

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ БРОМ-ЦЕОЛИТ NaX

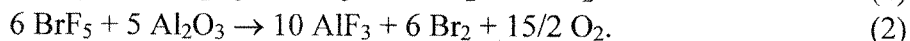
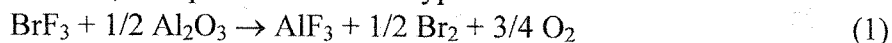
Г.Н. Амелина, В.В., Гордиенко, И. И. Жерин, В.Ф. Усов, А.Ю. Водянкин  
А.А. Жиганова\*, А.И. Рудников\*, Ю.Б. Торгунаков\*

*Томский политехнический университет,  
\*ФГУП «Сибирский химический комбинат»*

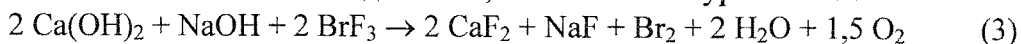
Изучены изотермы сорбции брома на цеолите NaX. Рассчитанная теплота адсорбции указывает на активированный характер данного взаимодействия. Получено уравнение зависимости давления паров брома от температуры в диапазоне от  $-20$  до  $+50$  °С. Исследована кинетика взаимодействия в системе Br<sub>2</sub>-NaX, показавшая, что основной вклад во взаимодействие вносит диффузия адсорбата в порах цеолита.

При разделении продуктов фторирования урансодержащих материалов фторидами брома образуются газовые смеси, дальнейшее извлечение из которых целевых компонентов нецелесообразно. Это вызывает необходимость разработки эффективной системы комплексной очистки таких смесей перед сбросом их в атмосферу. Данному вопросу посвящен ряд работ, показывающих, что наиболее эффективное улавливание UF<sub>6</sub> и фторидов брома происходит на активированном оксиде алюминия и сорбентах, изготовленных из гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов (ХПИ) [1, 2].

Взаимодействие в системах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BrF<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BrF<sub>5</sub> при пониженных температурах протекает преимущественно по механизму физической сорбции, чему способствует весьма развитая поверхность гранул активированного оксида алюминия. При нагревании выше 150 °С фториды брома, как и UF<sub>6</sub>, вступают с оксидом алюминия в химическое взаимодействие, которое описывается уравнениями



Поглощение в системе трифторид брома-ХПИ происходит при комнатной температуре за счет химического взаимодействия, описываемого уравнением:



Как следует из уравнений (1-3), при рассматриваемом механизме взаимодействия фторидов брома с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ХПИ в качестве летучего продукта образуется бром, который не улавливается на исследуемых сорбентах и, являясь сильным окислителем, может взаимодействовать со многими веществами, а с органическими маслами – со взрывом, поэтому необходима дополнительная очистка газовых смесей от образующегося брома. Особенно это актуально в системах защиты вакуумных насосов.

Эта задача может быть решена с использованием в качестве сорбентов цеолитов. Улавливание на них происходит по молекулярно-ситовому механизму и определяется размерами входных окон цеолита и диаметром молекул сорбируемого газа. Учитывая, что размеры молекулы брома по Полингу [3]: длина 6,2 и ширина 3,9 Å, в данной работе проведены исследования взаимодействия брома с цеолитами типа X, имеющими диаметр входного окна от 5 до 9 Å. В результате проведенных исследований установлено, что наиболее полно требованиям, предъявляемым к сорбентам, выступающим в качестве рабочих тел сорбционных аппаратов для защиты вакуумных агрегатов, отвечают цеолиты типа NaX.

Исследование сорбции в системе бром-цеолит проводилось на лабораторной установке, состоящей из узла подготовки сорбента, узла изучения термодинамиче-

ских характеристик в системе  $\text{Br}_2$ -цеолит, узла кинетических исследований, узла вакуумирования.

Узел изучения термодинамических характеристик состоял из жидкостного термостата с находящимися в нем никелевыми ампулами с сорбентом. Термостат обеспечивал необходимый температурный режим в ампулах с сорбентом в диапазоне  $-20 \div 10$  °С с погрешностью  $\pm 0,05$  °С; в диапазоне  $10 \div 100$  °С с погрешностью  $\pm 0,02$  °С. Для определения объема поглощенного газа использовалась емкость с калиброванным объемом.

