

УДК: 552.3.08 : 543.544

Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИ, М. С. МЕРАБИШВИЛИ, Ц. Г. ДОЛЕНДЖИШВИЛИ,  
К. К. ХАЧАТУРЯНВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ  
НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КЛИНОПТИЛОЛИТА

Проведенными ранее нами [1, 3] исследованиями по активации клиноптилолитовых пород месторождения Хекордзула (КлХ) было установлено, что солянокислотная обработка гранул этих цеолитов 1н раствором при комнатной температуре и продолжительности 1 час дает хорошие результаты в случае их использования в качестве адсорбентов для разделения смеси низкокипящих газов. Кроме этого, в работе [2] исследована возможность использования вторичной пористой структуры природных цеолитов, в частности, клиноптилолитов Венприи в природном («Клиносорб») и модифицированном виде (водородная форма клиноптилолита—«Клиносорб-А15») на примере разделения смесей n-парафиновых углеводородов.

В данном сообщении приводятся результаты хроматографического исследования природных и модифицированных форм клиноптилолитовых пород Ноемберянского месторождения Армянской ССР. Объектами исследования служили следующие образцы: КлН-1, КлН-2, КлН-ЦБ и их модифицированные формы. Для сравнения была использована белая разновидность клиноптилолита из Хекордзулы—КлХ-Б.

Для получения водородных форм цеолитов исходные образцы клиноптилолита зернением 0,25—0,40 мм обрабатывали 1н HCl при комнатной температуре. Химический состав исследованных нами образцов, а также содержание клиноптилолита в породах приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в клиноптилолитовых породах наблюдается следующая последовательность уменьшения содержания основного минерала—клиноптилолита:

$$\text{КлХ — Б} \gg \text{КлН — 1} > \text{КлН — 2} > \text{КлН — ЦБ.}$$

Эти образцы отличаются также друг от друга и по катионному составу. Так, например, КлХ-Б—это кальций-натриевая форма клиноптилолита, а клиноптилолит месторождения Ноемберян относится к кальций-кальциевой форме цеолита.

Эксперимент проводился на хроматографе «Цвет» с детектором по теплопроводности. Длина колонки 70 см; внутренний диаметр—0,3 см. Температура хроматографического эксперимента менялась в интервале 20—170°C; гранулы клиноптилолита дегидратировали при 300°C в течение 3—4 час.

Разделительная способность природных и модифицированных форм клиноптилолитовых пород была изучена относительно смеси, состоящей

из  $Ar$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , а также смесей  $C_1—C_4$  и  $C_6—C_{10}$  н-парафиновых углеводородов.

Для характеристики изученных образцов на основе полученных хроматографических данных были рассчитаны удельные удерживаемые объемы  $Ar$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и  $CO$ , величины которых приведены в табл. 2. В этой же таблице для сравнения приведены также величины удерживаемых объемов указанных компонентов на клиноптилолите КлХ-Б.

Таблица 1

Химический состав природных и модифицированных  
In HCl клиноптилолитовых пород и содержание в них цеолита

Наименование образцов	Окисные компоненты, вес. %							$SiO_2/Al_2O_3$	Содерж. кл-та по рентг., %
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O$	$K_2O$		
КлХ-Б	66,4	12,7	2,6	2,6	0,98	2,3	1,5	8,9	90,0
КлН-1	66,5	12,6	1,44	2,83	1,11	1,8	1,5	9,0	66,0
НКлН-1	68,9	10,4	1,50	1,92	1,12	0,7	1,5	11,3	
КлН-2	65,4	12,5	1,36	3,67	1,3	0,80	1,2	8,9	62,0
НКлН-2	68,0	10,0	1,30	1,90	1,29	0,56	1,1	11,6	
КлН-ЦБ	67,4	12,03	0,92	3,55	1,06	0,8	2,3	8,5	41,0
НКлН-ЦБ	68,1	11,2	1,15	2,72	1,29	0,66	2,3	10,3	

Таблица 2

Удельные удерживаемые объемы ( $Vg$ , мл/г) компонентов на природных и модифицированных (In HCl) формах клиноптилолита

