

ОДЕРЖАННЯ К-ЙОНООБМІННОЇ ФОРМИ ЦЕОЛІТУ ТИПУ А

© Квітковський Л.М., Астахова О.Т., 2010

Вивчено закономірності йонного обміну йонів натрію на калій і кальцій та калію на натрій і кальцій в цеоліті типу А. Визначено розміри прохідних вікон для одержаних зразків і величини адсорбції води. Показано, що при гранулюванні кристалічних цеолітів глиною відбувається йонний обмін за рахунок йонів, присутніх у глині, які змінюють розмір прохідного вікна.

Regularities of sodium ionic change for potassium and calcium ions and vice versa in the zeolite of A type have been examined. Sizes of through-pass pores for obtained samples and adsorptive water values have been determined. It has been shown that during granulation of crystalline zeolites using clay the ionic exchange takes place due to the ions presented in the clay. Such ions change the size of through-pass pores.

Постановка проблеми. Перспективним адсорбентом для глибокого осушування багатьох продуктів є калієва форма цеоліту типу А. При гранулюванні кристалічного цеоліту КА порушується молекулярно-ситовий ефект стосовно парів води. Тому необхідно вивчити закономірності йонного обміну і встановити причину порушення молекулярно-ситового ефекту цеоліту КА.

Аналіз попередніх досліджень та публікацій. Проведено багато науково-дослідних робіт з вивчення будови і властивостей цеоліту, насамперед як адсорбенту [1–4]. Одним з перших синтезували кристалічний алюмосилікат з йонообмінними катіонами, щось подібне до мінералу морденіту, який назвали синтетичним цеолітом типу А (товарна марка на теренах колишнього СРСР – NaA, за кордоном – 4A). Різними фізико-хімічними методами встановлено, що він має кристалічну будову. Елементарна комірка кубічної форми. Вона побудована з 12 йонів алюмінію, 12 йонів силіцію та 48 йонів кисню. При цьому залишається 12 від’ємних валентностей, які компенсуються присутнім у реакційному середовищі одновалентним катіоном натрію. Всередині комірки такого просторового з’єднання утворюється подібна до кулі порожнина діаметром близько 1,1 нм. З цієї порожнини є шість виходів на кожну сторону куба. Елементарні комірки об’єднуються сторонами і залежно від умов синтезу утворюють кристал розміром від 1 до 10 мікрон. Уявна кулеподібна порожнина має дещо більший розмір від ребра елементарної комірки. У результаті на кожній стороні утворюється отвір, який назвали прохідним вікном елементарної комірки. Комірочки об’єднуються гранями, утворюючи канали. Форма цих каналів за одним напрямком подібна до кулькового холодильника: вони перетинаються за трьома осями. Одновалентні катіони натрію є кінцевими елементами доволі складної конструкції, вони можуть бути замінені на інші одновалентні катіони. Тому їх називають також йонообмінними [5, 6].

Щодо місця розташування йонів є кілька версій [7, 8]. Вважають, що на кожне прохідне вікно елементарної комірки припадають два одновалентні йонообмінні катіони, а у кристалі загалом на кожне прохідне вікно, окрім зовнішньої поверхні, припадає по чотири одновалентні йонообмінні катіони. Саме за цими припущеннями розмір прохідного вікна визначає розмір йону. З іншого боку, розмір прохідного вікна створює молекулярно-ситовий ефект стосовно речовин, критичний розмір молекули яких співрозмірний або менший від розміру прохідного вікна.

У промисловості більше застосовуються гранули цеоліту розміром 2–5 мм. Для цього дрібнодисперсний кристалічний цеоліт гранулюють за допомогою в’язучих речовин, якими є глина, оксид алюмінію або цемент. Процес гранулювання відбувається у водному середовищі. В’язучі матеріали містять дво- і тривалентні катіони, які контактують з цеолітом, а тому можливий незапланований зворотний йонний обмін [9–11].

