



UDK: 66.183.12: 549.67

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА СОВРЕМЕННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ АДСОРБЕНТОВ – ОСУШИТЕЛЕЙ ТИПА А (4А)

Юнусов Мирахмад Пулатович,
доктор технических наук, профессор,
заведующий лабораторией;
e-mail: yunusovmp@gmail;
ORCID: 0000-0003-3999-6741

Гуломов Шухраткодир Тошматович,
доктор философии по техническим наукам,
старший научный сотрудник;
e-mail: shuhratrich@gmail.com;
ORCID: 0000-0002-5793-3018

Султанов Азиз Рустамович,
техник-инженер;
ORCID: 0000-0002-9966-424X

Гашенко Галина Александровна,
старший научный сотрудник;
ORCID: 0000-0002-1829-9309

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт

Исаева Нурхон Фархатовна,
доктор философии по техническим наукам,
младший научный сотрудник
Центра передовых технологий
Министерства инновационного развития Республики Узбекистан;
ORCID: 0000-0001-8513-6975

***Аннотация.** Современной тенденцией в области производства адсорбентов является разработка цеолитов, обладающих комплексом адсорбционных свойств и высокой механической прочностью. Основными сырьевыми материалами для синтеза цеолитов LTA (NaA и его обменные формы), FAU (NaX, NaY и их обменные формы) традиционно являются гели алюмината натрия и силиката натрия, а также каолиновые глины. В настоящей работе рассмотрены вопросы влияния компонентов сырьевой смеси на свойства цеолитных адсорбентов типа А, получаемых методом перекристаллизации каолинита. Целью проводимых исследований является попытка разработки технологии синтеза цеолитных адсорбентов, основной кристаллической фазой которых является цеолит А, из сырья, содержащего значительное количество примесных минералов (кварц, гидрослюда). Приведены характеристики образцов цеолитных адсорбентов, синтезированных с использованием ангренских каолинов и отработанных алюмооксидных адсорбентов, представляющих собой отход Бухарского НПЗ. В целом работа ориентирована в направлении использования несколько обедненного алюминием и каолинитом каолинового сырья для производства цеолитных адсорбентов – осушителей углеводородных и других газов, применяемых в технологических целях. Интересные результаты получены при использовании в составе кристаллизующей реакционной смеси, предварительно сформованной в виде гранул, раствора*



алюмината натрия на основе отработанных алюмооксидных адсорбентов. Полученные образцы являются композиционными и обладают свойством поверхностной адсорбции бензола, десорбция которого происходит с высокой скоростью. Разрабатываемая технология позволяет получать цеолитсодержащие адсорбенты, имеющие широкий спектр адсорбционно-десорбционных свойств.

Ключевые слова: адсорбенты, способы производства цеолитных адсорбентов, адсорбция, десорбция, цеолиты, эффективный радиус пор, утилизация отходов.

А ТУРДАГИ ЗАМОНАВИЙ ЦЕОЛИТЛИ (4А) ҚУРИТУВЧИ АДСОРБЕНТЛАРНИ СИНТЕЗЛАШНИНГ БАЪЗИ ЖИҲАТЛАРИ

Юнусов Мирахмад Пулатович,
техника фанлари доктори, профессор,
лаборатория мудир;

Гуломов Шухратқодир Ташматович,
техника фанлари бўйича фалсафа доктори,
катта илмий ходим;

