

Л.М. МЕЛЬНИК, кандидат технічних наук

В.В. МАНК, доктор хімічних наук

Г.М. БІЛА, кандидат хімічних наук

Н.А. ТКАЧУК, асистент

Національний університет харчових технологій

РЕГЕНЕРАЦІЯ ПРИРОДНОГО МОРДЕНІТУ І СИНТЕТИЧНОГО ЦЕОЛІТУ NaX ДЛЯ ПОВТОРНОГО ВИКОРИСТАННЯ В ЗНЕВОДНЕННІ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ

Досліджено можливість багаторазового використання морденіту для зневоднення водно-спиртових розчинів регенерацією водяною парою або діоксидом вуглецю. Встановлено оптимальні параметри регенерації морденіту. Проведено порівняння адсорбційних властивостей морденіту і синтетичного цеоліту NaX після багаторазового використання у зневодненні спиртових розчинів. Доведено перевагу механічної стійкості морденіту над стійкістю синтетичного цеоліту NaX.

Ключові слова: адсорбція, регенерація, механічна стійкість адсорбентів зневоднення водно-спиртових розчинів, природні дисперсні мінерали.

Исследована возможность многократного использования морденита для обезвоживания водно-спиртовых растворов путем регенерации водяным паром или диоксидом углерода. Установлены оптимальные параметры регенерации морденита. Проведено сравнение адсорбционных свойств морденита и синтетического цеолита NaX после многократного использования в обезвоживании спиртовых растворов. Доказано преимущество механической стойкости морденита над стойкостью синтетического цеолита NaX.

Ключевые слова: адсорбция, регенерация, механическая стойкость адсорбентов обезвоживания водно-спиртовых растворов, природные дисперсные минералы.

Питоми витрати енергії на одного жителя Землі, що виробляють різного роду теплоелектростанції, зростають з кожним роком. Акумуляована сонячна енергія вуглеводневих корисних копалин, що належить до непоновлюваних джерел енергії, катастрофічно зменшується. Паливо у вигляді спирту, отримане із рослин, може відновлюватися щорічно, а в деяких широтах — кілька разів на рік, і компенсувати його нестачу.

Крім того, забруднення навколишнього середовища шкідливими домішками і токсичними речовинами, значна частина яких є продуктами згорання автомобільного палива, сприяло пошукам альтернативних заходів для зниження токсинів в атмосфері та освоєння поновлюваних джерел енергії у вигляді спиртобензи-

нової суміші, що сприятиме скороченню витрат непоновлюваних вуглецевих джерел енергії.

Україна робить перші спроби у виробництві вуглецевих кисневмісних добавок (ВКД) до пального на основі спиртів та ефірів у кількості 6 % від його маси. Одержаний з біомаси етанол, який можна використовувати як добавку до бензинів, не потребує змін у конструкції двигунів автомобілів [4, 7]. Етиловий спирт добре розчиняється в бензині, але — нерозчинний у воді.

Відомо, що спирт, отриманий після ректифікації, містить невелику кількість (3,5...4,0 % (об.)) зв'язаної води, яку неможливо виділити в існуючих у спиртовій промисловості брагоректифікаційних колонах (БРК). Тому, щоб отримати безводний етанол або з вмістом води менше ніж 0,02 %, його треба піддавати додатковій дегідратації.

цеоліту NaX такі дані вже відомі [6]. З цією метою після зневоднення водно-спиртових розчинів морденіт піддавали регенерації водяною парою або діоксидом вуглецю при різних температурних режимах. Результати досліджень наведено на *рис. 2*. За 100 % взято максимальний вміст води у порах цеоліту. Видно, що в разі пропускання перегрітої пари або діоксиду вуглецю в інтервалі температур від 0 до 400 °С основна маса вологи виділяється при $t = 250$ °С. Подальше нагрівання є недоцільною витратою теплової енергії. При зазначеній вище оптимальній температурі регенерації відбувається термічна пульсація решітки цеоліту, яка зміщує адсорбційно-десорбційну рівновагу в бік десорбції, що посилює процес регенерації морденіту. У цьому ж діапазоні температур без порушення структури скелету адсорбенту катіони у вершинах скелетної структури адсорбенту [8] міняються місцями, тобто катіони мігрують і знаходять собі нові місця розміщення. Завдяки цьому послаблюється енергія зв'язку молекули води в цеолітних каналах, а отже, процес її видалення прискорюється. Можна також відмітити (*рис. 2*), що використання водяної пари для регенерації цеолітів є ефективнішим, ніж діоксиду вуглецю.