Мета роботи – вивчити закономірності йонного обміну катіону натрію в цеоліті типу А на катіони калію і кальцію. Виявити вплив цих замін на розмір прохідного вікна і адсорбційні характеристики води і близьких за критичними розмірами молекул речовин.

Експериментальна частина. Об'єктом дослідження був промисловий зразок кристалічного цеоліту NaA, KA і гранульований цеоліт KA.

Закономірності йонного обміну вивчали на промислових зразках синтетичного кристалічного цеоліту NaA, KA і цеоліту KA, гранульованого глиною у формі кульок діаметром 3 мм.

Йонний обмін розглядали з позиції рівноваги між йонами, які належать твердому тілу (кристалічній ґратці цеоліту типу А), і йонами, присутніми у рідині, яка контактує з цеолітом.

Сам процес йонного обміну проводили так. Наважку цеоліту заливали розчином двох катіонів. Один катіон – це той, який присутній у цеоліті, другий, – на який хочемо замінити перший. Причому об'єм розчину був таким, щоб в ньому було катіонів у 100 разів більше, ніж їх є в цеоліті. Тоді можна вважати, що співвідношення катіонів у розчині не змінюватиметься. Отже, взята концентрація катіонів для йонного обміну і буде рівноважною концентрацією.

В одержаних йонообмінних формах цеоліту типу А визначали вміст йонів натрію і калію фотометричним методом, йонів кальцію – трилометричним.

Для одержаних зразків йонообмінних форм цеоліту визначали розмір прохідного вікна методом “щупів” [13]. Ємність за водою визначали ексікаторним методом при $P/P_s = 0,3$. Ізотерми адсорбції води та інших газів визначали хроматографічно. Ізобари адсорбції знімали динамічним методом на колонці, заповненій зразком адсорбенту, крізь який за різних температур пропускали у паровій фазі адсорбат до насичення.

Обговорення результатів досліджень. Місцезнаходження йоннообмінного катіону в елементарній ґратці цеоліту типу А однозначно не встановлено. Адсорбційні властивості різних йонообмінних форм вказують на те, що вони наймовірніше знаходяться у районі прохідного вікна. Кристалик цеоліту розміром в 1 мікрон утворює прямолінійний канал майже із тисячі елементарних ґраток. Тому процес встановлення рівноваги за йонного обміну вимагає певного часу. Для цього був приготовлений розчин NaCl і KCl у мольному співвідношенні 1 : 1, на основі якого утворені 0,5; 1,0 і 2,0 нормальні розчини, якими залито 12 зразків цеоліту NaA. Далі додаванням NaOH або HCl доводили значення рН розчину шести зразків до 8, інших шести – до 11. Половину зразків витримували за температури 20 °С, другу половину – за температури 50 °С, і через певний проміжок часу визначали швидкість йонного обміну (табл. 1).

Таблиця 1

Швидкість йонного обміну натрію на калій (% мол.) у цеоліті типу А залежно від загальної концентрації розчину, рН і температури

Час оброблення, год.	рН = 8						рН = 11					
	20 °С			50 °С			20 °С			50 °С		
	Загальна концентрація											
	0,5 N	1,0 N	2,0 N	0,5 N	1,0 N	2,0 N	0,5 N	1,0 N	2,0 N	0,5 N	1,0 N	2,0 N
12	38,40	35,0	33,6	37,2	35,4	39,4	39,6	35,5	34,1	38,5	36,7	34,1
24	46,5	44,2	36,1	38,1	31,2	35,4	38,7	42,6	37,2	37,8	36,8	40,9
36	46,5	48,5	32,8	–	–	–	42,4	35,8	34,0	–	–	–
48	46,0	45,8	32,1	36,1	40,0	39,9	39,9	39,2	34,5	36,1	34,3	43,9

Одержані дані показують, що рівновага настає через 24 год. Температура проведення йонного обміну, рН розчину і загальна концентрація розчину катіонів не впливають на швидкість йонного обміну. За глибиною йонного обміну дещо виділяються такі умови процесу йонного обміну: температура 20 °С і загальна концентрація рівноважного розчину 0,5–1,0 N. У подальшому усі процеси йонного обміну завершували через 24 год.