Основной частью узла кинетических исследований являлись термовесы, позволяющие непрерывно контролировать изменение массы образца во времени. Реакционная зона весов была снабжена рубашкой охлаждения, нагревателем и теплоизолирована.

Исследования сорбции брома проводились на цеолитах NaX с размерами входных окон  $7,41 \div 7,52$  Å. Дегидратацию образцов цеолита проводили перед каждой серией экспериментов при температуре  $200 \div 250$  °С под вакуумом.

Для определения физико-химических констант, характеризующих адсорбционное равновесие в системе бром-цеолит NaX, были сняты изотермы адсорбции в диапазоне температур от  $-20$  до  $+50$  °С. Исследование изотерм адсорбции проводилось гравиметрическим методом. Полученные результаты приведены на рис. 1.

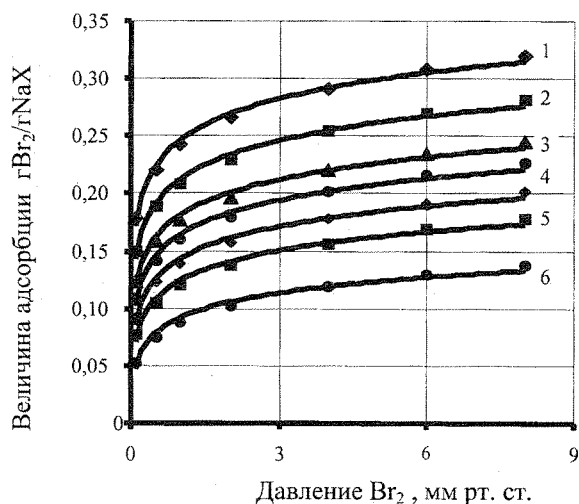


Рис. 1. Изотермы адсорбции брома на гранулах цеолита NaX ( $d=4$  мм.,  $l=4 \div 5$  мм.)  
1 - температура минус 20 °С; 2 - температура минус 10 °С; 3 - температура 0 °С;  
4 - температура 10 °С; 5 - температура 30 °С; 6 - температура 50 °С.

Как видно из рисунка, внешний вид изотерм адсорбции соответствует I типу по классификации Брунауэра [4]. Это позволяет провести обработку полученных экспериментальных данных по уравнению Дубинина-Радушкевича, выведенному в соответствии с теорией объемного заполнения микропор сорбента [5]:

$$W = \frac{a}{\rho^*} = W_0 \cdot \exp \left[ -\frac{B}{\beta^2} \cdot \left( T \ln \frac{P_s}{P} \right)^2 \right], \quad (4)$$

которое при логарифмировании преобразуется в уравнение

$$\lg a = \lg C - D \left[ \lg \left( \frac{P_s}{P} \right) \right]^2. \quad (5)$$

В уравнениях (4) и (5):  $W$  – объем адсорбированной фазы,  $\text{см}^3/\text{г}$ .;  $W_0$  – константа, равная общему объему адсорбционного пространства или объему пор;  $B$  – константа, не зависящая от температуры и характеризующая пористую структуру адсорбента;  $\beta$  – коэффициент аффинности,  $\text{К}^{-2}$ ;  $P_s$  – давление насыщенных паров адсорбата;  $P$  – давление адсорбата над сорбентом при температуре  $T$ ;  $a$  – величина адсорбции,  $\text{г}/\text{г}$ ;  $\rho^*$  – плотность адсорбата при критических параметрах,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Изотермы адсорбции брома на гранулах NaX, обработанные по уравнению (5) представлены на рис. 2 в виде прямых, по тангенсу угла наклона которых определяется константа  $D$ , а по отрезкам на оси  $\lg a$  – константа  $C$ .

