

**ЕРМАКОВ Александр Анатольевич**

**КИНЕТИКА И ОПТИМИЗАЦИЯ  
ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ  
ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВЫХ СОРБЕНТОВ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Тамбов – 2003

Работа выполнена на кафедре "Технологическое оборудование и пищевые технологии" Тамбовского государственного технического университета и в ФГУП "Тамбовский научно-исследовательский химический институт".

Научный руководитель            доктор технических наук, профессор  
*Дворецкий Станислав Иванович*

Научный консультант            кандидат технических наук  
*Гурова Александра Сергеевна*

Официальные оппоненты:        доктор технических наук, профессор  
*Беляев Павел Серафимович*

кандидат химических наук  
*Власов Сергей Владимирович*

Ведущая организация            ОАО "Научно-исследовательский институт химикатов – добавок для полимерных материалов" ("НИИХимполимер"), г. Тамбов

Защита состоится " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2003 г. в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 в Тамбовском государственном техническом университете по адресу: Тамбов, ул. Ленинградская, 1, ауд. 60.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью просим направлять по адресу: 392000, Тамбов, ул. Советская, 106, ТГТУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.260.02.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, доцент

***В.М.  
Нечаев***

Подписано в печать 19.09.2003

Формат 60 × 84 / 16. Гарнитура Times New Roman.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Объем: 0,93 усл. печ. л.; 1,0 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз. С. 608

Издательско-полиграфический центр  
Тамбовского государственного технического университета  
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Интерес исследователей к кристаллическим молекулярным ситам – цеолитам и цеолитоподобным материалам постоянно возрастает. В 1995 году только в США было получено около 700 патентов по синтезу и применению цеолитов, а общее число публикаций по цеолитам превысило 2500. Рынок цеолитов в настоящее время составляет более миллиарда долларов в год. Только применение цеолитов для разделения газов и в катализе связано с отраслями промышленности, имеющими общий годовой оборот около одного триллиона долларов. При этом использование в данных процессах цеолитов возможно только в гранулированном виде. Гранулированные цеолитовые сорбенты (ГЦС) представляют собой агломераты, состоящие из кристаллического порошка – цеолита и добавок – связующих веществ. В настоящее время из всего многообразия органических и неорганических связующих, используемых для грануляции цеолитов, наибольшее распространение в промышленности получили глинистые минералы.

Интенсивное развитие и внедрение адсорбционных процессов во все новые отрасли химической технологии приводит к ужесточению требований к адсорбционным и механическим свойствам ГЦС. В связи с этим ГЦС, полученные по традиционным технологиям гранулирования, не удовлетворяют в полной мере современным требованиям. Одним из путей решения проблемы расширения области применения цеолитовых сорбентов является использование методов физико-химического модифицирования и, в частности, применение метода щелочной обработки ГЦС, с целью повышения их эксплуатационных свойств.

Поэтому исследование кинетики и оптимизация процесса щелочной обработки ГЦС является актуальной задачей развития технологии получения и применения цеолитовых сорбентов.

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР ФГУП «ТамбовНИХИ» по повышению эксплуатационных характеристик ГЦС, используемых при осушке и очистке хладонов и федеральной целевой программой «Интеграция науки и высшего образования России на 2002–2006 годы» (Гос. контракт № И0556/1654 от 24.09.2002) по проекту «Создание механизма концентрации интеллектуальных и материально-технических региональных возможностей с целью разработки нового поколения систем жизнеобеспечения и средств защиты людей в чрезвычайных ситуациях техногенного и природного характера (на примере интеграции ТГТУ и ФГУП «ТамбовНИХИ»)».

**Цель работы.** Исследование кинетики и оптимизация процесса щелочной обработки ГЦС с целью повышения их эксплуатационных свойств.

**Научная новизна.** Предложены математические зависимости, позволяющие рассчитать адсорбционные (изотерму адсорбции, эффективный коэффициент диффузии, кинетику адсорбции) и механические (прочность на раздавливание) свойства ГЦС с учетом эффективной удельной поверхности используемого глинистого связующего.

Исследована кинетика растворения глин Таганского и Куганакского месторождения и цеолита типа А в растворах NaOH, KOH, LiOH и определены кинетические константы (энергии активации, предэкспоненциальные множители и порядки реакций).

Экспериментально изучена кинетика и механизмы физико-химических процессов, протекающих на поверхности и внутри гранул ГЦС, содержащих 20 ... 40 % глинистого связующего, в ходе щелочной обработки растворами NaOH, KOH и LiOH. Определены кинетические константы (энергия активации, предэкспоненциальный множитель и порядок) реакций поликонденсации аморфного алюмосиликата и кристаллизации цеолитоподобных алюмосиликатов, позволившие оценить влияние щелочной обработки на совокупность адсорбционных и механических свойств ГЦС. Установлено, что введение стадии щелочной обработки в традиционные технологии гранулирования, позволяет получать ГЦС с повышенными эксплуатационными свойствами.

Разработана математическая модель процесса щелочной обработки ГЦС, позволяющая рассчитывать кинетику щелочной обработки ГЦС и прогнозировать их адсорбционные и механические свойства.

Сформулирована и решена задача оптимизации режимных параметров процесса щелочной обработки, позволяющая получать ГЦС с повышенными эксплуатационными свойствами.

**Практическая ценность.** Предложена методика расчета совокупности адсорбционных и механических свойств ГЦС.

Разработан пакет программ компьютерного моделирования и оптимизации процесса щелочной обработки ГЦС.

Определены оптимальные условия осуществления процесса щелочной обработки ГЦС NaA-2ММ-Т, позволяющие получить ГЦС с повышенными эксплуатационными свойствами (увеличение механической прочности

36,8 %, предельного адсорбционного объема на 14,0 %, эффективного коэффициента диффузии на 4,3 %).

Разработаны рекомендации по аппаратурному оформлению стадии щелочной обработки ГЦС, принятые при реконструкции опытного цеолитного производства в ФГУП «ТамбовНИХИ».

Результаты исследований внедрены в учебный процесс ТГТУ и используются при подготовке инженеров по направлениям 655400 – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, в нефтехимии и биотехнологии», 655800 – «Пищевая инженерия».