Султанов Азиз Рустамович,
техник-инженер,

Гашенко Галина Александровна,
катта илмий ходим

Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институти

Исаева Нурхон Фархатовна,
кичик илмий ходим
Илғор технологиялар маркази

Аннотация. Адсорбентлар ишлаб чиқариш соҳасидаги замонавий қарашлардан бири юқори механик мустаҳкамлик ва адсорбцион хоссалар мажмуига эга цеолитлар ишлаб чиқишдир. $ЛТА$ (NaA ва унинг алмашиниш формалари), FAU (NaX , NaY ва уларнинг алмашиниш формалари) цеолитларини синтез қилиш учун асосий хомашё материаллари сифатида натрий алюминат ва натрий силикат, шу жумладан, каолиндан кенг фойдаланилади. Ушбу ишда каолинитни қайта кристаллаш усули билан олинаётган A турдаги цеолит адсорбентлари хоссаларига хомашё компонентларининг таъсири ўрганилган. Тадқиқотнинг мақсади катта миқдорда минерал зарралари (кварц, гидрослюда) мавжуд хомашёлардан фойдаланиб, кристаллаш усули билан A турдаги цеолит адсорбентларини синтез қилиш технологиясини ишлаб чиқишдир. Ангрен каолини ва Бухоро НКИЗ чиқиндисини сифатида ишлатилган оксид алюминий адсорбентидан фойдаланиб синтез қилинган цеолит адсорбентлари намуналари тавсифлари келтирилган. Умуман олганда, иш технологик мақсадларда фойдаланиладиган углеводород ва бошқа турдаги газларни қуриштириш цеолитли адсорбентларини ишлаб чиқариш учун каолинитлар ҳамда чиқинди оксид алюминийни турлича бириктирилиб цеолитли адсорбентлар олишга мўлжалланган. Ишлатилган алюминий оксиди асосида тайёрланган натрий алюминат эритмаси қўшилиб, аввалдан шакл берилган гранулаларни кристаллаш реакция аралашмаларидан фойдаланилганда, қизиқарли маълумотлар олинган. Олинган намуналар



композицион ҳисобланиб, фақатгина юзасида бензолни адсорбция қилиш хоссаларига эгаллиги ва юқори тезликда десорцияланиши кўрсатилди. Ишлаб чиқилган технология кенг қамровли адсорбция-десорбция хоссаларига эга цеолитли адсорбентлар олиш имконини беради.

Калим сўзлар: адсорбентлар, цеолит адсорбентларни ишлаб чиқариш усуллари, адсорбция, десорбция, цеолитлар, самарали зоваклик, чиқиндилар утилизацияси.

SOME ASPECTS OF THE SYNTHESIS OF MODERN ZEOLITE ADSORBENTS - DEHYDRATOR OF THE TYPE 'A' (4A)

Yunusov Mirakhmad Pulatovich,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Laboratory;

Gulomov Shukhratkodir Toshmatovich,

PhD in Technical Sciences
Senior Researcher;

Sultanov Aziz Rustamovich,

Technician-engineer;

Gashenko Galina Aleksandrovna,

Senior Researcher

Uzbek Scientific Research Chemical-Pharmaceutical Institute

Isaeva Nurkhon Farkhatovna

PhD, in Technical Sciences
Senior Researcher

Centre of Advanced Manufacturing Sciences

Abstract. *The current tendency in the production of adsorbents is the development of zeolites with a complex of adsorption properties and high mechanical strength. The main raw materials for the synthesis of zeolites LTA (NaA and its exchangeable forms), FAU (NaX, NaY and their exchangeable forms) are traditionally sodium aluminate and sodium silicate gels, as well as kaolin clays. This piece of work reviews the impacts of the raw mixture' components on the properties of the type 'A' zeolite adsorbents obtained by the recrystallization of kaolinite method. The aim of the research is an attempt to develop a technology for the synthesis of zeolite adsorbents, the main crystalline phase of which is zeolite A, using raw materials containing significant amounts of impurity minerals (quartz, illite). Characteristics of the samples of the zeolite adsorbents synthesized using Angren kaolin and the spent alumina adsorbents, which are the waste products from the Bukhara refinery, are presented. In general, the work is focused on the use of the kaolin raw materials somewhat depleted in aluminum and kaolinite in production of zeolite adsorbents - dehydrator of hydrocarbon and other gases used for technological purposes. Interesting results were achieved when a sodium aluminate solution based on the spent alumina adsorbents had been used in the crystallizable reaction mixture, performed in the form of granules. The obtained samples were composite and featured the property of surface adsorption of benzene, the desorption of which occurs at a high rate. The developed technology enables obtaining zeolite-containing adsorbents with a wide range of adsorption-desorption properties.*

Keywords: adsorbents, methods of producing zeolite adsorbents, adsorption, desorption, zeolites, effective pore radius, waste recycling.



Введение

Цеолиты типа А в виде различных обменных форм широко применяются в качестве осушителей различных жидкостей и газов – углеводородных и инертных, воздуха и азота – в различных областях промышленности, а также для разделения различных компонентов газов, в частности углеводородных. Ввиду своей большой обменной емкости цеолиты А с одновалентными катионами могут быть использованы также для очистки сточных вод от тяжелых металлов, для умягчения воды, тонкой осушки органических жидкостей и др. [1, 12-20].