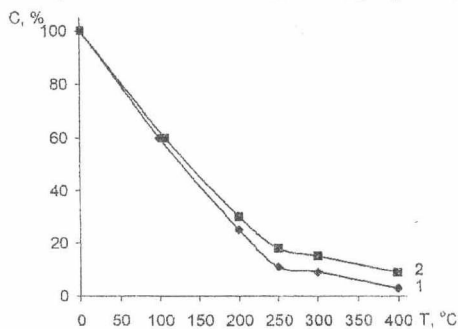


Рис. 2. Залежність вмісту води у відпрацьованому морденіті від температури регенерації:
1 — водяною парою; 2 — діоксидом вуглецю

Використовуючи встановлений оптимальний температурний режим регенерації морденіту 250 °С водяною парою або діоксидом вуглецю, подальші дослідження були спрямовані на встановлення оптимальної тривалості регенерації. Оброблення одержаних експериментальних даних дало змогу побудувати графіки, що наведені на *рис. 3*. За 100 % взято максимальний вміст води у порах цеоліту.

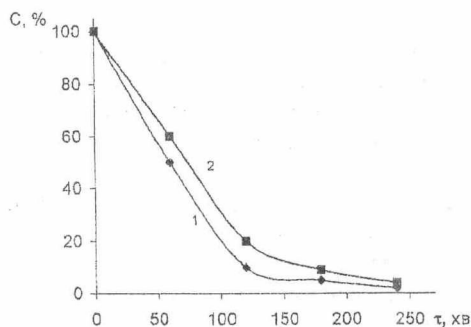


Рис. 3. Кінетика зневоднення відпрацьованого морденіту впродовж часу регенерації при температурі 250 °С:
1 — регенерація водяною парою; 2 — діоксидом вуглецю

Можна бачити (*рис. 3*), що основна маса води видаляється із внутрішніх пор морденіту впродовж 120...140 хв. Зменшення вмісту води в цеоліті триває і в разі збільшення часу регенерації, проте цей процес сповільнюється. Регенерація водяною парою здійснюється ефективніше, ніж діоксидом вуглецю. Отже, оптимальна тривалість процесу відновлення адсорбційних властивостей природного мінералу — морденіту становить 140 хв. Збільшення тривалості регенерації адсорбенту сприятиме подорожчання процесу зневоднення етанольних розчинів.

Використовуючи оптимальні температурні та часові параметри регенерації морденіту, що наведені в цій роботі та отримані з літературних джерел [6], було проведено 70 циклів роботи морденіту і синтетичного цеоліту NaX, які включали адсорбцію води для досягнення повного зневоднення спирту (100 % (об.)) і регенерацію адсорбентів водяною парою та діоксидом вуглецю. Після кожного циклу вимірювали адсорбційну ємність та загальний об'єм пор морденіту та синтетичного цеоліту. Результати досліджень наведено в *таблиці*.

Адсорбційна ємність і загальний об'єм пор морденіту, синтетичного цеоліту NaX до адсорбції, після її проведення та після регенерації парою або діоксидом вуглецю

Адсорбент	Ємність за NaOH, мг-екв/г	Ємність за 0,1 н HCl, мг-екв/г	Ws, см³/г	Ax, мг/г
Морденіт вихідний	0,6	0,4	0,054	62,5
Морденіт після 70 циклів, регенований CO ₂	0,6	0,6	0,066	55,0
Морденіт після 70 циклів, регенований водяною парою	0,6	0,6	0,06	97,5
NaX вихідний	0,6	2,3	0,080	55
NaX після 70 циклів, регенований CO ₂	0,6	3,3	0,104	50
NaX після 70 циклів, регенований водяною парою	0,6	3,1	0,037	42,5

Примітка: W_s — загальний об'єм пор цеолітів; A_x — адсорбційна ємність за метиленово-блакитним барвником.

Дані таблиці демонструють високі адсорбційні властивості природного морденіту і синтетичного цеоліту NaX після 70 циклів роботи, підданих регенерації перегрітою парою або діоксидом вуглецю, які навіть поліпшуються порівняно з початковими характеристиками цеолітів. Ймовірно, що пори вихідного морденіту і NaX можуть бути заповнені як водою, так і механічними домішками. Тому перед початком сорбційних процесів адсорбент доцільно обробляти перегрітою парою або діоксидом вуглецю, щоб підвищити ефективні сорбційні властивості.

Щоб оцінити механічні властивості морденіту і NaX, досліджували фракційний склад вихідних цеолітів і після 70 циклів роботи. Проведені дослідження показали, що фракційний склад морденіту в процесі циклічної роботи практично не змінився. Після 70 циклів склад його основної фракції зерен (2...3 мм) знизився від 100 до 97,2 %.