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: 9 Международной конференции «Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции» (Москва–Клязьма, 2001); VII Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ» (Москва–Клязьма, 2002); VIII Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых средах» (Москва–Клязьма, 2003); 4 Международной конференции «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2003); научно-технических конференциях ТГТУ и технических совещаниях ФГУП «ТамбовНИХИ» в 2002–2003 гг.

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в шести печатных работах.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы, содержащего 146 источника и 10 приложений. Содержание диссертации изложено на 157 страницах машинописного текста, включая 60 рисунков, 27 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Сформулирована цель работы, обоснована ее актуальность, приведена аннотация основных результатов работы, показана научная новизна и практическая значимость, даны рекомендации по реализации результатов исследований в промышленности и научно-инженерной практике.

**1 Литературно-патентный обзор и постановка задач исследования.** Проведен обзор и критический анализ технологий получения ГЦС и типов используемых связующих. В результате установлено: 1) в настоящее время наибольшее распространение в промышленности получила технология гранулирования с использованием в качестве связующих глинистых минералов; 2) несмотря на распространенность технологии гранулирования, основанной на применении в качестве связующего глины, не существует научно-инженерных методик прогнозирования эксплуатационных свойств разрабатываемых рецептур ГЦС с учетом физико-химических, сорбционных и структурно-механических свойств глинистых связующих.

Рассмотрены физико-химические и структурные свойства глинистых минералов группы монтмориллонита и каолинита, как наиболее часто используемых при грануляции ГЦС, и описаны существующие методы физико-химического модифицирования, позволяющие получать ГЦС с повышенными эксплуатационными свойствами. Анализ результатов обзора позволил выявить перспективность использования процесса щелочной обработки для получения ГЦС с повышенными эксплуатационными свойствами.

Рассмотрены подходы к компьютерному моделированию и оптимизации сложных физико-химических процессов.

Сформулированы задачи исследования, основными из которых являются: разработка методики расчета совокупности адсорбционных и механических свойств для вновь разрабатываемых рецептур ГЦС; исследование кинетики растворения и процессов, сопровождающих растворение глинистых связующих и цеолита типа А в щелочных растворах; изучение кинетики и влияния процесса щелочной обработки на совокупность адсорбционных и механических свойств ГЦС; разработка математической модели процесса щелочной обработки ГЦС; оптимизация процесса щелочной обработки (на примере промышленного образца ГЦС NaA-2ММ-Т); разработка рекомендаций по аппаратурному оформлению стадии щелочной обработки.

**2 Исследование влияния природы глинистого связующего на адсорбционные и механические свойства гранулированных цеолитовых сорбентов.** Приводятся результаты экспериментальных исследований физико-химических, сорбционных и структурно-механических свойств глин Таганского и Куганакского месторождений (табл. 1).

1 Физико-химические, сорбционные и структурно-механические свойства глин Куганакского и Таганского месторождений

Наименование	S БЭГ, М <sup>2</sup> /Г	ρ <sub>с</sub> , кг/М <sup>3</sup>	Si R	Структурно-механические характеристики		
				λ	Θ <sub>1</sub> , с	(P <sub>k1</sub> /η <sub>1</sub> )×10 <sup>6</sup> , с <sup>-1</sup>
Куганакская глина	1 20,6	2 389	1, 84	0,481 9	1488	1,59
Таганская глина	8 2,7	2 568	3, 81	0,452 4	1802	2,32

Исследованы основные физико-химические и адсорбционные свойства цеолита типа А и их зависимость от температуры прокалики (табл. 2). Исследование адсорбционных свойств и их зависимость от температуры прокалики производили снятием изотерм адсорбции-десорбции паров воды при 20 °С эксикаторным методом. Обработку и анализ полученных изотерм адсорбции осуществляли с использованием уравнения Дубинина-Радушкевича (ДР). Зависимости величин предельного адсорбционного объема  $W_0$  и константы  $B$  уравнения ДР от температуры прокалики аппроксимировали полиномами.

## 2 Физико-химические и адсорбционные свойства цеолита типа А

Наименование образца	ρ <sub>ист</sub> , кг·М <sup>-3</sup>	ρ <sub>каж</sub> , кг·М <sup>-3</sup>	Суммарный объем пор × 10 <sup>3</sup> , М <sup>3</sup> ·кг <sup>-1</sup>	W <sub>0</sub> ×10 <sup>3</sup> , М <sup>3</sup> ·кг <sup>-1</sup>	B×10 <sup>6</sup> , град <sup>2</sup>	Объем макропор × 10 <sup>3</sup> , М <sup>3</sup> ·кг <sup>-1</sup>
NaA (550 °С)	2070	850	0,693	0,295	4,23	0,365
NaA (600 °С)	2070	852	0,698	0,285	4,28	0,365
NaA (650 °С)	2060	837	0,710	0,241	10,78	0,389
NaA (650 °С, рН = 8,5)	2010	850	0,679	0,269	5,15	0,374

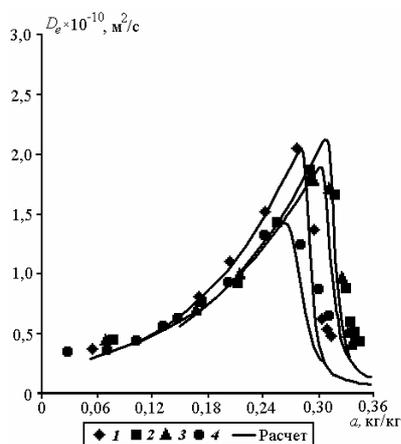
Исследование влияния температуры прокалики на диффузионные свойства цеолита NaA и установление зависимости эффективного коэффициента диффузии паров воды  $D_e$  от величины адсорбции  $a$  проводились модифицированным эксикаторным методом. Опытные данные по кинетике адсорбции паров воды при 20 °С обрабатывались зональным методом. При оценке зависимости  $D_e = f(a)$  принимались следующие допущения: 1) имеет место диффузионный процесс, определяемый поверхностной диффузией; 2) зависимость  $D_e = f(a)$  в изотермических условиях удовлетворительно описывается функцией  $f(a) = \partial \ln(P/P_S) / \partial \ln a_T$ ; 3) коэффициент самодиффузии  $D_{n,0}$  определяется через нулевой момент средней скорости отдельной молекулы адсорбируемого пара, исходя из элементарной кинетической теории газов с учетом максвелловского закона распределения молекул по скоростям; 4) скорость движения адсорбируемой молекулы от одной дислокации к другой пропорциональна кинетической энергии адсорбционной системы и пропорциональна в общем случае характеристической энергии адсорбции  $E_0$ .

