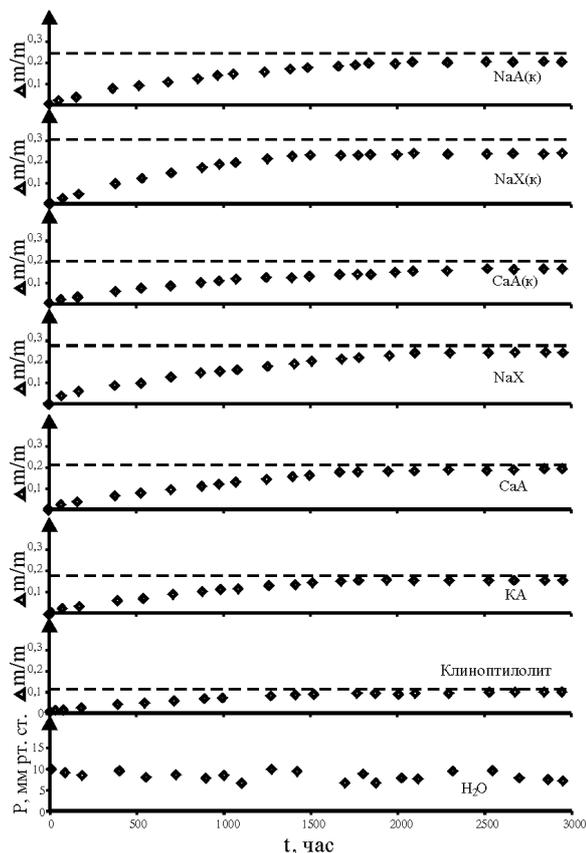


Рис.5. Зависимость относительного изменения массы цеолитов от времени при насыщении их атмосферной влагой. На нижней кривой приведены значения парциального давления паров воды в помещении в момент взвешивания

Некоторый разброс данных по полному адсорбционному объему цеолитов, определенному из десорбционных кривых (см. рис. 3 и 5), вызван различием температуры и влажности в помещении в период проведения экспериментов.

4. Выводы

1. Для комнатной температуры и парциальных давлений 1,3...2,6 кПа определены адсорбционные емкости по парам воды различных цеолитов. Они находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными [3].

2. Установлено, что при указанных условиях максимальной адсорбционной емкостью 0,28 г/г обладает цеолит NaX(к), а минимальной 0,12 г/г – природный цеолит–клиноптилолит. По-видимому, при понижении парциальных давлений паров воды до 13...0,13 Па возможно преимущество более микропористых адсорбентов типа NaA или КА (но такие исследования в данной работе не проводились).

3. Регенерация цеолитов при $T=400^\circ\text{C}$ без понижения давления не позволяет осуществить полную десорбцию паров воды. Около 5% адсорбированной влаги остается в цеолите.

4. Десорбция паров воды из цеолита NaX(к) при $T=400^\circ\text{C}$ заканчивается примерно через 1 ч при давлении 1 Па и через 3 ч при давлении 0,1 МПа.

5. Определены величины реализуемой влагоемкости цеолитов при неполной регенерации их пористой структуры, т.е. в условиях, близких к условиям их практического использования в осушительных установках.

6. Определены временные зависимости степени насыщения цеолитов влагой при длительном хранении на открытом воздухе.

Литература

1. С. Дэшман. *Научные основы вакуумной техники*. М.: «Мир», 1964, с.715
2. Д. Брек. *Цеолитовые молекулярные сита*. М.: «Мир», 1976, с.781
3. В.А. Соколов, Н.С. Торочешников, Н.В. Кельцев. *Молекулярные сита и их применение*. М.: «Химия», 1964, с. 205.