Свойства и применимость цеолитных адсорбентов, выпускаемых различными производителями, зависят как от катионной формы, так и от условий синтеза, состава исходного сырья и применяемой технологии. Обычными методами синтеза цеолитов А и Х являются кристаллизация гидрогелей либо перекристаллизация каолинита (галлуазита) в сильнощелочной среде.

Из опубликованных в последнее время патентов [2–5, 14] следует, что современное производство цеолитных адсорбентов типа А и Х, получаемых без связующего, в частности методом перекристаллизации каолинита, переориентируется на сырье, содержащее меньший процент каолинита в глине, с соответствующей корректировкой реакционной смеси по содержанию SiO_2 , Al_2O_3 либо AlO_2 (тетраэдрически координированный кислородом алюминий). В качестве AlO_2 содержащего соединения чаще всего используется алюминат натрия. Имеются также работы, направленные на получение адсорбентов, обладающих комплексными свойствами [2, 11]. Например, авторами [11] рассмотрены способы получения и свойства цеолитно-гидроксидно-магниевого композитных адсорбентов: известно, что при осушке газов, содержащих CO_2 , происходит периодическое вытеснение одновременно адсорбирующегося диоксида углерода парами воды и выброс CO_2 в поток осушаемого газа, чему может препятствовать введенный авторами работы гидроксид магния в форме наноразмерных волокон.

Основным фактором, приводящим к резкому изменению свойств цеолитного адсорбента, является ионный обмен катиона, компенсирующего заряд алюмосиликатного каркаса, что широко рассмотрено в литературе [6]. Например, адсорбенты на основе цеолита КА (К, NaА) при обмене катиона Na^+ на K^+ до остаточного содержания Na^+ менее 20 % от исходного практически не адсорбируют CO_2 , N_2 , C_2H_4 и C_2H_2 в отличие от NaА.

Основная часть

Авторами [2], разработавшими технологию получения блочного кислотостойкого адсорбента типа А, предназначенного для очистки газов, в том числе в криогенной и холодильной технике, применен метод кристаллизации активированных прессованных блоков на основе увлажненной порошковой смеси, состоящей из крошки цеолитного порошка, каолина и активной окиси алюминия. Размер частиц фракции компонентов находится в пределах 0,1–2,2 мм. По данным авторов работы, адсорбционная емкость полученных образцов цеолитов по парам воды при P/P_s 0,1 составляет 0,15–0,23, а при P/P_s 0,5 – 0,17–0,25 $\text{см}^3/\text{г}$.

Для получения цеолитных адсорбентов типа А высокой фазовой чистоты используются реакционные смеси, в состав которых вводится 20–70 % мас. предварительно синтезированного гель-методом цеолита А [3, 5]. При гидротермальной обработке таких реакционных смесей, содержащих глины, в качестве связующего фактически происходит кристаллизация добавленного в качестве связующего компонента в цеолит А. Такие адсорбенты обычно получают кристаллизацией предварительно термоактивированных (560–720 °С) гранул. Для формирования транспортных, вторичных пор в состав реакционной смеси вводят выгорающие порообразователи и пластификаторы. Такие адсорбенты пригодны для использования в качестве молекулярных сит при условии формирования в них в процессе синтеза оптимальной вторичной пористости.

При синтезе цеолита А, пригодного для применения в качестве адсорбентов и ката-



лизаторов, применен метод получения реакционной смеси с использованием силикатов натрия либо кремнегеля, гидроаргиллита и гидроксида натрия [4]. Для смешения компонентов авторами использована мельница с ударно-сдвиговым характером нагружения, при общей продолжительности процесса до 20 часов. Механическая прочность полученных авторами гранул адсорбентов находится в пределах 2,0–2,5 МПа; практически полную емкость образцы, исходя из приведенных данных по кинетике адсорбции паров воды ($P/P_s = 0,29$), набирают за 30 минут [4].

Одним из важных факторов, влияющим на эксплуатационные свойства цеолитных адсорбентов, является объем и эффективные радиусы вторичных, транспортных пор.