В соответствии с принятыми допущениями получена зависимость

$$D_e \approx D_{n,0} = (E_0 / M \beta^* (1 - \varepsilon_2)) \tau_0 T^{1,7} \exp(-Q/2RT) \partial \ln \frac{P}{P_S} / \partial \ln a_T, \quad (1)$$

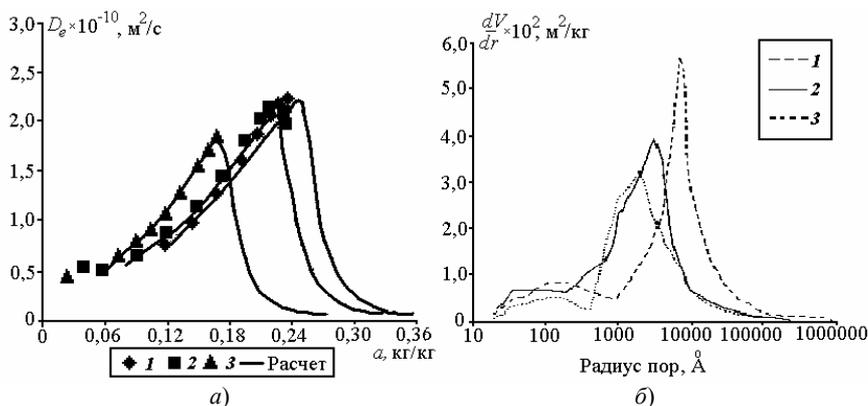
где  $\beta^* = 1 - (1/2) \ln(\varepsilon_{n1})$  – коэффициент извилистости пор, определяемый из модели хаотически расположенных сфер. Относительная погрешность аппроксимации экспериментальных данных не превышает 10 % (рис. 1).

Проведены влияния природы глинистого свойства ГЦС в условиях адсорбционного процесса. В использовался цеолит NaA ганского и Куганакского опытных образцов ГЦС гранулирования с гранулятора ФП-040 (форма дискового гранулятора всех испытанных образцов глинистого связующего увеличение  $V$  с ростом ГЦС. При этом тип не оказывает существенного время значительно влияет на проведенных выявлена линейная удельной поверхностью глинистого связующего в ГЦС. Величина удельной поверхности глинистого связующего в ГЦС рассчитывалась по формуле  $S = C S_{\text{БЭГ}}$ , где  $C$  – массовая доля глинистого связующего в ГЦС.



**Рис. 1** Зависимость коэффициента диффузии паров воды при 20 °C от величины адсорбции в образцах NaA:  
1 – 650 °C, pH = 8,5; 2 – 550 °C;

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния природы глинистого связующего на диффузионные свойства ГЦС. Анализ зависимостей  $D_e = f(a)$  (рис. 2а) показал, что увеличение содержания глинистого связующего в ГЦС ведет к снижению эффективного коэффициента диффузии. При этом установлено, что использование в качестве связующего таганской глины приводит к большим диффузионным сопротивлениям, чем использование в качестве связующего куганакской глины. Полученные закономерности были теоретически обоснованы с использованием ранее предложенной математической зависимости (1).



**Рис. 2** Влияние природы глинистого связующего на (а) коэффициент диффузии паров воды при  $t = 20$  °C; (б) дифференциальные распределения пор по эффективному радиусам:  
1 – ГЦС с 20 % куганакской глины (таблетка); 2 – ГЦС 20 % таганской глины (таблетка); 3 – ГЦС с 40 % куганакской глины (сфера)

го и Куганакского месторождений свидетельствует, что в случае использования Таганской глины происходит формирование более плотной пористой структуры.

Приведены результаты экспериментального исследования на аппарате ИПГ-1 влияния природы глинистого связующего на механическую прочность образцов ГЦС. Анализ полученных зависимостей показал, что с ростом процентного содержания, независимо от типа используемого глинистого связующего, происходит увеличение механической прочности на раздавливание; причем данная зависимость носит линейный характер.

При объяснении полученных зависимостей исходили из следующих модельных представлений:

экспериментальные исследования связующего на адсорбционные статического и динамического качестве объектов исследования гранулированный с 20 ... 40 % глин Таганского месторождений. Для получения применялась стандартная технология использованием роторно-барабанного образцов – таблетка 2×2 мм) и (форма образцов – сфера 2 мм). Для независимо от типа используемого характерно уменьшение  $W_0$  и процентного содержания связующего в используемого глинистого связующего влияния на величину  $W_0$ , но в то же величину параметра  $V$ . На основании экспериментальных исследований была зависимость между величиной  $V$  и

Результаты ртутнопорометрических исследований, проведенных на аппаратах ртутной порометрии «Macropore 120» и «Porozimeter 2000» фирмы «Carlo Erba», показали, что увеличение содержания связующего в ГЦС с 20 до 40 % приводит к уменьшению объема вторичных пор в среднем на 36 ... 88 мм<sup>3</sup>/г. При этом одновременно происходит уменьшение преобладающего радиуса пор с 1850 до 650 Å (рис. 2б). Сравнение порограмм образцов ГЦС гранулированных с глинами Таганского

1) пористое тело (ГЦС) состоит из плотных шаров разного диаметра, спаянных между собой в местах контакта; 2) прочность элементарного контакта определяется формулой Александрова. Исходя из данных представлений, установлена связь между геометрическими параметрами порового пространства и прочностью пористого тела

$$P = F R' = \left[ (\mu^2 S^2 \sigma \bar{r}) / \varepsilon_k \right] \left[ 1 + 11/3 (\Psi_1 \Psi_3 / \Psi_2^2) \right], \quad (2)$$

где  $\Psi_1 = \int_0^1 \rho^i \varphi(\rho) d\rho$ ;  $\varphi(\rho)$  – функция распределения пор по относительным радиусам. При практическом использовании уравнения (2) для прогнозирования прочностных свойств ГЦС было внесено ряд дополнительных допущений. Предполагали, что система состоит из частиц монодисперсного состава ( $\Psi_1 = \Psi_2 = \Psi_3 = 1$ ). Для данного случая радиус частиц можно определить из соотношения  $\bar{r} = 3V/S$ , где значение  $V = 1 - (\varepsilon_{\text{мез}} + \varepsilon_{\text{мак}})$  вычисляется по экспериментальным данным, а значение  $S$  по формуле  $S = C S_{\text{БЭТ}} + (1 - C) S_{\text{Ц}}$ . Значение комплекса  $\sigma/\varepsilon_k$ , найденное из решения обратной задачи (при  $\mu = 0,1$ ), оказалось равным  $1,5 \times 10^{12}$  (кг/м<sup>3</sup>). Как следует из табл. 3, предложенная методика расчета обеспечивает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных, относительная погрешность рассогласования не превышает 15 %.

