

# Новые направления применения природных цеолитов в качестве адсорбентов для разделения азеотропных растворов

**А.А. Паранук**

к.т.н. ассистент<sup>1</sup>

[rambi.paranuk@gmail.com](mailto:rambi.paranuk@gmail.com)

**Х.Х.А. Сааведра**

аспирант<sup>1</sup>

<sup>1</sup>кафедра ОНПП, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар, Россия

**В данной статье описан способ применения природных цеолитов в качестве адсорбентов для разделения азеотропных растворов методами адсорбции.**

## Материалы и методы

Математическое моделирование процессов разделения бинарных систем.

## Ключевые слова

Туфогенно-осадочное тип месторождений, эндогенные, экзогенные, азеотропный раствор, цеолиты

В природе цеолиты распространены достаточно обширно и часто встречаются. Они образовались в результате изменения вулканических туфов в морских и континентальных бассейнах и таким образом представляют туфогенно-осадочный тип месторождений. Катионы, входящие в состав цеолитов, под действием среды могут замещаться на ионы других металлов. Варьирование условий гидротермального синтеза и протекание реакций катионного обмена [2] в природных условиях предопределило большое разнообразие типов природных цеолитов.

Первые образцы цеолитных минералов были обнаружены в пустотах и трещинах в базальтах. Пустоты остались на месте пузырей, возникших при остывании базальтовой массы, а цеолиты образовались позднее в результате осаждения из растворов, пропитавших базальты [3].

Химические и физические факторы, которые определили характер кристаллизация этих цеолитов, сложные и плохо изучены. В некоторых месторождения можно обнаружить несколько периодов кристаллизации цеолитов.

В Северной Ирландии зоны цеолитов залегают параллельно пластам базальта; отдельные нарушения связаны со сдвигом пород. По-видимому, цеолиты кристаллизовались позднее базальта, и их зоны

возникли в результате изменений температуры или химического состава воды в порых [3].

Однако здесь, как повсюду, состав цеолитов соответствует составу вмещающих пород. Так, например, модернит и другие высококремнеземные цеолиты залегают в породах, пересыщенных кремнеземом, в то время как фожазит, шабазит и другие цеолиты преимущественно находятся в бедных кремнеземом породах.

В зависимости от условий образования, цеолитов в природе можно разделить на две группы: эндогенные и экзогенные. Эндогенные цеолиты обычно рассеяны в породах и не образуют крупных месторождений, пригодных для использования: выделение минерала из сопутствующей породы связано с очень большими затратами труда [2]. Кроме того, обычно в таком месторождении присутствует не один, а несколько типов цеолитов.

Эти обстоятельства долгое время препятствовали широкому использованию природных цеолитов в промышленности. Но развитием технологий в области добычи природных цеолитов получило толчок благодаря тому, что во многих регионах были обнаружены крупные месторождения природных цеолитов. Стоимость их добычи примерно в 20 раз ниже, чем затраты на синтез. Естественно, вовлечение дешевого