Для вивчення ступеня йонного обміну в цеоліті NaA йону натрію на йон калію готували п'ять розчинів NaCl і KCl, концентрація йонів калію у яких змінювалася від 10 до 90 % мол. З цих розчинів готували розчини 0,5; 1,0 і 2,0 N, якими заливали наважки цеоліту NaA. Доводили рН розчину до 8 і 11, і за температур 20 і 50 °С під час періодичного перемішування витримували 24 год. Після цього у зразках визначали вміст йонів натрію і калію (табл. 2).

Таблиця 2

Ступінь йонного обміну натрію на калій (% мол.) у цеоліті типу А залежно від концентрації розчину, рН і температури

Співвідношення K ⁺ : Na ⁺ у рівноваж- ному розчині, % мол.	рН = 8						рН = 11					
	20 °С			50 °С			20 °С			50 °С		
	Загальна концентрація											
	0,5 N	1,0 N	2,0 N	0,5 N	1,0 N	2,0 N	0,5 N	1,0 N	2,0 N	0,5 N	1,0 N	2,0 N
10	15,4	16,6	14,5	15,2	15,6	17,6	15,0	14,3	15,7	14,2	14,0	15,1
30	30,6	31,3	31,1	31,1	30,9	29,8	30,6	30,2	30,9	31,0	29,2	25,2
50	41,5	44,5	42,8	43,6	43,0	43,6	47,6	43,9	46,5	40,0	43,0	40,0
70	64,1	62,5	60,6	60,3	57,7	59,5	64,1	58,2	61,4	59,2	60,6	60,0
90	89,0	89,6	89,3	85,0	85,0	84,0	88,5	87,5	90,6	89,5	84,0	81,5

За наявності у рівноважному розчині 10 % мол. йонів калію в цеоліті NaA відбувається заміна приблизно 15 % йонів натрію на йон калію. Розчин, в якому є 30 % мол. йонів калію на суму йонів натрію і калію, відбувається заміна приблизно 30 % йону натрію на йон калію. Подальше відносне збільшення йонів калію порівняно з йонами натрію зумовило зменшений ступінь заміщення натрію на калій.

Особливе значення має обмін йонів натрію і калію в цеоліті типу А на кальцій, оскільки двовалентні катіони займають майже вдвічі менший об'єм у прохідному вікні. Внаслідок цього втрачається ситовий ефект стосовно води, і значно ускладнюється технологія осушування багатьох речовин. Йонний обмін проводили аналогічно до попередніх дослідів. У цеоліті NaA і KA йони натрію і калію замінювали на йон кальцію (табл. 3).

Одержані дані показують, що йон кальцію більше споріднений з кристалічною ґраткою цеоліту типу А. Закономірність йонного обміну доволі своєрідна. За наявності у рівноважному розчині усього 10 % мол. йонів кальцію і 90 % мол. йонів натрію в цеоліті замінюється від 30 до 40 % йонів натрію йонами кальцію. Проте стовідсоткової заміни натрію на кальцій не досягається, близько 15 % йонів натрію залишається. Зате заміна йону калію у цеоліті KA на йон кальцію відбувається фактично повністю.

Таблиця 3

Ступінь йонного обміну натрію і калію на кальцій на (% мол.) у цеоліті NaA залежно від рН розчину за температури 20 °С за загальною концентрацією 1,0 N

Співвідношення катіонів у рівноважному розчині, % мол.	Йонний обмін натрію на кальцій в цеоліті NaA		Йонний обмін калію на кальцій в цеоліті KA, який одержаний з NaA	
	рН = 8	рН = 11	рН = 8	рН = 11
10	31,1	39,2	45,8	44,6
30	54,8	62,1	74,2	57,0
50	63,5	75,3	84,6	82,5
70	71,8	79,6	87,2	72,8
90	78,7	83,8	95,1	96,3

Цей факт свідчить про те, що йонообмінний катіон не є додатком елементарної ґратки, який компенсує вільну валентність атома кисню і блокує розмір прохідного вікна, а він бере участь у побудові структури елементарної ґратки. Хоча рентгеноструктурний аналіз не фіксує зміни параметра елементарної ґратки, який дорівнює $1,2278 \pm 0,001$ нм.