Результаты проведенного комплекса исследований были положены в основу методики инженерного расчета и прогнозирования адсорбционных и механических свойств ГЦС.

### 3 Удельная поверхность вторичных пор, средний радиус частиц и прочность на раздавливание образцов ГЦС

Наименование образца	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$\bar{r}$ , 10 <sup>-6</sup> м	$P_{\text{расч}}$ , кгс/гран	$P_{\text{оптн}}$ кгс/гран
NaA- 40-Куг	29,4	0,055	10,4	10,2
NaA- 30-Куг	22,1	0,075	8,0	8,5
NaA- 20-Куг	14,7	0,116	5,5	6,5
NaA- 20-Таг	22,4	0,077	8,5	8,6
NaA- 30-Таг	33,6	0,050	12,3	11,3
NaA- 40-Таг	44,8	0,036	15,9	14,5

**3 Исследование влияния щелочной обработки на адсорбционные и механические свойства гранулированных цеолитовых сорбентов.** Приведены результаты экспериментальных исследований по кинетике и степени растворения глин Таганского и Куганакского месторождений и цеолита NaA в щелочных растворах (NaOH, KOH, LiOH). Исследования проводились на установке емкостного типа с мешалкой. Степень растворения глин и синтетического цеолита рассчитывалась как отношение суммы SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> перешедших в раствор к количеству SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходной навеске. В соответствии с общими представлениями химической кинетики и на основании априорных сведений о процессе растворения глин и цеолита в щелочах было проведено планирование полного факторного эксперимента (ПФЭ-2<sup>3</sup>) от трех факторов: концентрации щелочи; температуры раствора, температуры прокалики и оценка параметров кинетических уравнений в соответствии с теорией планирования эксперимента.

Данные по степени растворимости глин Таганского и Куганакского месторождений и цеолита NaA были аппроксимированы полиномиальными уравнениями первой степени. Анализ выявленных закономерностей показал, что растворимость глин и синтетического цеолита типа А возрастает с повышением температуры и концентрации щелочного раствора. Аналогичная закономерность прослеживается и при росте температуры прокалики. Эффективность растворения глин и цеолита NaA в зависимости от типа щелочного агента представляется рядом NaOH, KOH, LiOH, соответствующим уменьшению растворимости данных щелочей в воде (на основном уровне значимости). Анализ кинетических констант определенных экспериментально показал, что энергии активации растворения соответствуют величинам,

характерным для процессов, лимитируемых диффузией в растворе. В дальнейшем рассматривали процесс растворения как диффузионно-контролируемую реакцию (ДКР), для данного случая задача решается как задача Зельдовича в соответствии с работой (Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 1987).

$$\partial C / \partial \tau = D_e \partial^2 C / \partial x^2 - f(C). \quad (3)$$

С учетом (3) получили

$$\partial C / \partial \tau = \sqrt{[2 / (n_i + 1)] D_e K'_{i0} C_{\text{MeOH}}^{n_i + 1}} (C - C_p). \quad (4)$$

Для определения  $D_e$  использовалось уравнение Гордона. Оценка кинетических констант реакции растворения глин Таганского и Куганакского месторождений и цеолита NaA производилась с использованием вычисленных величин  $D_e$  по уравнению (4).

В результате проведенных исследований установлено, что помимо процесса растворения глинистых минералов при взаимодействии их с щелочами при накоплении алюминатов и силикатов в растворе идет новый процесс – гидротермальный синтез аморфных алюмосиликатов. Адсорбционные и структурные свойства формирующих алюмосиликатов были исследованы на примере алюмосиликата состава  $1,1\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$ , полученного щелочной обработкой прокаленной куганакской глины 10 % раствором NaOH. Общий механизм формирования указанных алюмосиликатов протекает по схеме поликонденсации простейших и более сложных гидратированных силикатных и алюминатных ионов. Формирующиеся в этом случае алюмосиликаты характеризуются значительной эффективной удельной поверхностью ( $S_{\text{БЭТ}} \approx 500 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Представлены результаты исследования влияния щелочной обработки на физико-химические, адсорбционные и механические свойства ГЦС. При проведении исследований проводилась постановка ПФЭ-2<sup>3</sup> от факторов: концентрация щелочного раствора, температура раствора, процентное содержание глинистого связующего в ГЦС. Параметры выхода для матриц спланированных экспериментов определялись по следующим методикам: 1) кристалличность образцов определялась посредством рентгеноструктурного анализа на аппарате «Дрон УМ-2»; 2) содержание аморфного алюмосиликата в гранулах ГЦС вычислялось по уравнению (5) с учетом прямой взаимосвязи между константой  $B$  уравнения ДР и удельной поверхностью вторичных пор

$$C = \Delta B / 160,1 \times 10^{-6} B_{\Theta}, \quad (5)$$

где  $\Delta B$  – изменение константы  $B$  уравнения ДР в результате формирования аморфного алюмосиликата;  $B_{\Theta}$  – коэффициент учитывающий зависимость  $B$  от температуры прокаливания; 3) содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также содержание свободной щелочи в растворах определяли по известным методикам; 4) степень катионного обмена на цеолите в случае использования КОН и LiОН в качестве щелочных агентов определялась посредством пламенной эмиссионной спектроскопии на аппарате «ПАЖ-2».