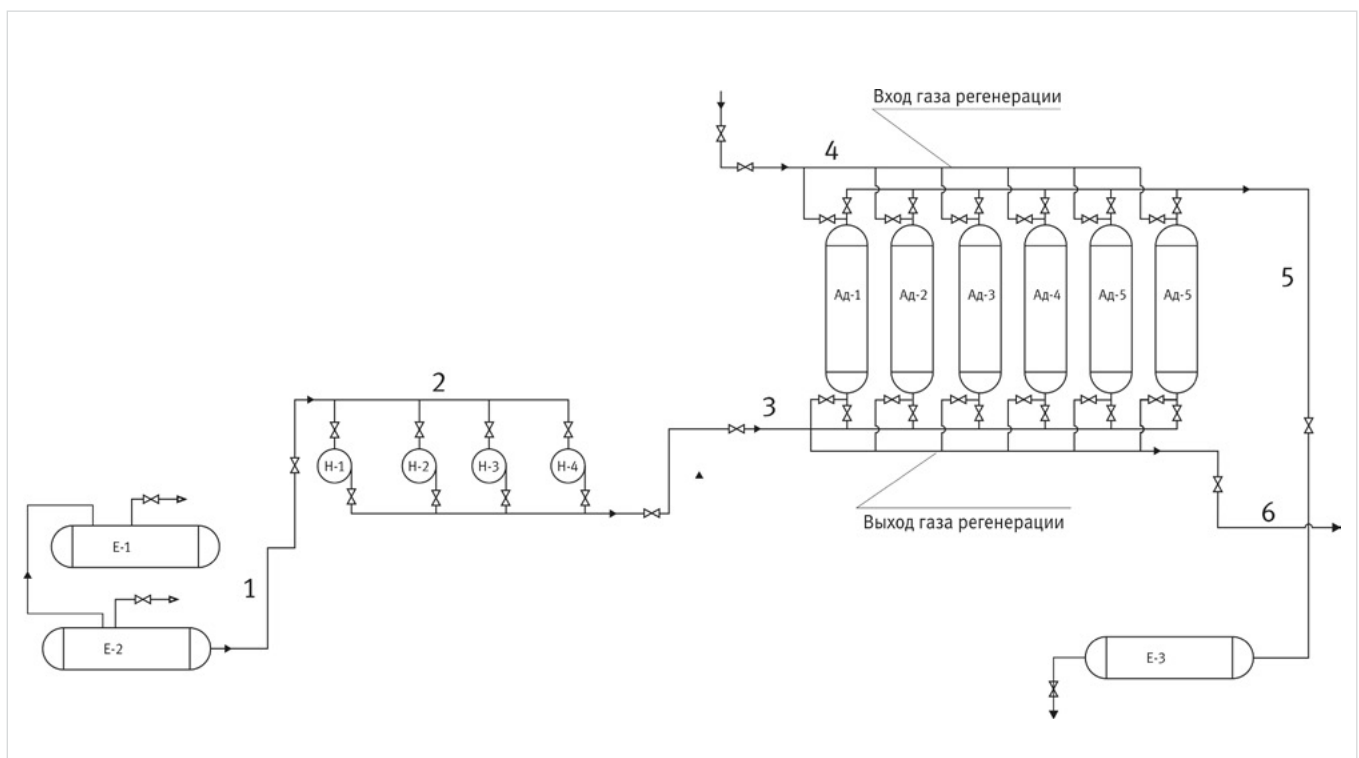


Рис. 1 – Установка разделения азеотропной смеси методами адсорбции на природных цеолитах

природного сырья в промышленный оборот казалось очень заманчивой задачей [1].

Уникальные адсорбционные свойства природных цеолитов открывают новые перспективы их применения в промышленности. Например, по такому направлению как осушка природного газа, водоочистка, удаление соединений азота из сточных вод. Таким образом, сфера их применения является очень обширной. Благодаря строению каркаса цеолитов большинство цеолитов можно использовать в качестве молекулярных сит, что открывает целое направление для применения природных цеолитов в качестве дешевых адсорбентов в технологических процессах.

Например: *Способ разделения азеотропного раствора методами адсорбции на природных цеолитах.*

Исходный азеотропный раствор (рис. 1) из отстойника ОТ-1 для дальнейшей переработки, подается в трубопровод (1) с помощью насосов (2) по трубопроводу в адсорберы с цеолитом (3) под действие насосов раствор продавливается снизу вверх через блок адсорберов в трубопровод (5). После насыщения адсорбента раствором необходимо переключить краны и прекратить подачу насосами для регенерации цеолита. Регенерацию цеолита можно производить 2-мя способами. Первый способ предусмотрен для случаев реализации данной технологической схемы в условиях головной компрессорной станций с собственной системой осушки при помощи твердых поглотителей, так как в таких схемах присутствует печь подогрева природного газа, для собственных нужд. Поэтому можно использовать часть газа регенераций для десорбции цеолита. Для реализации стадий десорбции необходимо в адсорбер подавать природный газ по направлению сверху вниз (4) при температуре

150–250°C. После десорбции смесь подается в сепаратор, где отбирается капельная влага, а после сепаратора в теплообменник, где газ охлаждается, а затем обратно в адсорбер для охлаждения. Таким образом, система получается замкнутой.

