

gated. $ZrNiH_2$ was used as an activator of hydrogen. It has been shown that the rate of hydrogenation as well as the conversion of the initial compounds were changing depending on the nature of an inert carrier.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 268.
2. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 507.
3. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 247, № 6, с. 1417.
4. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 510.
5. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 246.
6. *Btshwajit Sen, Albert Vannice.* — J. Catal., 1988, v. 113, № 1, p. 52.
7. Саядян Р. А., Гукасян П. С., Мантасян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 85.
8. Пароникян Д. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 337.
9. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 3, с. 139.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 289—295 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТОВ ШИРАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМЯНСКОЙ ССР

Н. С. БАБАЯН и К. А. КОСТАНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 27 XI 1989

Изучено декатнирование и деалюминирование природных цеолитов Ширакского месторождения при обработке их соляной кислотой при комнатной температуре. Исследованы свойства продуктов активации: химический состав, плотность, объемная масса, пористость, термостабильность, удельная поверхность.

Рис. 5, табл. 3, библиограф. ссылки 7.

Высококремнистые цеолиты наиболее устойчивы к воздействию водных растворов кислот. При обработке растворами кислот их можно перевести в водородную форму, частично или полностью заменив обменные катионы на протон $[H]^+$ или ион гидроксония $[H_3O]^+$. При этом выщелачивается часть алюминия, входящего в алюмо-кремнекислородный каркас цеолитов. Кинетика этого процесса изучена в работах [1—3], где показано, что высококремнистые цеолиты при этом не разрушаются, сохраняют мотив каркаса и могут быть полностью восстановлены при их обработке растворами соответствующих

щелочей и солей. Некоторые исследователи [3] считают, что процесс декатионирования сопоставим с процессом ионного обмена, т. к. в этом случае обмен происходит между протоном и катионом.

Необходимо отметить, что все исследования проведены или на искусственных цеолитах, или на обогащенных разновидностях их природных аналогов. Поскольку выявленные закономерности процесса декатионирования и деалюминирования в общем случае однотипны, то изучение кислотного выщелачивания на необогащенных цеолитовых породах с различным кислотным составом становится самостоятельной задачей. При этом можно добиться резкого увеличения адсорбционных и каталитических свойств, тем самым значительно расширить области их применения.

Такие цеолитовые породы распространены на Ширакском месторождении АрмССР, которое детально изучается последние 5—7 лет. Процесс выщелачивания обменных катионов изучался на пробе участка Лерианцк (Ширакское месторождение).

Согласно литературным данным, в пробе в качестве полезного компонента присутствуют два высококремнистых цеолита—клиноптилолит и морденит, общее содержание которых в породе составляет 60%.

Предварительные исследования показали, что вышеназванные цеолитсодержащие породы при кислотной обработке декатионируются и могут быть использованы в качестве наполнителей в резинотехнических изделиях и пластмассах, а также для улавливания паров окислов азота [4].

Кроме того, указанные породы могут быть использованы в качестве минеральных добавок при кормлении сельскохозяйственных [5] и для разложения хлорорганических отходов при производстве хлоропрена [6].

Таким образом, детальное изучение процесса активации цеолитов Ширакского месторождения весьма актуально для получения новых синтетических продуктов широкого спектра действия.

В табл. 1 приводятся параметры исследования процесса активации.

Таблица 1

П а р а м е т р	
Температура, °С	20
Применяемая кислота	HCl
Концентрация раствора, моль/л	0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0
Время выщелачивания, ч	0,5; 1; 2; 3; 4
Гранулометрический состав, мм	0,07; 0,23; 0,47; 0,94; 1,87; 3,75
Ж : Т пульпы	6 : 1

В качестве первичного контроля хода выщелачивания было принято определение плотности раствора до и после процесса.