Исходя из общих представлений, процесс щелочной обработки оценивался совокупностью следующих стадий: 1) глинистый минерал и синтетический цеолит при взаимодействии с щелочным раствором частично растворяются с образованием простейших силикатных и алюминатных ионов; 2) в результате реакции поликонденсации между гидратированными силикатными и алюминатными ионами происходит формирование алюмосиликатных ионов и образование коллоидных алюмосиликатных структур; 3) за счет непрерывного растворения структуры формирующихся алюмосиликатов происходит образование центров кристаллизации и рост кристаллов цеолита путем присоединения к поверхностям их граней алюмосиликатных ионов определенного состава и структуры. При этом полагали, что в щелочных растворах, содержащих различные по степени полимеризации силикатные и алюминатные ионы, образующиеся при их взаимодействии алюмосиликатные ионы определенного состава и структуры находятся в термодинамическом равновесии (квазиравновесии). Данное положение отражают уравнения

$$[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3] = 2,7631 [(\text{Me}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2]^{-0,0538}, \quad (6)$$

$$[\text{Si}/\text{Al}] = 1,586 [(\text{Me}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2]^{-0,4811}, \quad (7)$$

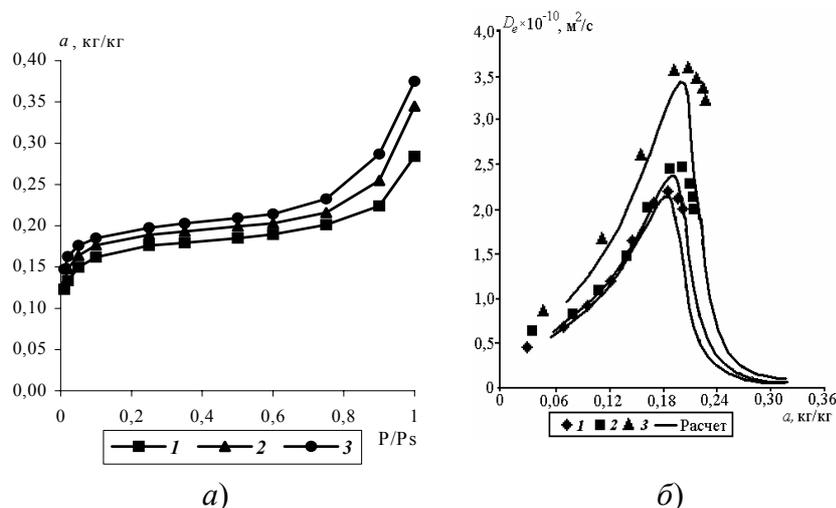
устанавливающие взаимосвязь между химическим составом щелочного раствора и аморфного алюмосиликата, формирующегося алюмосиликата и кристаллизующегося цеолита соответственно; выявленные корреляции были получены по литературным данным. При этом дополнительно в уравнения кинетики формирования аморфных и кристаллических алюмосиликатов вводили поправочный коэффициент ( $z$ ), учитывающий вероятность формированию частиц аморфных и кристаллических алюмосиликатов определенного состава и структуры, который записали в виде

$$z = -(2\Delta g_S / \Delta g_i) + \left( 3(\Delta g_S / \Delta g_i)^2 \right)^{1/3}, \quad (8)$$

где  $\Delta g_S = (\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)_S$  или  $(\text{Si} / \text{Al})_S$  – в соответствии с уравнениями (6) или (7) для аморфного алюмосиликата и цеолита соответственно;  $\Delta g_i = (\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)_i$  или  $(\text{Si} / \text{Al})_i$ . Используя данные закономерности, систему описанных взаимодействий можно формализовать в математическом виде и свести к задаче Зельдовича:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_i}{d\tau} &= \left( \frac{\beta_i \sqrt{[2/(n_i+1)] D_{ei} K'_{io}}}{\beta_i + \sqrt{[2/(n_i+1)] D_{ei} K'_{io}}} \right) C_{\text{MeOH}}^{\frac{n_i+1}{2}} (C_i - C_{ip}), \quad i = 1..3; \\ \frac{dC_i}{d\tau} &= K'_{io} C_i^{n_i}, \quad i = 5..9; \\ \frac{dC_i}{d\tau} &= \left( \frac{\beta_i \sqrt{[2/(n_i+1)] D_{ei} K'_{io}}}{\beta_i + \sqrt{[2/(n_i+1)] D_{ei} K'_{io}}} \right) C_i^{\frac{n_i+1}{2}}, \quad i = 4; \\ \frac{dC_i}{d\tau} &= \left( \frac{\beta_i D_{ei}}{\beta_i + D_{ei}} \right) C_i, \quad i = 10, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где параметр  $i$  принимает значения: 1 – [Si] – силикатный гидратированный ион; 2 – [Al] – гидратированный алюминатный ион; 3 – [AlSi<sub>x</sub>1] – сложный гидратированный алюмосиликатный ион; 4 – [MeOH] – щелочной агент; 5 – SiO<sub>2</sub><sup>Clay</sup> – содержание SiO<sub>2</sub> в глине; 6 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>Clay</sup> – содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в глине; 7 – SiO<sub>2</sub><sup>Zeolit</sup> – содержание SiO<sub>2</sub> в цеолите; 8 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>Zeolit</sup> – содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолите; 9 – [AlSi<sub>x</sub>] – аморфный алюмосиликат;



**Рис. 3** Влияние щелочной обработки на (а) величину адсорбции при  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , (б)  $D_e = f(a)$  при  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  в ГЦС с 40 % куганакской глины (таблетка) и обработанных 15 % раствором NaOH при 105  $^\circ\text{C}$  в течение:  
1 – 4 часов; 2 – 6 часов; 3 – 12 часов

10 –  $[K]^+$  или  $[Li]^+$  – катион. При решении данной задачи были получены эффективные величины кинетических констант физико-химических процессов, протекающих в ходе щелочной обработки.

По результатам комплекса проведенных исследований выявлены следующие закономерности изменения адсорбционных и механических свойств ГЦС в результате щелочной обработки: 1) увеличение содержания кристаллической (цеолитовой) фазы в образцах ГЦС в результате рекристаллизации

части глинистого связующего и, как следствие, увеличение  $W_0$  (рост до 25 %, рис. 3а); 2) повышение кинетических адсорбционных свойств (рост эффективного коэффициента диффузии паров воды до 70 %, рис. 3б), что связано с увеличением суммарного объема транспортных пор (мезо- и макропор) в результате, как размывания уже существующей системы вторичных пор, вследствие растворения исходных компонентов и экстрагирования в раствор  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , так и за счет формирования более рыхлой структуры аморфного алюмосиликата; 3) увеличение индекса механической прочности на раздавливание по мере формирования и накопления аморфного алюмосиликата в гранулах ГЦС за счет цементирующих свойств частиц образующейся гелевой структуры (рост индекса механической прочности до 200 %).