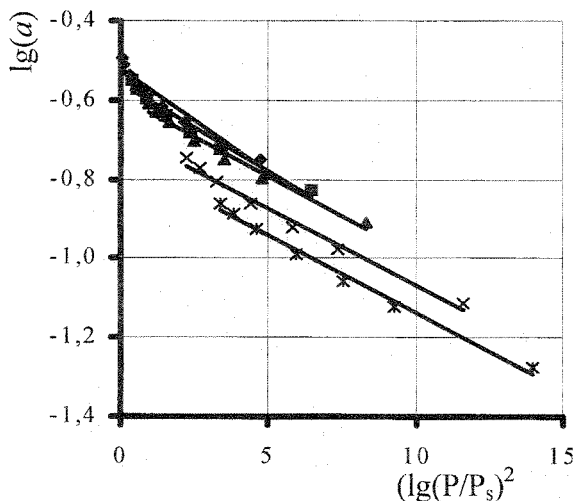


Рис. 2. Изотермы адсорбции брома на цеолите NaX в координатах уравнения (5)

В табл. 1 приведены средние значения коэффициентов уравнения Дубинина–Радушкевича (4), полученные из графической зависимости изотерм адсорбции брома в координатах уравнения (5). Найденные средние значения предельного адсорбционного объема ( $W_0 = 0,295 \text{ см}^3/\text{г}$ ) несколько ниже значения, полученного ртутной порометрией ( $W_0 = 0,312 \text{ см}^3/\text{г}$ ), однако укладывается в ошибку эксперимента. Это подтверждает справедливость применения уравнения Дубинина–Радушкевича для описания изотерм адсорбции брома на цеолите NaX, а также свидетельствует о том, что в процесс поглощения брома основной вклад вносит физическая сорбция.

Таблица 1

**Значения коэффициентов в уравнении (4) для адсорбции брома на цеолите NaX**

Коэффициент	$a_{\infty}$ , $\text{г}/\text{г}$	$W_0$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$B \cdot 10^6$	$\beta$ , $\text{К}^{-2}$
Значение	0,3481	0,295	8,15	1,3

Таким образом, в диапазоне температур от  $-20$  до  $+50$  °C изотермы адсорбции брома на гранулированном цеолите типа NaX могут быть описаны уравнением адсорбции

$$a = 0,3481 \cdot \exp \left[ -4,8225 \cdot 10^{-6} \left( T \ln \frac{P_s}{P} \right)^2 \right]. \quad (6)$$

Полученные экспериментальные изотермы сорбции брома на цеолите NaX позволяют определить изостерические теплоты адсорбции, используя уравнение Клаузиуса–Клапейрона, которое в интегральной форме можно записать в виде

$$\ln P = A - \frac{Q}{RT}, \quad (7)$$

где  $P$  – равновесное давление брома над сорбентом при температуре  $T$ , К, мм рт.ст.;  $Q$  – теплота адсорбции, кДж/моль;  $R$  – газовая постоянная;  $A$  – константа.

Экспериментальные данные зависимости  $\ln(P)$  от обратной температуры при различных величинах адсорбции представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, изостеры представлены прямыми линиями, по тангенсу угла наклона которых были определены дифференциальные теплоты адсорбции для различных степеней заполнения сорбента  $\theta$ . Результаты расчетов представлены в табл.2. Из приведенных рис.3 данных выведено эмпирическое уравнение зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от степени отработки сорбционной емкости ( $\theta = a/a_0$ ):

$$Q_{\text{диф}} = 34,224 - 25,912 \ln(a/a_0). \quad (8)$$

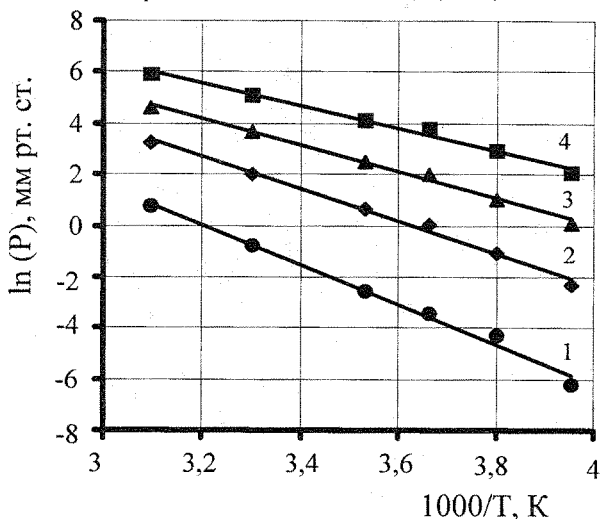


Рис. 3. Изостеры адсорбции брома на сорбенте NaX  
1 –  $\theta = 0,92$ ; 2 –  $\theta = 0,7$ ; 3 –  $\theta = 0,5$ ; 4 –  $\theta = 0,3$