Результаты исследований, проведенных в этой области, позволяют в некоторой степени оценить оптимальный объем и радиусы транспортных пор цеолитных адсорбентов [7–9]. Авторами приведенных работ процессы формирования вторичных пор рассмотрены в основном в отношении адсорбентов, получаемых методом введения связующего в порошок готового цеолита. Например, в работе [7] отмечено снижение динамической активности цеолитных адсорбентов, сформованных с применением в качестве связующего гидроксонитратов алюминия, при увеличении объема пор эффективным радиусом свыше 100 Å. На рисунке 1 приведена диаграмма образца, имеющего наиболее оптимальные свойства при адсорбции паров воды.

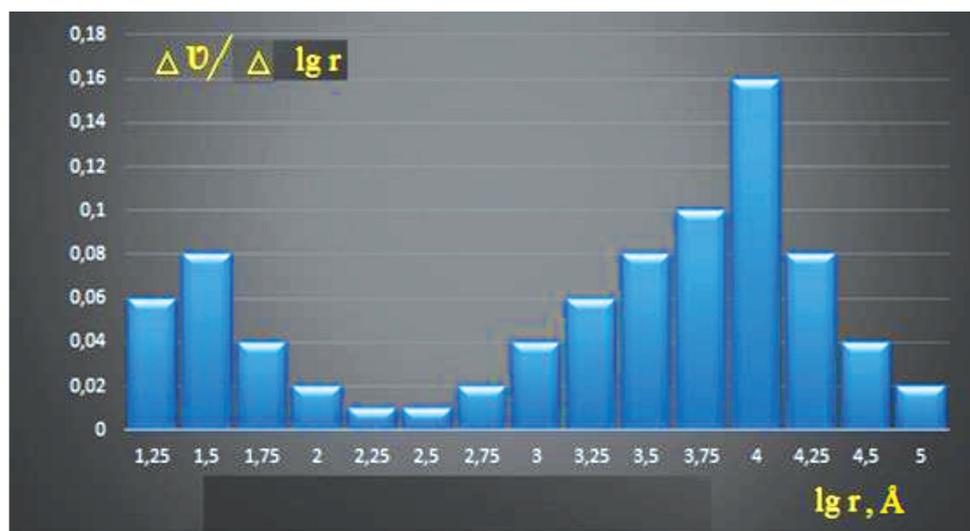


Рис. 1. Пористая характеристика цеолитного адсорбента NaA, полученного методом формовки кристаллического цеолитного порошка (1-2 мкм) со связующим: эффективные объем и радиусы пор созданы за счет матрицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Проведение исследования распределения объемов вторичных пор цеолитных адсорбентов по эквивалентным радиусам показало, что отсутствие вторичных пор 31-2,9 Å, пор крупнее 6900 Å, и преобладание пор 1500-31 Å значительно повышает динамическую активность сформованных с глинистым связующим цеолитных адсорбентов [8].

Важным фактором нормальной работы цеолитного адсорбента является отсутствие каталитической активности, обусловлен-

ной, в частности, наличием переходных металлов в виде включений ионов или их оксидов (Fe, Cu, Mo, Cr и др.), и внекаркасного алюминия, способствующих формированию кислотных центров. Это обстоятельство требует тщательного подбора исходного каолинового сырья либо поисков методов нейтрализации, образующихся окислительных и кислотных центров.

Рассмотрены вопросы влияния пористых свойств матриц, включающих алюмо-



силикаты, Al_2O_3 , SiO_2 , и связанной с этим доступности зерна цеолита реагентам (жидкие углеводороды) в плане адсорбции и каталитической активности [9]. На основании работы можно сделать вывод, что преобладание эффективных радиусов пор 40–100 Å в контакте приводит к снижению каталитической активности, нежелательной для адсорбентов, без снижения адсорбционной емкости по н-гексану.

Определено, что $\gamma-Al_2O_3$, образующаяся при разложении $Al_2(OH)_5NO_3$ (350°) в результате конечных термообработок (550–600 °С), повышает динамическую активность цеолитного адсорбента (объемная скорость 1,6 л/мин см²) [7]. Следует учитывать [10], что хлорирование и фторирование поверхности Al_2O_3 приводит к усилению кислотности, и, соответственно, нежелательной каталитической активности; введение щелочей приводит к обратному эффекту. Одним из важных факторов, отмеченных авторами [10], является тот факт, что для ионов алюминия в тетра-позициях акцепторная способность выше, чем для ионов в окта-позициях, что может влиять на свойства синтезируемого с использованием раствора алюмината натрия цеолита NaA и получения его обменных форм.