**4 Математическое моделирование и оптимизация процесса щелочной обработки гранулированных цеолитовых сорбентов.** На основании проведенных экспериментальных и теоретических исследований разработана математическая модель процесса щелочной обработки и расчета адсорбционных и механических свойств ГЦС. Структурно математическая модель состоит из трех блоков расчета:

- 1) адсорбционных и диффузионных свойств ГЦС;
- 2) механических свойств ГЦС;
- 3) кинетики щелочной обработки ГЦС.

При расчете кинетики адсорбции паров воды на единичной грануле были приняты следующие допущения: 1) рассматривается единичная частица канонической формы (цилиндр (таблетка), сфера); 2) процесс протекает в изотермических условиях; 3) решается внутренняя задача массопереноса.

В соответствии с принятыми допущениями математическое описание кинетики адсорбции паров воды на единичной грануле ГЦС представляется в виде:

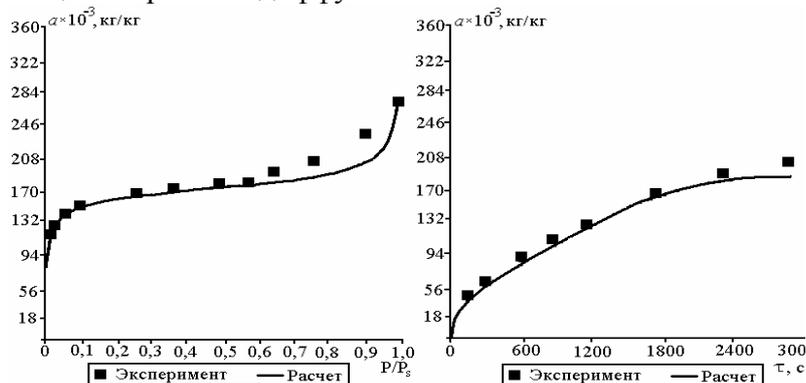
$$\partial a(r, \tau) / \partial \tau = [r^{-x} \partial / \partial r] [r^x D_e(a, t) \partial a(r, \tau) / \partial r], \quad 0 \leq r \leq R_q, \quad \tau > 0; \quad (10)$$

$$a(r, 0) = 0, \quad 0 \leq r \leq R_q, \quad \tau = 0; \quad (11)$$

$$\partial a(0, \tau) / \partial r = 0, \quad \partial a(R_q, \tau) / \partial r = f(P/P_S, t), \quad \tau > 0. \quad (12)$$

Расчет уравнений нелинейной краевой задачи диффузии паров воды в ГЦС осуществлялся конечно-разностным методом с использованием разностной схемы неявного типа и четырехточечного шаблона. Фрагменты расчетов по блоку определения адсорбционных и диффузионных свойств ГЦС приведены на рис. 6.

Математическое описание блока расчета кинетики щелочной обработки ГЦС формировалось с учетом следующих допущений: 1) аналогом процесса щелочной обработки ГЦС в аппарате емкостного типа является процесс щелочной обработки единичной частицы; 2) процесс осуществляется в изотермических условиях; 3) рассматривается частица канонической формы: (цилиндр (таблетка), сфера); 4) градиент концентраций по жидкой фазе отсутствует; 5) частица изотропна в диффузионном отношении.



a)

б)

**Рис. 4 Результаты расчета адсорбционных и диффузионных свойств ГЦС с 40 % куганакской глины (таблетка):**

*a* – изотерма адсорбции паров воды при  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  
*b* – кинетика адсорбции паров воды при  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P/P_s = 0,75$

В соответствии с принятыми допущениями и с учетом протекающих физико-химических процессов математическое описание щелочной обработки ГЦС включает:

$$\partial C_i(r, \tau) / \partial \tau = D_{ei}(t) \partial^2 C_i(r, \tau) / \partial r^2 - f(C_i), \quad 0 \leq r \leq R_q, \quad \tau > 0, \quad i = 1 \dots 10; \quad (13)$$

$$C_i(r, 0) = C_{iH}, \quad 0 \leq r \leq R_q, \quad \tau > 0, \quad i = 1 \dots 10; \quad (14)$$

$$-D_{ei}(t) \partial C_i(0, \tau) / \partial r = 0, \quad r = 0, \quad \tau > 0, \quad i = 1 \dots 10; \quad (15)$$

$$-D_{ei}(t) \partial C_i(R_q, \tau) / \partial r = \beta_q [C_i(R_q, \tau) - C_i^p(t)], \quad r = R_q, \quad \tau > 0, \quad i = 1 \dots 10; \quad (16)$$

$$M_p (\bar{C}_{ip}^{j-1} - \bar{C}_{ip}^j) = M_T (\bar{C}_i^{j-1} - \bar{C}_i^j) + \tau_i m_{f(C_i)}, \quad i = 1 \dots 10. \quad (17)$$

Фрагменты результатов расчета по приведенным уравнениям приведены на рис. 5.

Алгоритм решения разработанной математической модели состоит из следующих шагов.

*Шаг 1.* Рассчитываются адсорбционные и диффузионные свойства ГЦС по уравнениям ДР, (1), (10-12).

*Шаг 2.* Рассчитывается механическая прочность на раздавливание ГЦС по уравнению (2). Проверяется условие наличия стадии щелочной обработки. Если стадия присутствует в исходных данных, осуществляется переход на шаг 3, в противном случае расчет заканчивается.

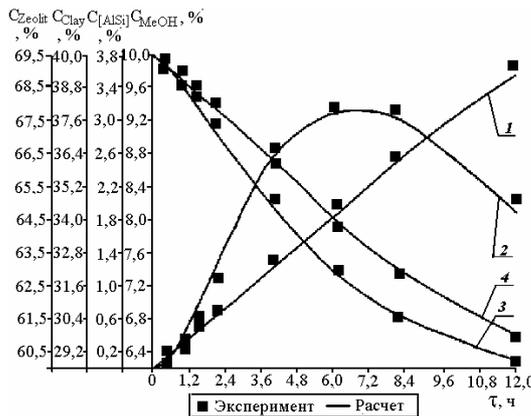
*Шаг 3.* На первом временном шаге  $j = 1$  задается номер  $i$  компонента и формируются начальные условия для всего диапазона  $i$  от 1 до  $n$  (первая итерация  $v = 1$ ). Для введенного компонента решаются уравнения (13)–(16).

