

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 552.3 : 550.84 : 543

К. К. ХАЧАТУРЯН, Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИ, М. С. МЕРАБИШВИЛИ,  
О. М. МДИВНИШВИЛИ

ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ, БЕНЗОЛА И  
n-ГЕКСАНА НА ПРИРОДНЫХ И HCl МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ФОРМАХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ ПОРОД

Среди природных адсорбентов типа молекулярных сит наибольшее практическое значение имеют высококремнистые цеолиты—клиноптилолиты. В данной работе показано влияние кислотной модификации на сорбционные свойства клиноптилолитовых пород.

Нами проведено исследование трех проб клиноптилолитсодержащей породы Ноемберянского месторождения: пробы 1 (КлН-1), пробы 2 (КлН-2) и цеолит-бентонита (КлН-ЦБ). Объектом сравнения служила клиноптилолитовая порода месторождения Дзегви (уч. Хекордзула, белая разновидность—КлХ-Б).

Отмеченные выше цеолиты изучались как в естественном, так и в модифицированном виде. Для получения модифицированных форм крупку цеолитов (1÷1,25 мм) обрабатывали при комнатной температуре соляной кислотой, концентрация которой менялась в пределах 0,5—5 н. При этом отношение твердой и жидкой фаз Т : Ж составляло 1 : 10, время обработки—1 час при постоянном взбалтывании. Пробы цеолитов промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора.

Динамика адсорбции паров воды, бензола и n-гексана исследовалась на лабораторной установке. Во время проведения исследования оставались постоянными следующие параметры: скорость паро-азотной смеси (1,2 л/мин·см<sup>2</sup>), исходная концентрация паров воды (15,6—16,2 мг/л), паров бензола и n-гексана (12,4—14,2 мг/л), зернение цеолитов (1÷1,25 мм), длина слоя цеолита (300 мм), температура прокаливания цеолита (300°C), температура эксперимента (23—25°C).

При проведении исследования использовали метод измерения выходных кривых. За проскоковую концентрацию принимали значение  $C_{пр.} = 0,05 \cdot C_{исх.}$ , а за равновесную— $C_{в.с.} = 0,95 \cdot C_{исх.}$ , где  $C_{исх.}$  — исходная концентрация [3].

Для определения концентрации паров адсорбируемых веществ за слоем цеолита использовали метод хроматографического анализа.

Колонка хроматографа ЛХМ-8МД длиной 1000 мм и диаметром 3 мм была заполнена порпаком Q зернением 80—100 меш. Детектор—катарометр. Чистота адсорбатов заранее была проверена хроматографически.

Условия хроматографирования для исследуемых адсорбатов несколько отличались друг от друга. При изучении адсорбции паров воды

температура нагрева колонки хроматографа составляла 110°C, а для  $C_6H_6$  и  $n-C_6H_{14}$ —190°C, температура испарителя 150°C (для  $C_6H_6$  и  $n-C_6H_{14}$ —225°C), скорость газа носителя (гелия) 30 мл/мин (для  $C_6H_6$  и  $n-C_6H_{14}$ —50 мл/мин), объем вводимой пробы 1 мл (для  $C_6H_6$ —5 мл, для  $C_6H_{14}$ —4 мл).

В ходе эксперимента для исследуемых нами проб цеолитов были определены: длина зоны массообмена  $L_0$ , время работы слоя цеолита до проскока и до полного насыщения динамическая активность  $a_d$ , равновесная адсорбция в статических условиях  $a_s$ , степень использования равновесной активности слоя сорбента  $\eta$  [2, 3].

Полученные динамические характеристики исследуемых цеолитов по парам воды приведены в табл. 1.

Таблица 1

Динамические характеристики природных цеолитов по парам воды при  $C_0 = 16,05 \pm 0,21$  мг/л.

Наименование образцов	$a_d$ мг/с.м <sup>3</sup>	$a_s$ мг/с.м <sup>3</sup>	$\eta$ %	$L_0$ с.м
КлН-1	88,87	101,37	88,00	13,72
КлН-2	99,80	115,30	86,60	12,60
КлН-ЦБ	67,79	80,66	84,00	25,20
КлХ-Б	127,00	137,00	93,00	4,20

По величине динамической активности по парам воды исследуемые цеолиты в природном виде располагаются в ряд:

КлХ-Б > КлН-2 > КлН-1 > КлН-ЦБ.