Для додаткового підтвердження існування рівноваги між йонами, які присутні у цеоліті типу А, і йонами, які знаходяться в рідині, за взаємного контакту проведено зворотний йонний обмін калію на натрій, кальцію на натрій і кальцію на калій (табл. 4).

Таблиця 4

Ступінь йонного обміну калію на натрій і кальцію на натрій і калій (% мол.) у цеоліті NaA залежно від концентрації і рН розчину

Співвідношення катіонів у рівноважному розчині, % мол.	Йонний обмін катіонів									
	калію на натрій						кальцію на натрій		кальцію на калій	
	рН = 8			рН = 11			рН = 8	рН = 11	рН = 8	рН = 11
	Загальна концентрація									
	0,5 N	1,0 N	2,0 N	0,5 N	1,0 N	2,0 N	1,0 N			
10	6,7	11,0	9,9	18,7	12,6	14,0	30,9	37,0	16,9	21,1
30	20,0	23,8	25,1	35,6	26,2	31,4	44,1	54,5	34,9	38,0
50	26,6	40,8	39,4	43,6	38,4	40,7	53,0	63,0	37,9	46,5
70	44,4	48,7	54,0	53,0	42,0	55,8	61,0	72,4	44,8	48,7
90	72,9	75,3	72,4	75,0	70,6	74,0	66,1	76,0	48,5	46,3

При нанесенні даних на графік одержуємо криві, які симетрично розміщені по різні боки прямої статистичного розподілу.

Із первинного зразка цеоліту NaA йонним обміном одержали сім зразків йонообмінних форм цеоліту типу А. Адсорбційну ємність за водою для цих зразків, визначену ексікаторним методом, наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Адсорбція води (г/г) і розмір прохідного вікна одержаних цеолітів (нм)

	NaA	1 K, 3 NaA	2 K, 2 NaA	3 K, 1 NaA	KA	½ Ca, 3 NaA	½ Ca, 3 KA	1 Ca, 2 KA
d, nm	0,464	0,360	0,340	0,320	0,304	0,544	0,348	0,500
Адсорбція при $P/P_s = 0,3$	29,4	27,1	25,0	24,4	23,3	30,0	24,3	25,5

З табл. 5 зрозуміло, що адсорбційна ємність зразків зменшується за заміни натрію на калій. Фактично це зменшення пов'язано зі збільшенням маси елементарної ґратки за заміни йону натрію на йон калію із збільшеною питомою масою. При перерахунку адсорбційної здатності за водою на одну елементарну ґратку вона не змінюється за заміни йону натрію на йон калію. При цьому не порушуються розміри елементарної ґратки.

Враховуючи засади, що йонообмінні катіони знаходяться в районі прохідного вікна елементарної ґратки і звужують отвір, утворений основними йонами, з яких побудована структура із алюмінію, кремнію і кисню, заміна йонообмінних йонів натрію на йони з більшим йонним радіусом зменшить розмір прохідного вікна, і навпаки. За літературними даними, йонний радіус для натрію становить 185 пм, для калію – 227 пм і кальцію – 197 пм. Поступова заміна кожного із чотирьох йонів натрію на йони калію зменшуватиметься розмір прохідного вікна, а заміна двох йонів натрію на двовалентний йон кальцію, який усього приблизно на 6 % більший від натрію, буде збільшувати розмір прохідного вікна. Розмір прохідних вікон одержаних йонообмінних зразків цеоліту типу А, визначений методом шупів, наведено у табл. 5.