*Шаг 4.* Используя оценку концентрации которого выступает проверка выполнения  $|\bar{C}_{MeOH} - \bar{C}_{MeOH}^{(v)}|$  выполняются, то  $|\bar{C}_{MeOH} - \bar{C}_{MeOH}^{(v)}| / (\bar{C}_{MeOH} + \bar{C}_{MeOH}^{(v)}) / 2$  и в противном случае

*Шаг 5.* и проверяется условие следует переход к и 2, а затем на шаг 6.

*Шаг 6.* Задаем условие  $\tau_i > \tau_{кон}$ . Если переход на шаг 3, в

Проверку математической модели осуществляли посредством сравнения результатов математического моделирования и данных экспериментальных исследований на основном уровне факторов взаимодействия. В качестве критерия оценки адекватности разработанной математической модели использовался  $F$ -критерий при уровне значимости 5 %. Результаты определения  $F$ -критерия для всех выходных переменных показали, что он изменяется в интервале 1,01 ... 1,64, при  $F_{табл} = 2,36$ . Таким образом, полученные значения  $F$ -критерия свидетельствуют об адекватности разработанной математической модели.



**Рис. 5 Кривые кинетики изменение состава ходе щелочной обработки раствором NaOH с концентрацией 10 % при  $t = 85 \text{ }^\circ\text{C}$  ГЦС с 40 % куганакской глины:**  
 1 – кристаллический; 2 – аморфный алюмосиликат; 3 – глинистое связующее;

балансовые уравнения (17), получаем главного компонента, в качестве щелочной агент и осуществляется условие сходимости итераций  $|\bar{C}_{MeOH}^{(v)}| \leq \delta$ . Если условия не производится уточнение значений компонента по уравнению  $\bar{C}_{MeOH}^{(v+1)} =$  осуществляется переход к шагу 3, в чае – к шагу 5.

Принимается номер компонента  $i = i + 1$   $i > n$ . Если условие не выполняется, то шагу 3, в противном случае – на шаг 1

новый шаг по времени и проверяем условие не выполняется, то следует в противном случае расчет закончен.

адекватности разработанной

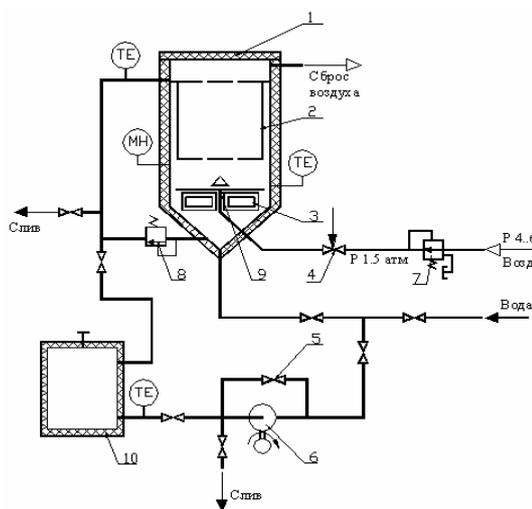
С использованием разработанной математической модели была поставлена и решена задача оптимизации процесса щелочной обработки ГЦС с целью повышения их эксплуатационных характеристик (на примере промышленного образца NaA-2ММ-Т). Задача оптимизации формируется следующим образом: для заданного типа ГЦС (% содержания и тип глинистого связующего, формы и размера гранул), требуется выбрать такие условия щелочной обработки ( $C_i$  – концентрация щелочного раствора;  $t_i$  – температура щелочного раствора;  $n_i$  – число оборотов мешалки;  $\lambda_i$  – массовое соотношение между жидкой и твердой фазой в аппарате), при которых значение целевой функции, учитывающей совокупность адсорбционных и механических свойств ГЦС ( $W_0, D_{e0,5}, P$ ), достигает максимальное значение

$$Y(P, D_{e0,5}, W_0) = k_p \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} k_{D_{e0,5}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} k_{W_0} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \left( \left( \frac{P_i - P_0}{P_0} \right) + \left( \frac{D_{ei0,5} - D_{e0,5}}{D_{e0,5}} \right) + \left( \frac{W_{0i} - W_0}{W_0} \right) \right) \rightarrow \max \quad (18)$$

при связях в форме уравнений математической модели (1, 2, 10–17) и ограничениях:  $2 \dots 3 \leq C_i \leq 10 \dots 15$ ;  $45 \leq t_i \leq 105$ ;  $0 \leq n_i \leq 300$ ;  $1 \leq \lambda \leq 7$ , где  $k_p, k_{D_{e0,5}}, k_{W_0} = 0$  при  $(P_i - P_0)/P_0 < 0$ ;  $(D_{ei0,5} - D_{e0,5})/D_{e0,5} < 0$ ,  $(W_{0i} - W_0)/W_0 < 0$ ,  $P_0, W_0, D_{e0,5}$  – минимально допустимые значения адсорбционных и механических свойств ГЦС.

#### 4 Адсорбционные и механические свойства ГЦС

Параметр	Значение параметра				Изменение параметра, %
	в соответствии с ТУ		в оптимальных условиях		
	расчет	ЭКСПЕРИМЕНТ	расчет	эксперимент	
$D_{e0,5} \times 10^{10}, \text{ м}^2/\text{с}$	1,28	1,33	1,32	1,39	+4,3
$W_0 \times 10^3, \text{ М}^3 \cdot \text{КГ}^{-1}$	0,191	0,193	0,215	0,220	+14,0
$P, \text{ кгс/гран}$	11,5	11,4	15,1	15,6	+36,8



**Рис. 6 Технологическая схема стадии щелочной обработки ГЦС:**

1 – аппарат емкостного типа с теплоизоляцией;

2 – сетчатая корзина;

3 – тэн; 4 – вентиль регулирующий;

5 – вентиль запорный;

6 – насос; 7 – пневмо-клапан редукционный;

8 – клапан

предохранительный;

9 – барботирующее

устройство;

10 – емкость

теплоизолиро-  
ванная

Нахождение максимума целевой функции производилось методом последовательного квадратичного программирования. В результате решения поставленной задачи оптимизации были определены оптимальные условия щелочной обработки промышленного образца ГЦС NaA-2ММ-Т. Оптимальные величины технологических параметров (для экспериментальной установки) оказались равны:  $C_i$  (NaOH) – 15 % масс.;  $t_i$  – 105 °С;  $n_i$  – 150 об/мин;  $\lambda_i$  – 2,5. Результаты сравнения адсорбционных и механических свойств ГЦС, подвергнутых щелочной обработке при условиях в соответствии с ТУ и оптимальных приведены в табл. 4.