Таблица 2

**Дифференциальные теплоты адсорбции брома на цеолите NaX, кДж/моль**

Степень заполнения $\theta$	0,3	0,51	0,7	0,92
Теплота адсорбции $Q_{\text{диф}}$ , кДж/моль	64,958	52,647	43,307	36,160

Полученные значения показывают, что дифференциальная теплота адсорбции превышает нормальную теплоту испарения брома (30 кДж/моль). Это указывает на активированный характер физической адсорбции брома, присущий цеолитам для случая, когда кинетический диаметр молекулы адсорбата близок к диаметру входного окна цеолита [3].

Совместное решение уравнений (7) и (8), дает зависимость равновесного давления брома от температуры и степени отработки сорбционной емкости цеолита NaX

$$\ln P(\text{ммрт.ст.}) = 27,657 - 9,527 \cdot \theta - \frac{3116,67 \lg \theta}{T} - \frac{4116,43}{T}. \quad (9)$$

Известно, что на кинетические параметры адсорбции на цеолитах влияют такие факторы, как:

- подвод вещества к внешней поверхности цеолита;
- диффузия молекул через окна на внешней поверхности цеолита;

- миграция молекул внутри кристалла цеолита.

В настоящей работе кинетика адсорбции изучалась в циркулирующем газовом потоке, поэтому можно принять, что внешняя поверхность цеолита находилась в равновесии с окружающим ее газом. Это допущение позволяет для оценки кинетических параметров адсорбции рассматривать только две другие стадии процесса.

Диффузия молекул через внешние окна цеолита зависит как от энергетических факторов, определяющих направление процесса и характеризующихся изотермой адсорбции, так и от стерических факторов, которые определяют вероятность того, что молекула окажется около окна и именно в таком положении, что она сможет проникнуть в полость цеолита. Определить, что в данном случае лимитирует процесс, весьма затруднительно и, как правило, производят суммарную оценку, характеризующую эффективным коэффициентом диффузии, который, в свою очередь, характеризует не только диффузию адсорбата, но и пористую структуру адсорбента.

Для определения кинетических параметров адсорбции брома на цеолите NaX была проведена серия экспериментов при парциальном давлении брома 5 мм рт.ст. и температурах 0, 30 и 50 °С. Значение удельной поверхности исследуемых дегидратированных образцов цеолитов было определено методом БЭТ по адсорбции азота и составило величину, равную  $120 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Результаты проведенных исследований кинетики адсорбции представлены в виде графической зависимости усредненных значений степени отработки адсорбционной емкости  $\theta$  от времени (рис. 4). Из рисунка видно, что с увеличением температуры увеличивается скорость отработки адсорбционной емкости, что указывает на активированный характер адсорбции брома на цеолите NaX. Это позволяет для обработки экспериментальных данных использовать уравнение [3], выведенное для случая, когда скорость адсорбции определяется диффузией молекул адсорбата во внутрикристаллических каналах:

$$\frac{a_{\text{тек}} - a_0}{a_{\text{равн}} - a_0} = \frac{2A}{V} \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{эфф}} \cdot \tau}{\pi}} \quad (10)$$

Здесь:  $a_{\text{тек}}$  – величина адсорбции за время  $\tau$ , г/г;  $a_0$  – величина адсорбции при  $\tau=0$ , г/г;  $a_{\text{равн}}$  – величина равновесной адсорбции при данной температуре, г/г;  $A$  – удельная поверхность сорбента,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  $V$  – объем пор сорбента,  $\text{м}^3/\text{г}$ ;  $D_{\text{эфф}}$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $\tau$  – время отработки адсорбционной емкости, с.