Одержані дані показують, що заміна одного із чотирьох йонів натрію на йон калію призводить до зменшення розміру прохідного вікна на 22 %. За подальшої заміни другого йону натрію на йон калію відбувається зменшення усього приблизно на 6 %. Заміна усіх чотирьох йонів натрію на йон калію зменшує розмір прохідного вікна з 0,464 до 0,304 нм. Саме цей розмір прохідного вікна забезпечує специфічний молекулярно-ситовий ефект стосовно води. Тому синтетичний цеоліт КА є найкращим адсорбентом для процесів осушення органічних речовин.

Для оцінки адсорбційної здатності зразків цеоліту типу А з водою використали ізотерми і ізобари адсорбції. Ізотерми адсорбції води на зразках кристалічного цеоліту NaA, CaA, KA і KA, гранульованого глиною, визначали хроматографічним методом за температур 100 і 150 °С (рис. 1). Одержані ізотерми адсорбції опрацьовували з позиції теорії об'ємного заповнення пор Дубиніна-Радушкевича (табл. 6).

Таблиця 6

Константи рівнянь адсорбції Дубиніна-Радушкевича

Коефіцієнти рівняння	NaA крист. вода	CaA крист. вода	KA крист. вода	KA гран. вода
W_0	0,3145	0,3233	0,2832	0,2100
B	$2,081 \cdot 10^{-6}$	$2,170 \cdot 10^{-6}$	$1,3094 \cdot 10^{-6}$	$1,200 \cdot 10^{-6}$

Одержані константи термічного рівняння дають змогу вирахувати ізотерму адсорбції за будь-якої температури і тиску не тільки для води, а й інших речовин через відомі коефіцієнти афінності.

Усі наведені дані вказують на те, що гранульований цеоліт КА повинен адсорбувати лише воду. Для перевірки молекулярно-ситового ефекту промислового зразка цеоліту КА-I визначили ізобари адсорбції води, критичний розмір молекули якої (0,28 нм) менший від розміру прохідного вікна КА, а також етанолу, критичний розмір молекули якого більший від розміру прохідного вікна (рис. 2).

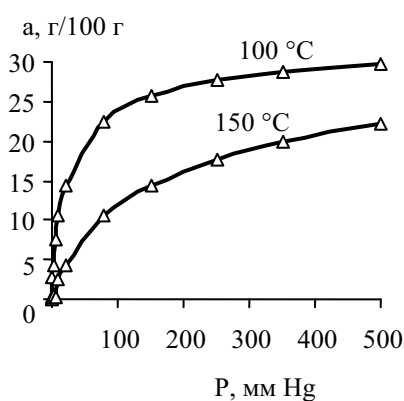


Рис. 1. Ізотерми адсорбції води на кристалічному цеоліті КА

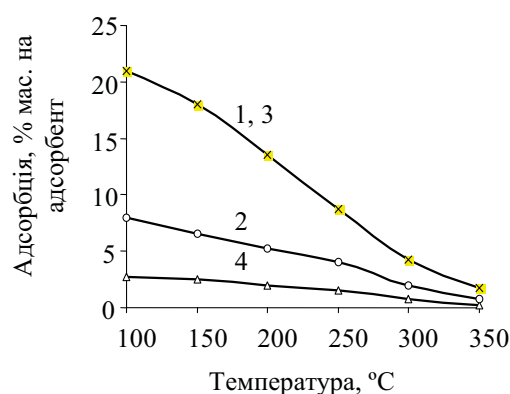


Рис. 2. Ізобари адсорбції води (1,3) на КА-I і КА-II та етанолу на КА-I (2) і КА-II (4)

Крива 1 визначає ізобару адсорбції води, крива 2 – ізобару адсорбції етанолу. Одержані дані показують, що у гранульованому цеоліті КА приблизно 30 % пор доступні для адсорбції етанолу, яких у вихідному зразку кристалічного цеоліту КА не було. Ці доступні для етанолу пори утворилися у процесі гранулювання, коли кристалічний цеоліт змішували з глиною в присутності води. Катіони натрію та інші двовалентні катіони, які були в глині, привели до йонного обміну. Для підтвердження такого припущення провели оброблення гранульованого цеоліту КА 10 %-м розчином KCl. У результаті одержали зразок гранульованого цеоліту КА-II. Ізобара адсорбції води ідентична із ізобарою води КА-I, тоді як ізобара адсорбції етанолу зменшилася майже втричі.