Існують різні способи зневоднення етанольних сумішей [2]. Найбільш економічним, на наш погляд, є спосіб зневоднення етилового спирту, побудований на принципі вибіркової адсорбції, тобто поглинання твердим адсорбентом одного з компонентів рідкого або газоподібного адсорбтиву. Такими адсорбентами можуть бути синтетичні цеоліти, наприклад NaX, та природні цеоліти українського походження.

Синтетичні цеоліти отримують гідротермальним синтезом у формі кристалів з отворами ("вікнами") відповідних розмірів. У гідратованому вигляді вони являють собою цілісні тверді тіла. Завдяки жорстким алюмосилікатним скелетам, які практично не змінюються внаслідок дегідратації, після вилучення води знову утворюються пористі кристали. Схематично пористу структуру дегідратованих цеолітів, так звану первинну пористу структуру, можна уявити у вигляді порожнин, які з'єднані між собою порами певних розмірів.

Найширше практичне застосування здобули синтетичні молекулярні сита KA, NaA, CaA, NaX, CaX. Перша буква позначення синтетичних цеолітів вказує на природу катіона, що компенсує заряд ґраток, друга (A, X) — на тип ґратки цеолітів. Вони різняться між собою характером розміщення кубоктаєдрів у ґратках і співвідношенням діоксиду кремнію та оксиду алюмінію $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$.

Вибіркову здатність синтетичних цеолітів можна змінювати, замінюючи іони натрію у цеолітах на інші катіони. Їхньою перевагою є низька корозійна активність, вибухобезпечність, здатність витримувати високі температури дегідратації, а головне — поглинати відносно велику кількість речовин при малих концентраціях їх у суміші. Недоліки синтетичних цеолітів: висока вартість; немає налагодженого виробництва в Україні [2].

Синтетичні цеоліти, як правило, застосовують у вигляді гранул, таблеток або кульок, що складаються з кристалічних порошків і добавок зв'язувальних речовин. Гранули складаються з контактуючих кристалів, проміжки між якими утворюють їхню вторинну пористу структуру. Об'єм вторинних пор визначає адсорбційні властивості одиниці об'єму шару гранул синтетичних цеолітів. Питома поверхня їх не перевищує $10 \text{ м}^2/\text{г}$ [3].

Щоб знизити собівартість зневодненого спирту, цеоліти слід використовувати багаторазово. Для цього їх треба піддавати регенерації. Найбільш придатними для цього є оброблення цеолітів перегрітою парою або діоксидом вуглецю, наявність яких на спиртових заводах не є дефіцитом. У цій роботі проведено дослідження технологічних параметрів процесу регенерації морденіту і синтетичного цеоліту NaX після багаторазового використання їх у процесі зневоднення етилового спирту, визначення адсорбційних властивостей цеолітів після регенерації водяною парою або діоксидом вуглецю, а також встановлення механічної стійкості морденіту і NaX після регенераційних процесів.

Як об'єкти дослідження запропоновано природний морденіт і синтетичний цеоліт NaX. Природний

морденіт являє собою мінерал групи цеолітів, іdealізований хімічний склад якого описується формулою $\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Залежно від геологічних умов залягання руд катіони натрію Na^+ можуть бути частково заміщені на катіони K^+ , Ca^{2+} або Mg^{2+} . Морденіт має вхідні "вікна" кристалічних ґраток, утворених із 12 атомів кисню, які входять у суміжні тетраедри (розмір "вікон" $0,67 \times 0,70 \text{ нм}$) або із восьми атомів кисню (розмір "вікон" $0,29 \times 0,57 \text{ нм}$). Кристалічний діаметр молекули води дорівнює $0,27 \text{ нм}$, і це дає змогу їй вільно проникати крізь "вікна" та адсорбуватися у порожнинах морденіту. Тільки незначна кількість молекул етанолу може проникати крізь "вікна" кристалічної ґратки морденіту. Тому із водно-спиртового розчину морденіт поглинає в основному воду. Його максимальна адсорбційна ємність дорівнює $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$, що забезпечує високий ступінь зневоднення етилового спирту (близько 100 % (об.)) [1].

Підготовку морденіту і синтетичного цеоліту NaX до адсорбції води із парів водно-спиртового розчину проводили так: наважку досліджуваних зразків масою 80 г по черзі засипали в адсорбер, через який пропускали пару водно-спиртового розчину. Коли концентрація одержаного конденсату збігалася з вихідною, тоді адсорбент потребував відновлення адсорбційних властивостей.