1. Получение цеолитных адсорбентов типа А из смеси каолинов Ангренского месторождения

Разработанным способом синтезированы образцы цеолитных адсорбентов на основе термообработанных при различных температурах первичного (концентрат АКФ-78) и фракций менее 63 мкм вторичного каолинов. В таблицах приводятся способы синтеза образцов адсорбентов и полученные статическим методом данные по адсорбции паров воды и тестовых молекул (бензол). При исследовании образцов рентгенофазовым методом было выявлено, что для образцов, полученных таким образом, с увеличением температуры термообработки каолинов до 700-720 °С, особенно вторичного, количественный выход цеолитной фазы NaA повышается; однако симбатно происходит снижение адсорбционной емкости при относи-

тельно низких парциальных содержаниях воды в паровой фазе (табл. 1), и увеличение – при высоких. Можно предположить, что увеличение времени кристаллизации такой реакционной смеси приводит к повышению выделения аморфного SiO_2 и образованию алюмосиликатов натрия с включением других катионов металлов, снижающих адсорбционную емкость в результате окончательных термообработок полученных адсорбентов при 480-500 °С.

Увеличение времени кристаллизации образцов на каолинах приводит к выравниванию адсорбционной емкости по парам воды при различных относительных содержаниях воды в паровой фазе.

Корректировка реакционной смеси для устранения влияния повышенных количеств выделяющегося кремнезема принята методом введения в состав массы предварительно термообработанного, тонкомолотого отработанного алюмооксидного адсорбента – отхода Бухарского НПЗ. Показано (табл. 1), что при времени кристаллизации 5 часов увеличивается адсорбционная емкость при адсорбции паров воды ($\varphi_{отн.}$ 100 %) и снижается емкость при адсорбции бензола для образцов, содержащих 4 % мас. отработанного АхТрап. Для образцов, содержащих 10 % мас. отработанного АхТрап, емкость при адсорбции бензола возрастает во всем интервале вплоть до снижения адсорбции по парам воды до минимальной. Все образцы, синтезированные с использованием регенерированного молотого АхТрап, имеют пониженную емкость по парам воды при $\varphi_{отн.}$ 30–35 %, снижающуюся при увеличении времени кристаллизации. Следует заметить, что для свежего и регенерированного отработанного алюмооксидных адсорбентов АхТрап характерна высокая емкость по бензолу, определенная нами ранее в статических условиях.

Все образцы, при синтезе которых в состав экструдатов введен вторичный метакаолин, имеют механическую прочность выше 17 кг/гранулу, что превышает среднюю прочность образцов, полученных только на концентрате АКФ-78.



Таблица 1

Адсорбционные характеристики образцов адсорбентов
(статические условия, температура 24 °С)

Образец и способ получения	Величина адсорбции, г / 100 г адсорбента, по парам:			
	Вода, φ ≈ 40 %	Вода, φ ≈ 100 %	Бензол (насыщенный пар)	
			Суммарная	10 мин выдержи
1. Исходная реакционная смесь – АКФ-78: вторичный серый каолин (560 °С) 1:1 Длительность кристаллизации: 4 часа	15,5	24,4	8,9	2,2
5 часов	23,8	28,5	16,7	9,5
6 часов	25,0	25,0	-	6,7
2. Исходная реакционная смесь – АКФ-78: вторичный серый каолин (700 °С) 1:1. Время кристаллизации: 4 часа	16,3	20,4		
5 часов	22,9	29,0		
6 часов	19,0	25,9		
2.1. Тот же образец, кристаллизованный 6 часов, дополнительно обработанный в микроволновой печи после хранения	18,2-20,5	-	17,3	6,5
3. Серия IV. Смесь – АКФ-78: вторичный серый каолин (560 °С) 1:1, молотый отработанный АхТгар – 4 % мас. Длительность кристаллизации: 3 часа	15,6	24,6	11,5	3,3
4 часа	9,0	27,1	6,1	2,0*
5 часов	8,4	14,6	8,0	0
6 часов	8,3	18,2	8,7	2,2*
9 часов	7,6	9,5	19,7	11,5
4. Серия V. Смесь – АКФ-78: вторичный серый каолин (700 °С) 1:1, молотый отработанный АхТгар 10 % мас. Длительность кристаллизации: 3 часа	12,7	16,7	10,2	2,0*
5 часов	13,9	23,4	14,9	6,4
6 часов	13,6	17,3	13,5	7,7
9 часов	10,5	13,2	20,7	0

*Данные на уровне чувствительности метода.