Динамическая активность ноемберянских образцов на 21—47% меньше динамической активности выбранного нами стандартного образца КлХ-Б.

Как показывают представленные в табл. 1 данные, для различных образцов одного и того же Ноемберянского месторождения имеет место колебание величин адсорбции. Это указывает на различную степень чистоты клиноптилолитовой породы и находится в хорошем согласии с имеющимися литературными данными [4].

Кислотная (НСI) модификация цеолитов Ноемберянского месторождения неодинаково влияет на величину их динамической активности. Для КлН-1 влияние концентрации НСI на его динамическую активность по парам воды можно представить таким образом:

$1n \text{ HCl} > 0,5n \text{ HCl} > \text{естеств.} > 5n \text{ HCl}$ .

При обработке КлН-2 и КлН-ЦБ 0,5n НСI их адсорбционная способность улучшается, а при обработке 1n НСI—ухудшается:

$0,5n \text{ HCl} > \text{естеств.} > 1n \text{ HCl}$ .

По величине динамической активности по парам воды цеолиты Ноемберянского месторождения в водородной форме, полученной их обработкой 0,5 n НСI, располагаются в ряд:

КлН-2 > КлН-1 > КлН-ЦБ,

а модифицированные 1н НСl—в ряд:

Клн-1 > КлН-2 > КлН-ЦБ.

На образцах Ноемберянского месторождения была изучена также адсорбция паров бензола и *n*-гексана. На основании полученных экспериментальных данных (табл. 2) для исследуемых цеолитов в естественном виде получена следующая последовательность уменьшения динамической активности по парам бензола и *n*-гексана:

КлН-2 > КлН-1 > КлН-ЦБ.

Таблица 2

Динамические характеристики природных цеолитов по парам бензола при  $C_0 = 13,81 \pm 0,41$  мг/л и по парам *n*-гексана при  $C_0 = 13,77 \pm 0,37$  мг/л.

Наименование образцов	По парам $C_6H_6$				По парам <i>n</i> - $C_6H_{14}$			
	$a_{2'}$ , мг/с.м <sup>3</sup>	$a_2$ , мг/с.м <sup>3</sup>	$\eta$ , %	$L_0$ , см	$a_{2'}$ , мг/с.м <sup>3</sup>	$a_2$ , мг/с.м <sup>3</sup>	$\eta$ , %	$L_0$ , см
КлН-1	4,47	20,01	22,30	89,61	4,32	13,03	33,00	125,33
КлН-2	7,33	17,79	41,20	110,27	4,50	11,16	40,16	137,67
КлН-ЦБ	4,17	11,02	38,00	109,70	4,26	12,57	33,90	165,25

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, адсорбция бензола и *n*-гексана на природных цеолитах очень мала; это согласуется с литературными данными [1].

Незначительную адсорбцию бензола и *n*-гексана можно объяснить тем, что адсорбция молекул этих веществ не может происходить в порах цеолитов, так как размер последних мал, и поэтому они адсорбируются в трещинах на внешней поверхности цеолита (на поверхности вторичных пор), а также на примесях.

Известно, что кислотное модифицирование клиноптилолитов приводит к увеличению их адсорбционного объема по парам бензола и *n*-гексана, что, очевидно, связано с развитием внешней поверхности [1].

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что динамическая активность по парам воды исследуемых образцов Ноемберянского месторождения незначительно увеличивается при их обработке 0,5—1 н НСl, а дальнейшее увеличение концентрации НСl до 5 н приводит к уменьшению адсорбционной способности этих образцов.

Адсорбция бензола и *n*-гексана на природных клиноптилолитовых породах незначительна. Обработка этих образцов растворами 1—5 н НСl способствует увеличению их динамической активности.

КИМС

Поступила 8. I. 1982.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барнабишвили Д. И. и др. Сорбционные свойства природных и модифицированных клиноптилолитов месторождений Грузии. В кн. «Клиноптилолит». «Мецниереба», Тбилиси, 1977.
2. Временные технические условия на синтетические цеолиты типов А и X. № МРТУ—6—01—906—66. Л., 1966.
3. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. «Химия», М., 1976.
4. Меерсон Л. А. и др. Исследование адсорбционных свойств природных цеолитов. В кн. «Клиноптилолит». «Мецниереба», Тбилиси, 1977.