По результатам проведенных теоретических и экспериментальных исследований выработаны рекомендации по аппаратурному оформлению стадии щелочной обработки ГЦС (рис. 6).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 Предложены математические зависимости, позволяющие рассчитать адсорбционные (изотерму адсорбции, эффективный коэффициент диффузии, кинетику адсорбции) и механические (прочность на раздавливание) свойства ГЦС с учетом эффективной удельной поверхности используемого глинистого связующего.

2 Исследована кинетика и степень растворения глин Таганского и Куганакского месторождений и цеолита типа А в растворах NaOH, KOH, LiOH и определены кинетические константы (энергии активации, предэкспоненциальные множители и порядки реакций).

3 Экспериментально изучена кинетика и механизмы физико-химических процессов, протекающих на поверхности и внутри гранул ГЦС, содержащих 20 ... 40 % глинистого связующего, в ходе щелочной обработки растворами NaOH, KOH и LiOH. Определены кинетические константы (энергия активации, предэкспоненциальный множитель и порядок) реакций поликонденсации аморфного алюмосиликата и кристаллизации цеолитоподобных алюмосиликатов, позволившие оценить влияние щелочной обработки на совокупность адсорбционных и механических свойств ГЦС. Установлено, что введение стадии щелочной обработки в традиционные технологии гранулирования, позволяет получать ГЦС с повышенными адсорбционными и механическими свойствами (рост эффективного коэффициента диффузии паров воды до 70 %, предельного адсорбционного объема до 25 %, а также впервые показано повышение механической прочности на раздавливание до 200 %).

4 Разработана математическая модель процесса щелочной обработки ГЦС, позволяющая рассчитывать кинетику процесса щелочной обработки ГЦС и прогнозировать их адсорбционные и механические свойства.

5 Сформулирована и решена задача оптимизации режимных параметров процесса щелочной обработки, позволяющая получать ГЦС с повышенными эксплуатационными свойствами. Определены оптимальные условия осуществления процесса щелочной обработки (на примере NaA-2ММ-Т), позволяющие получить ГЦС с повышенными эксплуатационными свойствами (увеличение механической прочности на 36,8 %, предельного адсорбционного объема на 14,0 %, эффективного коэффициента диффузии на 4,3 %).

6 Разработаны рекомендации по аппаратурному оформлению стадии щелочной обработки ГЦС. Данные рекомендации использованы при реконструкции опытного цеолитного производства в ФГУП «ТамбовНИХИ». Результаты исследований внедрены в учебный процесс ТГТУ и используются при подготовке инженеров по направлениям 655400 – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, в нефтехимии и биотехнологии», 655800 – «Пищевая инженерия».

**Основные обозначения:**  $\eta_1$  – наибольшая пластическая вязкость, (н·с)/м<sup>2</sup>;  $P_{k1}$  – условный предел текучести, н/м<sup>2</sup>;  $\lambda$  – эластичность;  $\Theta_1$  – период истинной релаксации, с;  $\tau_0$  – время жизни молекулы в адсорбированном состоянии, с;  $T$  – температура, К;  $Q$  – теплота адсорбции, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_{\text{мак}}$ ,  $\varepsilon_{\text{мез}}$  – удельный объем первичных, вторичных, макро- и мезопор;  $S_{\text{БЭТ}}$ ,  $S_{\text{ц}}$  – удельная эффективная поверхность по БЭТ и внешняя поверхность кристаллов цеолита, м<sup>2</sup>/г;  $\mu$  – коэффициент пропорциональности;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, кг/м<sup>2</sup>;  $\varepsilon_k$  – критическая деформация, м;  $\bar{r}$  – средний радиус частиц, м;  $E_{i0}$ ,  $E_i$ ,  $E_D$  – энергии активации химической реакции и диффузии, Дж/моль;  $\beta_i$  – коэффициент массоотдачи, м<sup>2</sup>/с;  $K_i$  – скорость химической

реакции;  $C_i$  – концентрация, % масс.;  $n_i$  – порядок реакции.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1 Ермаков А.А. Об изменении адсорбционных свойств синтетических формованных цеолитов в процессе щелочной обработки / А.А. Ермаков, В.Н. Мазин, А.Н. Салюков; ИФХ РАН // Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции: Сб. ст. 9-ой Междунар. конф. – Москва–Клязьма, 2001. – С. 387–391.

2 Ермаков А.А. Воздействие щелочной обработки на адсорбционные свойства синтетических формованных цеолитов / А.А. Ермаков // Тр. ТГТУ. – Тамбов, 2001. – № 8. – С. 161–165.

3 Ермаков А.А. Влияние концентрационных и температурных параметров щелочной обработки на механическую прочность синтетических формованных цеолитов / А.А. Ермаков, В.Н. Мазин; ИФХ РАН // Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ: материалы VII Всероссийского симпозиума. – Москва–Клязьма, 2002. – С. 68.

4 Ермаков А.А. К вопросу о прогнозировании прочностных свойств гранулированных цеолитовых сорбентов / А.А. Ермаков, А.С. Гурова; ИФХ РАН // Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых средах: материалы VIII Всероссийского симпозиума. – Москва–Клязьма, 2003. – С. 72.

5 Ермаков А.А. Об оценке эффективного коэффициента диффузии в цеолитах / А.А. Ермаков, А.С. Гурова; ИФХ РАН // Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых средах: материалы VIII Всероссийского симпозиума. – Москва–Клязьма, 2003. – С. 71.

6 Ермаков А.А. К вопросу о прочности гранулированных цеолитовых сорбентов / А.А. Ермаков // Актуальные проблемы современной науки: Сб. ст. 4-й Междунар. конф. – Самара, 2003. – (Принято к печати, 2003).