Уравнение (10) справедливо для тех участков изотерм адсорбции, на которых выполняется закон Генри. На рис. 5 приведена зависимость величины отработки адсорбционной емкости от  $\sqrt{\tau}$ .

Как видно из приведенного рисунка, экспериментальные данные удовлетворительно линеаризуются в координатах уравнения (10) до  $\theta = 0,7$ . Это позволяет рассчитать среднее значение коэффициента диффузии  $D_{\text{эфф}}$ , как тангенс угла наклона прямых, представленных на рис. 5. Полученные результаты приведены в табл. 3.

По аналогии с представлениями Аррениуса, развитыми для химических взаимодействий, зависимость коэффициента активированной диффузии от температуры может быть описана [4] уравнением

$$D_{\text{эфф}} = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT), \quad (11)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_D$  – кажущаяся энергия диффузионного процесса;  $T$  – температура.

Для определения коэффициентов уравнения (11) была использована графическая зависимость логарифма коэффициента диффузии брома в цеолите от обратной температуры.

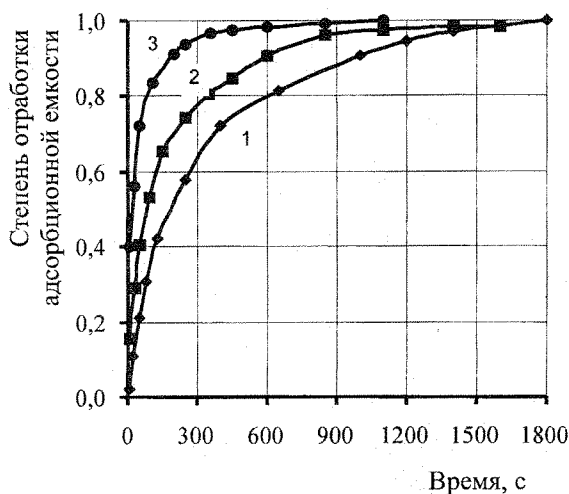


Рис. 4. Степень отработки адсорбционной емкости гранул цеолита NaX ( $d=4$  мм.,  $l=4\div 5$  мм) при давлении брома 5 мм рт.ст. и температурах  
1 – 0 °С; 2 – 30 °С; 3 – 50 °С

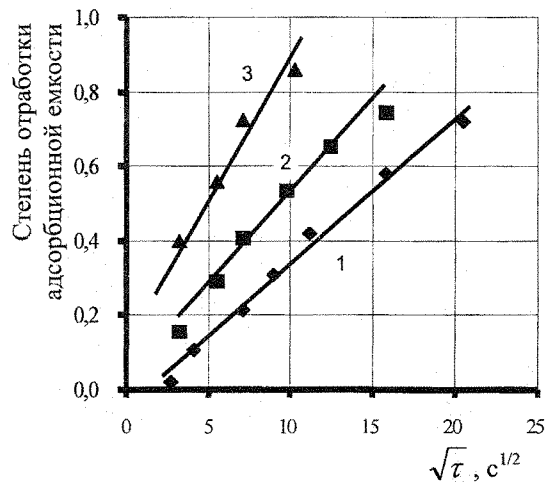


Рис. 5. Зависимость величины степени отработки адсорбционной емкости от  $\sqrt{\tau}$  при температурах  
1 – 0 °С; 2 – 30 °С; 3 – 50 °С

Таблица 3

**Значения коэффициентов диффузии в зависимости от температуры адсорбции при значениях  $\theta$ , изменяющихся от 0 до 0,7**

Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$	Температура адсорбции, °С		
	0±2	30±2	50±2
$D_{\text{эфф}} \cdot 10^{16}$	0,597	1,23	4,11

Рассчитанное значение кажущейся энергии диффузионного процесса сорбции брома на цеолите NaX составило 56,9 кДж/моль (13,6 ккал/моль). Эта величина хорошо согласуется с данными по адсорбции двухатомных газов на цеолитах, размеры входных окон которых близки к кинетическому диаметру молекулы адсорбата [3]. По результатам обработки экспериментальных данных можно записать следующее уравнение для расчета кинетики адсорбции брома в температурном диапазоне 0÷50 °С и парциальном давлении брома до 5 мм рт.ст.