Образцы с введенной в состав реакционной смеси фракции регенерированного отработанного Al_2O_3 -адсорбента не повышает адсорбционных свойств образцов по парам воды, увеличивая емкость по бензолу с увеличением длительности кристаллизации. Образцы цеолитного адсорбента NaA (образец 1, табл. 1), особенно калий-обменная форма, показывают хорошую динамическую активность (более 78 мг/см³), определенную на смонтированной в лаборатории установке испытаний динамической активности, что вполне сопоставимо с импортными аналогами.

II. Получение цеолитных адсорбентов типа А из смеси каолинов Ангренского месторождения при введении в состав реакционной смеси раствора алюмината натрия

Приготовление алюмината натрия производилось растворением термообработанного при 400 °С и размолотого отработанного алюмооксидного адсорбента АхТгар в 50 % водном растворе NaOH при нагревании до получения прозрачного раствора, в интервале концентраций, образующих стабильный при комнатной температуре раствор $NaAlO_2$. Избыток щелочи приводит к выделению $Al(OH)_3$, не-



достаток – к выделению Al_2O_3 : в этих соединениях ион алюминия имеет октаэдрическую координацию; в составе $NaAlO_2$ (алюминат натрия) алюминий координирован тетраэдрически. Как видно из дан-

ных таблицы 2, полученные при варьировании состава реакционной смеси и условий приготовления формовочной массы образцы адсорбентов имеют различные адсорбционные характеристики по парам воды.

Таблица 2

**Адсорбционные характеристики образцов адсорбентов
(статические условия, температура 24 °С)**

Образец и способ получения	Величина адсорбции, г/100 г адсорбента, по парам:			
	Вода, φ ≈ 40 %	Вода, φ ≈ 100 %	Бензол (насыщенный пар)	
			Суммарная	10 минут выдержки
1. Серия VI. Смесь – АКФ-78: вторичный серый каолин (720 °С) 1:1, растворенный в NaOH отработанный АхТгар – 10 % мас. Время кристаллизации:				
3 часа	0	8,3	4,0	0
4 часа	14,9	18,9	12,8	10,0
5 часов	34,3	35,8	15,0	3,0
6 часов	31,7	34,9	34,5	6,9
9 часов	20,3-24,6*	20,3-24,6*	11,6	0
2. Серия XV. Смесь – АКФ-78: вторичный серый каолин (640 °С) 1:1, растворенный в NaOH отработанный АхТгар – 3 % мас., 50 % раствор NaOH. Длительность кристаллизации:				
4 часа	18,0	24,5	9,4	5,7
5 часов	19,3	24,4	9,8	9,8
6 часов	31,2	35,9	20,5	12,8
9 часов	21,1	21,7	6,5	4,3
3. Серия XVII. Смесь: АКФ-78, вторичный серый каолин (640 °С) 1:1, растворенный в NaOH отработанный АхТгар – 6 % мас., 50 % р-р NaOH. Время кристаллизации:				
4 часа	16,2-34,9*	-	2,2	17,8
5 часов	16,4-14,6*	-	8,3	2,0**
6 часов	19,2-18,8*	-	13,7	1,9**
9 часов	19,3-24,4*	-	4,2	2,0**
4. Серия XVIII. Смесь – АКФ-78: вторичный серый каолин (640 °С) 1:1, растворенный в NaOH отработанный Al_2O_3 – 6 % мас., 50 % раствор NaOH. Отработанный молотый СаА – 28 % мас. Длительность кристаллизации:				
4 часа	26,1	30,4	17,0	8,5
5 часов	24,7	26,7	8,7	2,1**
6 часов	27,7	38,3	18,6	-
9 часов	25,0	29,2	7,8	1,9**



5. Серия XXI. Состав – АКФ-78: вторичный серый каолин (720 °С) 1:1, 50 % раствор NaOH, NH ₄ OH; отработанный Al ₂ O ₃ -адсорбент, растворенный в NaOH – 6 % мас. Время кристаллизации:				
4 часа	9,2-13,6	11,6	11,3	2,2
5 часов	16,0-12,8	16,6	12,8	2,1
6 часов	9,0-14,0	11,0	6,0	20
9 часов	9,0-6,0	11,2	4,0	4,0

*Адсорбционная емкость образцов после повторного цикла адсорбции – термодесорбции.