Висновки: 1. За контакту цеоліту типу А з водними розчинами солей відбувається обмін катіонами, який приводить до встановлення рівноважного стану. Кожна пара катіонів має свій коефіцієнт розподілу.

2. При використанні глини для гранулювання кристалічного цеоліту необхідно усі йонообмінні катіони, які є в глині, замінити на катіон, який є в цеоліті.

1. Дубинин М.М. О составе кубооктаэдрических структурных единицах синтетических цеолитов. – М.: АН СССР. – 1974. – С. 86–90. 2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир. – 1976. – 780 с. 3. Дубинин М.М. Синтетические цеолиты. – М.: АН СССР, 1962. – С. 86. 4. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. – М.: АН СССР, 1961. – С.38–64. 5. Мирский Я.В., Дорогочинский А.З., ДАН СССР, 1966. – 3. – 644 с. 6. Неймарк И.Е., Пионковская М.А. Цеолиты, их свойства и применение. – М.–Л.: Наука, 1965. – 146 с. 7. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. – М.: Наука. – 1970. – 283 с. 8. Дубинин М.М., Астахов В.А. Изв. АН СССР, Серия хим. – 1971. – № 1. – С. 5–11. 9. Мирский Я.В. ДАН СССР. – 1960. – 130, № 1. – 116 с. 10. Белоцерковский Г.М., Йоне К.Г., Плаченов Т.Г. Синтетические цеолиты. – М.: АН СССР, 1962. – С. 174–182. 11. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – К.: Наук. думка, 1982. – 210 с. 13. Сергиенко С.Р. Определение размеров проходных окон методом «щупов» // Изв. АН Туркмен. ССР. Сер. физико-техн., хим. и геол. наук. – 1963. – № 5.

УДК 665.63.048

В.В. Романчук, П.І. Топільницький

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ АЗОТВМІСНОГО ІНГІБІТОРА КОРОЗІЇ У РІЗНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

© Романчук В.В., Топільницький П.І., 2010

Наводяться результати дослідження антикорозійних властивостей азотвмісної речовини як інгібітора корозії у різних технологічних агресивних двофазних середовищах нафтопродукт-водна фаза.

The article deals with the investigation results concerning anticorrosive properties of nitrogen-containing compounds as corrosion inhibitors in the hydrocarbon-water two-phase systems.

Постановка проблеми. Нафтопереробні та нафтохімічні підприємства характеризуються корозійно-небезпечними умовами роботи металу. На витрати, пов'язані з корозією апаратури, обладнання та трубопроводів, припадає доволі велика частка експлуатаційних затрат, що значно впливає на собівартість одиниці продукції та на економічну ефективність роботи нафтопереробного підприємства [1].

Корозійне зношення металу часто визначає тривалість та безвідмовність роботи обладнання, тривалість міжремонтних пробігів, величину затрат на ремонт та тривалість ремонтів основних промислово-виробничих фондів (обладнання).

Збитки, які несуться корозією, полягають не лише у втраті маси металу, але передусім в погіршенні функціональних властивостей металовиробів, у зниженні надійності металовиробів і систем загалом. Втрати, які наносить корозія, в різних країнах світу сягають 8–10 % національного доходу. Ці втрати умовно поділяють на прямі (втрати до 10 % щорічно виплавленого металу) і побічні, які в багато разів перевищують прямі втрати: зупинка виробництва, вибухи, пожежі, екологічні катастрофи