Образцы	Компоненты				
	$Ar$	$O_2$	$N_2$	$CH_4$	$CO$
КлХ-Б	2,0	3,7	9,1	0,6	39,3
КлН-1	0,1	0,8	0,3	0,1	16,8
НКлН-1	1,8	2,4	4,9	1,5	30,2
КлН-2	0,1	1,0	0,9	0,1	8,6
НКлН-2	0,5	—	1,3	0,3	16,6
КлН-ЦБ	0,2	0,2	0,1	0,1	1,6
НКлН-ЦБ	1,1	1,8	2,4	0,8	15,2

Как видно из табл. 2, клиноптилолитсодержащие породы Ноемберянского месторождения в природном виде характеризуются достаточно низкими значениями удельных удерживаемых объемов всех использованных соединений по сравнению с данными, полученными на КлХ-Б. Так, например, удерживающая способность КлН-2 по  $O_2$  и  $N_2$  и КлН-1 по  $CO$  составляет 30, 10 и 43% соответственно удерживающей способности стандартного образца КлХ-Б.

Обработка клиноптилолитовых пород Ноемберяна In раствором HCl вызывает рост удерживаемых объемов всех этих компонентов.

Однако, увеличение удерживаемых объемов в значительной степени зависит как от критического диаметра молекул этих газов, так и от содержания самого клиноптилолита, от минерального состава этих пород.

Например, на НКлН-1 объемы удерживания более крупных молекул, таких, как  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $CH_4$ , критические диаметры которых равны соответственно 3,0; 3,83 и 4,0 Å, увеличиваются приблизительно в 15—18 раз, в то время, как для  $O_2$  и  $CO$  с меньшими критическими диаметрами ( $d_{O_2} = d_{CO} = 2,8$  Å) это увеличение незначительное (1,8—3 раза); приблизительно такая же картина наблюдается на НКлН-2. Эта закономерность нарушается на НКлН-ЦБ. На этом образце сильно увеличены объемы удерживания всех компонентов независимо от их критического диаметра молекул. Это, с одной стороны, обусловлено тем, что объемы удерживания всех компонентов очень занижены на исходном образце.

На природных образцах КлН-1 и КлН-2 удается провести частичное разделение бинарных смесей  $Ar-O_2$ ,  $CH_4-O_2$  и  $N_2-CO$ . Однако, разделения другой бинарной смеси  $O_2-N_2$  на этих природных образцах нам достичь не удалось.

На образцах, модифицированных кислотой, разделение  $Ar-O_2$  и  $CH_4-O_2$  уже не наблюдается из-за сильного увеличения удерживаемых объемов  $CH_4$  и  $Ar$ , однако заметно улучшается разделение смеси  $N_2-CO$ . Разделение воздуха ( $O_2-N_2$ ) имело место лишь на КлН-1 после его модификации кислотой. Поэтому было изучено влияние концентрации  $HCl$  на степень разделения этой смеси. Установлено, что наиболее хорошее разделение смеси  $O_2-N_2$  достигается после обработки исходного образца 0,25н раствором  $HCl$ . Дальнейшее увеличение концентрации кислоты ухудшает разделение этой смеси. Следует отметить, что по разделительной способности в отношении указанных смесей ноябрьские образцы заметно уступают образцу КлХ-Б. Однако они превосходят КлХ-Б по разделительной способности в отношении  $C_1-C_4$  и  $C_6-C_{10}$  n-парафиновых углеводородов.

Кроме этого, было установлено, что смеси указанных углеводородов более четко разделяются на природных, чем на кислотой модифицированных образцах клиноптилолита, т. е. кислотная модификация не приводит к улучшению разделительной способности этих образцов.

Таким образом, проведенное хроматографическое исследование показало, что клиноптилолитовые породы Ноябрьского месторождения после кислотной модификации проявляют высокую разделительную способность по отношению отдельных бинарных смесей низкокипящих газов и в природном виде могут быть использованы для разделения  $C_1-C_4$  и  $C_6-C_{10}$  n-парафиновых углеводородных газов.

Кавказский институт минерального сырья (КИМС)

Поступила 13. VI. 1983.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Чумбуридзе Т. А. Разделительные свойства цеолитсодержащих пород. В кн. «Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов». «ФАН», Ташкент, 1979.
2. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Коридзе З. И. О некоторых особенностях хроматографических свойств цеолита «Клинсорб». ДАН СССР, 194, № 6, 1970.
3. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Коридзе З. И. Хроматографические свойства клиноптилолитсодержащего туфа, модифицированного кислотной обработкой. Сообщения АН ГССР, 85, № 3, 1977.