**Данные на уровне чувствительности метода воды и бензола. Оптимум времени кристаллизации для достижения максимальной адсорбционной емкости по парам воды при $\phi_{\text{отн}}$ 35-40 % и одновременно минимальной по бензолу приходится на 8–10 часов.

Введение в реакционную смесь водного раствора NH₄OH при приготовлении формочной массы (образец 5, табл. 2) приводит к резкому снижению адсорбционной емкости.

Из всех исследованных рентгенофазовым методом анализа образцов, приведенных в таблице 2, хорошо выраженным набором дифракционных максимумов, характерных для цеолита А, включая 100 % линию 12,3 Å, обладает образец 4 (табл. 2).

Как показывают результаты, проблема формирования вторичной пористости, влияющей на эксплуатационные характеристики адсорбентов, для цеолитных адсорбентов, получаемых методом перекристаллизации каолинита в гранулах, без связующего, достаточно сложна. Использование в качестве нецеолитного компонента цеолитного адсорбента – матрицы, формируемой в составе кристаллизуемых гранул – оксида алюми-

ния, полученного за счет переработки и использования производственного отхода – отработанного адсорбента, позволит заменить дорогостоящий гидроксид алюминия.

Выводы

Впервые предлагается возможность получения цеолитсодержащих адсорбентов, синтезируемых на базе местного сырья и отходов промышленности, обладающих специфическими свойствами в процессах, связанных с адсорбцией, а также циклами адсорбции – десорбции как паров воды при применении в качестве осушителя, так и ряда органических веществ. Так, ряд полученных образцов обладает повышенной адсорбционной емкостью как по парам воды, так и по парам бензола (32-35 г/100 г адсорбента). Ряд образцов, имея хорошую емкость при адсорбции паров воды, практически не адсорбирует бензол.

REFERENCES

1. Klimov A.A., Ahmatov A.F. Issledovanie adsorbcionnoj osushki benzola na ceolite NaA. Bashkirskij himicheskij zhurnal. [Study of the adsorption drying of benzene on zeolite Na]. Bashkir Chemical Journal, 2006, vol. 13, no. 4, 62 p.
2. Pat. 2328342 (RF) MKI S01V 39/18 (2006). Sposob poluchenija granulirovannogo ceolita tipa A vysokoj fazovoj chistoty. H.H. Rahimov, M.L. Pavlov, B.I. Kutepov, R.A. Mahamathanov



i dr. [A method of obtaining granular zeolite type A of high phase purity]. H.H. Ragimov, M. Pavlov, B. Kutepov, R.A. Makhamatkhanov and others.

3. Pat. 2283281 RU S01V 39/18 (2006). Sposob poluchenija granulirovannogo ceolita A vysokoj fazovoj chastoty. M.H. Ishmijarov i dr. [A method of obtaining granular zeolite A of high phase frequency]. M.Kh. Ishmijarov and others.

4. Pat. 2317945 RU, S 1 V 39/14. Sposob poluchenija granulirovannogo ceolita tipa A. V.Ju. Prokof'ev s soavt. Opubl. [The method of obtaining granular zeolite type A]. V.Yu. Prokof'ev et al. Publ. 22.07.2008, bjul., no. 6.

5. Pat. 2395451 RU, S 01 V 39/18. Sposob poluchenija ceolita tipa A v kachestve adsorbenta. A.A. Lamberov s soavt. Opubl. [A method of obtaining type A zeolite as an adsorbent]. A.A. Lamberov et al. Publ. 27.07.2010.

6. Junusov M.P., Sultanov A.R., Gulomov Sh.T., Nasullaev H.A., Gashenko G.A. Razrabotka tehnologii proizvodstva importozameshchajushhih adsorbentov na osnove mestnogo syr'ja. Ilm-fan va innovacion rivozhlanish. Zh. [Development of a technology for the production of import-substituting adsorbents based on local raw materials]. Science and innovative development, 2019, no 4, pp. 52-59.