Для експериментальних досліджень процесу регенерації цеолітів змонтовано дослідну установку, схему якої наведено на рис. 1. Основним її елементом є кварцова трубка 2, яка заповнена відпрацьованим адсорбентом і з'єднана термостійким шлангом з джерелом перегрітої пари або діоксиду вуглецю. Кварцова трубка розміщується в печі 1 (марка СУОЛ — 0,4.4/12), де автоматично підтримується задана температура. Після регенерації адсорбент охолоджується у кварцовій трубці до кімнатної температури і використовується для повторного зневоднення водно-спиртових сумішей.

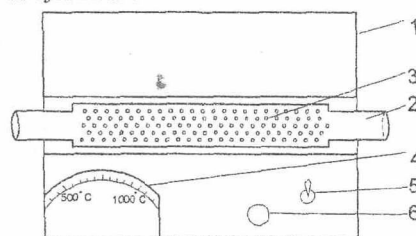


Рис. 1. Схема адсорбційної установки для регенерації відпрацьованих адсорбентів:

1 — піч; 2 — кварцова трубка; 3 — адсорбент; 4 — температурна шкала; 5 — тумблер; 6 — сигнальна лампочка

Ефективність регенерації перевіряли зіставленням адсорбційних властивостей морденіту і NaX до та після регенерації парою або діоксидом вуглецю, що підтверджувалося вимірюваннями обмінної ємності цеолітів за NaOH, HCl, загального об'єму пор і адсорбційної ємності. Ці показники вимірювали за методиками, що наведені в роботі [5].

Велике практичне значення має встановлення оптимальних технологічних параметрів процесу регенерації морденіту, оскільки для синтетичного

Після 70 циклів адсорбційних процесів механічні характеристики синтетичного цеоліту NaX зазнали суттєвих змін: кількість зерен фракції 3...5 мм знизилась на 20 %, фракції 1...2 мм збільшилася на 12 %, фракції менше, ніж 1 мм, — збільшилося на 8 %.

Висновки. Для регенерації природного адсорбенту морденіту і синтетичного цеоліту NaX доцільно використовувати водяну пару або діоксид вуглецю. Оптимальна температура регенерації морденіту становить 250 °С, тривалість — 140 хв. Для регенерації цеолітів більш ефективним сорбентом є водяна пара, ніж діоксид вуглецю.

Морденіт і синтетичний цеоліт NaX можуть використовуватися багаторазово у зневодненні водно-спиртових розчинів. Адсорбційна ємність та об'єм пор адсорбентів після 70-кратного використання практично не зменшилися, а в деяких випадках навіть збільшилися, що свідчить про необхідність оброблення парою або діоксидом вуглецю перед початком сорбційних процесів для очищення цеолітових порожнин від механічних домішок.

Механічна стійкість морденіту переважає над стійкістю синтетичного цеоліту NaX.

Враховуючи високу вартість синтетичного цеоліту NaX і те, що немає його промислового виробництва в Україні, при всіх інших подібних характеристиках

доцільно використовувати природний мінерал морденіт для зневоднення водно-спиртових розчинів і регенерувати його водяною парою або діоксидом вуглецю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Брек Д. Цеолитовые и молекулярные сита. — М.: Мир. — 1976. — 778 с.
2. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. — М.: Химия, 1981. — 262 с.
3. Zikanova A., Kochirchik M. Diffusion of CaA hydrocarbons in NaX and MgA zeolites // Properties and application of zeolites. — London, 1980. — P. 58–63.
4. Получение обезвоженного этилового спирта / Г.А. Кизюн, Е.А. Михненко, Г.Н. Хиль, Н.М. Янкова // Спиртовая, дрожжевая и ликеро-водочная пром-сть. — (АгроНИИТЭИП). — 1995. — Сер. 24, вып. 11. — 49 с.
5. Мельник Л.Н., Манк В.В. Восстановление адсорбционных свойств палигорскита после очистки спиртовых растворов // Производство спирта и ликеро-водочных изделий. — 2004. — №4. — С.14–16.
6. Малкин Л.М. Регенерация синтетических цеолитов при осушке масел // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1978. — №5. — С. 26, 27.
7. Рослинна сировина, етанол і енергетика майбутнього / В. Янчевський, С. Олійничук, Е. Міхненко, Г. Кизюн // Харч. і перероб. пром-сть. — 1997. — №11. — С.10, 11.
8. Кочиржик М. Некоторые особенности транспорта в цеолитах // Тр. V всесоюз. совещания "Адсорбенты, их получение, свойства и применение". — Л.: Наука, 1985. — С. 111 — 116.

Одержана редколегією 15.04.05 р.