Второй способ предусматривает создание собственной установки для получения газа регенераций, так как цеолит хорошо десорбируется азотом при температуре 200–250°C. Данная схема может быть реализована следующим образом: установка по получению азота из воздуха подает азот на подогреватель, после которого азот, подогретый до нужных температур, подается в адсорбер. После десорбции смесь поступает в сепаратор, где отбивается жидкая фракция, а потом попадает в теплообменник, где он охлаждается до нужной температуры, а затем обратно в адсорбер для его охлаждения.

Можно отметить, что при адсорбции воды из азеотропного раствора цеолитами типа X, содержащими щелочные катионы, первые молекулы H<sub>2</sub>O во всех случаях адсорбируются на нелокализованных катионах, что обуславливает большие теплоты адсорбции [1]. С ростом размера катиона в ряде щелочных металлов теплоты адсорбции снижаются, хотя весьма и весьма неравномерно — на цеолитах (Li,Na)-X и Na-X, как и на (K,Na)-X и (Rb,Na)-X, начальной области заполнения они практически совпадают.

В случае цеолитов (Li, Na)-X и Na-X энергии взаимодействия молекул воды с катионами оказываются существенно меньшими по сравнению с энергиями взаимодействия с нелокализованными катионами. В то же время для крупных катионов, которые должны быть заметно выдвинуты их 6-членных [1] колец в большие полости, экранирование атомами кислорода играет второстепенную роль, и энергии взаимодействия с

катионами мало зависят от кристаллографических позиций катионов. Это проявляется особенно отчетливо в случае цеолита (Cs,Na)-X, которого теплота адсорбции H<sub>2</sub>O сохраняется практически постоянной в весьма широкой области заполнения. При этом реализуется оптимальное размещение молекул H<sub>2</sub>O, при котором возможно одновременно взаимодействие с катионами и атомами кислорода решетки [1].

Таким образом, оптимальными конструкциями для технологической установки разделения азеотропного раствора методами адсорбции на природных цеолитах, являются цеолиты, в которых в качестве катионов металла в кристаллическую структуру входят катионы металлов калия (K) и натрия (Na).

### Итоги

Предложенный метод позволяет произвести регенерацию метанола методами адсорбции и возвращать метанол в технологию для дальнейшего использования.

### Выводы

Таким образом, приведенная технологическая схема является новым направлением применения адсорбентов цеолитов с использованием молекулярно-ситовых свойств.

### Список используемой литературы

1. Жданов С.П., Хвоцев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты: Кристаллизация, структурно-химическое модифицирование и адсорбционные свойства. М.: Химия, 1981. 261 с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984. 592 с.
3. Donald.W.Breck Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. New York: Wiley, 1973. 771 p.

ENGLISH

GEOLOGY

## New trends for the use of natural zeolites as adsorbents for the separation of azeotropic solutions

UDC 66

### Authors:

**Arambiy A. Paranuk** — Ph.D. Assistant<sup>1</sup>; [rambi.paranuk@gmail.com](mailto:rambi.paranuk@gmail.com)

**Jose H.A. Saavedra** — graduate<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department ONGP, FGBOU HPE "Kuban State Technological University", Krasnodar, Russian Federation

### Abstract

This article describes how to use natural zeolites as adsorbents for separating azeotropic solutions by adsorption.

### Materials and methods

Mathematical modeling of the separation of binary systems.

### Results

The proposed method makes it possible to produce methanol regeneration by adsorption and return methanol technology for future use.

### Conclusions

Thus, the reduced flow chart a new direction of

the application of zeolite adsorbents with the use of molecular-sieve properties.

### Keywords

Tuffaceous-sedimentary type of deposits, endogenous, exogenous, azeotropic solution zeolites

### References

1. Zhdanov S.P., Khvoshchev S.S., Samulevich N.N. *Sinteticheskie tseolity: Kristallizatsiya, strukturno-khimicheskoe modifitsirovanie i adsorbtsionnye svoystva* [Synthetic zeolites: crystallization, structural and chemical modification and adsorption properties]. Moscow: *Khimiya*, 1981, 261 p.
2. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. 2nd ed., rev. and add, Moscow: *Khimiya*, 1984, 592 p.
3. Donald.W.Breck Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. New York: Wiley, 1973, 771 p.