$$\theta = 4,5852 \cdot 10^6 \cdot \sqrt{D_{\text{эфф}} \cdot \tau}, \quad (12)$$

где  $D_{\text{эфф}} = 7,56113 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-3240/T), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (13)$

Проведенные исследования кинетики адсорбции брома на цеолите NaX свидетельствуют о высоких скоростях изученных процессов и подтверждают предположение об активированном характере данного взаимодействия. Поскольку лимитирующей стадией адсорбции брома является диффузия в порах цеолита, можно сделать вывод о независимости скорости адсорбции от гидродинамической обстановки в газовой фазе.

**Литература**

1. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975. 238 с.
2. Способ удаления пентафторида брома / Патент США № 3 469 936.
3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. 782 с.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. 512 с.

5. Радущевич Л.В. К вопросу о теории уравнения изотермы сорбции паров на пористых сорбентах так называемого первого структурного типа. // Сб. докл." Цеолиты, их синтез, свойства и применение": Материалы II Всес. совещ. по цеолитам. – М.-Л.: 1965. С. 25-30.

## INTERACTIONS IN BROMINE - ZEOLITE NaX SYSTEM

G.N. Amelina, V.V. Gordienko, I.I. Zherin, V.F. Usov,  
A.Yu. Vodyankin, A.A. Zhiganova\*, A.I. Rudnikov\*, Yu.B. Torgunakov\*

*Tomsk Polytechnic University,  
\*FUSE "Siberian Group of Chemical Enterprises"*

The isotherms of bromine sorption on zeolite NaX are studied. The calculated heat of adsorption points to activated character of this interaction. The equation of relationship between bromine vapor pressure and temperature from  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $+50^{\circ}\text{C}$  is derived. The kinetics of interaction in the system  $\text{Br}_2 - \text{NaX}$  is studied revealing that diffusion adsorption in zeolite pores contributes primarily to the interaction.

УДК 546. 79:66.092.402

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ГАЛОГЕНОВ

Н.П. Курин, П.В. Лапин\*, А.П. Баландин\*, П.Н. Востриков\*, П.П. Тушин,  
В.Ф. Усов, И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Ю. Водянкин, В.В. Лазарчук\*,  
А.Н. Савицкий\*, Б.Н. Трофимов\*

*Томский политехнический университет,  
\*ФГУП «Сибирский химический комбинат»*

В работе представлены экспериментальные данные по синтезу галогенфторидов из элементарных фтора, хлора, брома и йода. На основании термодинамических и кинетических исследований синтеза галогенфторидов определены технологические параметры для проектирования промышленных аппаратов. Изучена кинетика фторирования таблетированных  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{UO}_2$  газообразным трифторидом хлора и растворами  $\text{ClF}_3 - \text{HF}$  и  $\text{BrF}_3 - \text{HF}$ . Показано, что фторирование ядерного топлива галогенфторидами протекает при значительно меньших температурах, чем при использовании элементарного фтора. Представлена термодинамика фазовых равновесий в двойных и тройных системах, содержащих  $\text{UF}_6$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{ClF}_3$  и  $\text{HF}$ .

Фториды галогенов характеризуются комплексом специфических свойств: обладают высокой химической и окислительной способностью, являются сильными фторирующими и галогенирующими реагентами, неводными ионизирующими растворителями и комплексообразователями. Все перечисленные свойства различны для каждого интергалоида, что позволяет сделать выбор реагента или составить их смесь с заданными свойствами. В соответствии со своими физическими свойствами фториды галогенов могут использоваться в конденсированном или в газообразном состояниях как при повышенных, так и при пониженных давлениях и температурах.

В данной статье приведены обобщающие результаты изучения процессов синтеза  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{JF}_5$ ,  $\text{JF}_7$  из элементов, кинетические исследования фторирования этими галогенфторидами урансодержащих соединений, термодинамические исследования фазовых равновесий систем, образующихся на их основе.