7. Ione K.G. s soavt. Primenenie osnovnyh solej aljuminija dlja granuljarii ceolitov i issledovanie svojstv granulirovannyh obrazcov. V sb.: Ceolity, ih sintez, svojstva i primenenie. Materialy II Vsesojuznogo soveshhanija po ceolitam. Izd-vo «Nauka», Moskva – Leningrad. [Application of basic aluminum salts for granulation of zeolites and study of the properties of granular samples. In collection: Objectives, their synthesis, properties and application. Materials of the II All-Union Meeting on Zeolites]. Publishing house «Science», Moscow - Leningrad, 1965, pp. 222-228.

8. Belocerkovskij G.M. s soavt. Vlijanie tipa svjazujushhego i nekotoryh uslovij prigotovlenija formuemih mass na svojstva granulirovannyh ceolitov. V sb.: Ceolity, ih sintez, svojstva i primenenie. Materialy II Vsesojuznogo soveshhanija po ceolitam. Izd-vo «Nauka», Moskva – Leningrad. [Influence of the type of bound and some conditions of preparation of the formed masses on the properties of granular zeolites. In collection: Objectives, their synthesis, properties and application. Materials of the II All-Union Meeting on Zeolites]. Publishing house «Science», Moscow - Leningrad, 1965, pp. 213-217.

9. Barsukov O.V., Rosolovskaja E.N. Vlijanie poristoj struktury ceolitsoderzhashhih katalizatorov na ih aktivnost' i selektivnost'. Zh. Kinetika i kataliz. [Influence of the porous structure of zeolite-containing catalysts on their activity and selectivity]. J. Kinetics and catalysis, vol. XXV, vyp. 6, 1984, pp. 1392-1398.

10. Gohberg P.Ja. s soavt. Vlijanie modifikatorov i adsorbirovannyh molekul na l'juisovskuju kislotnost' poverhnosti γ -Al₂O₃. Kvantovohimicheskoe issledovanie. Zh. Kinetika i kataliz, t. XXV, vyp. 5, 1981, pp. 1169-1173.

11. Tae-Hyun Bae and oth. Solvothermal deposition and characterization of magnesium hydroxide nanostructures on zeolite crystals. Microporous and Mesoporous Materials. 139, 2011, pp. 120-129.

12. Shakarova D., Ojuva A., Bergström L., Akhtar F. Methylcellulose-Directed Synthesis of Nanocrystalline Zeolite NaA with High CO₂ Uptake. Materials 2014, 7, pp. 5507-5519.

13. Jiang Q.; Rentschler, J.; Sethia, G.; Weinman, S.; Perrone, R.; Liu, K. Synthesis of T-type zeolite nanoparticles for the separation of CO₂ /N₂ and CO₂ /CH₄ by adsorption process. Chem. Eng. J., 2013, 230, pp. 380-388.

14. Jiang J., Feng L., Gu X., Qian Y., Gu Y., Duanmu C. Synthesis of zeolite A from palygorskite via acid activation. Appl. Clay Sci. 2012, 55, pp. 108-113.

15. Ruthven D.M. Diffusion in zeolite molecular sieves. Stud. Surf. Sci. Catal., 2007, 168, pp. 737-785.



16. Wang P., Sun Q. and oth. One-step hidrothermal sisthiesis KA from kaoline. Micro and Nano Letters, 2019, vol. 14, Iss. 13, pp. 1298-1302.
17. Georgiev D., Bogdanov B., Hristov Y., Markoska L. Synthesis of NaA zeolite from natural kaolinite. Oxidaition Communications, 34, 2011, no 4, pp. 812-819.
18. Galeano Y.M., Tarditi A.M. and oth. NaA zeolite membranes on modified porous stainless steel supports: a comparative study of different SiO₂ sources. Brazilian J. of Chemical Engineeering, 2020. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00024-y>
19. Chen X., Yang W. and oth. Synthesis of zeolite NaA membranes with high permeance under microwave radiation on mesoporous-layer-modified macroporous substractes for gas separation. J. Membr. Sci. 255: 201-211 (2005).
20. Sultanov A.R., Gashenko G.A., Gulomov Sh.T., Sajidov U.H., Junusov M.P. Sintez i issledovanie svojstv nikel'obmenennoj formy ceolita A kak indikatora vlazhnosti gazovoj sredy. Uzbekskij himicheskij zhurnal, Tashkent, 2019, no 1, pp. 18-24.

Рецензент: Якубов Й.Ю., старший научный сотрудник, доктор химических наук, Институт общей и неорганической химии АН РУз.