После окончания процесса мелкие фракции (0,07—0,47) фильтровались, крупные (0,94—3,75)—декантировались. Полученный осадок промывался кипяченой водой до нейтральной реакции. После сушки изучались рентгенограммы полученных материалов (ДРОН-2), их удельная поверхность, плотность, пористость, термостабильность. Все полученные образцы подвергались химическому анализу. В табл. 2 приводится химический состав исходной породы и образцов, полученных при следующих параметрах:

I — $c = 3$ моль/л, $\tau = 4$ ч, гран. состав — 0,07, $t = 20^\circ$

II — $c = 3$ моль/л, $\tau = 4$ ч, гран. состав — 3,75, $t = 20^\circ$

Таблица 2

с. образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	сумма
исходный	68,03	0,14	11,89	2,66	3,7	0,91	2,06	2,05	9,33	100,5
I	71,20	0,16	10,66	1,15	2,98	1,04	1,01	1,37	11,65	100,6
II	69,01	0,13	11,65	1,49	3,30	1,06	1,97	1,91	9,54	100,0

Согласно данным химического анализа, количество перешедших в раствор обменных катионов при выщелачивании при комнатной температуре прямо пропорционально концентрации раствора кислоты и времени выщелачивания.

Такая закономерность наблюдается при гранулометрическом составе 0,07—0,94 мм и частично при 1,87 мм. Из фракции 3,75 мм даже при высокой концентрации раствора (3 моля) выщелачивание или не происходит, или происходит весьма слабо. Об этом свидетельствуют данные химического анализа и определение плотности раствора после окончания процесса. То же можно сказать и о выщелачивании цеолитовых пород при 20° раствором кислоты концентрации 0,1 и 0,5 моля.

Необходимо отметить, что процессы декатионирования и деалюминирования происходят параллельно. Максимальное выщелачивание обменных катионов составляет, %: Na₂O—49,03, K₂O—33,65, CaO—20,53, Al₂O₃—10,34; отношение SiO₂/Al₂O₃ увеличивается от 5,72 до 6,68. В этих условиях в раствор переходит 56,95% окислов железа. Содержание MgO практически не меняется, а содержание влаги увеличивается на 15,57%.

На рис. 1 приводится зависимость степени декатионирования (%) обменных катионов и Al₂O₃ от гранулометрического состава при выщелачивании природных цеолитовых пород раствором соляной кислоты концентрации 3 моль/л при 20° и времени выщелачивания 4 ч.

На рис. 2 представлены рентгенограммы исходной цеолитовой породы и декатионированного образца ($C=3$ моль/л, $t=20^\circ$, $\tau=4$ ч, фракция 0,07 мм) (штриховкой отмечены отражения клиноптилолита и морденита). Как видно из рисунка, несмотря на значительную потерю обменных катионов и 10% Al₂O₃ из кремнеалюминиевого каркаса, мотив цеолитов сохраняется с образованием их протонной формы.

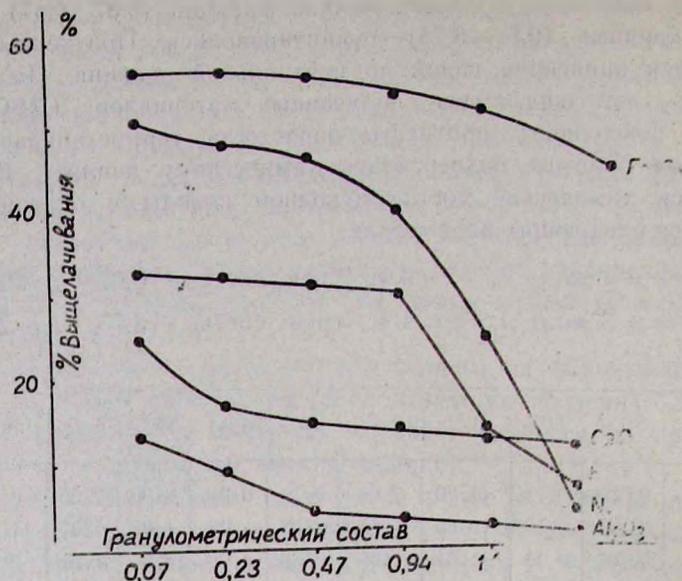


Рис. 1. Зависимость выщелачивания (%) обменных катионов и Al_2O_3 от гранулометрического состава (мм) цеолитовых пород

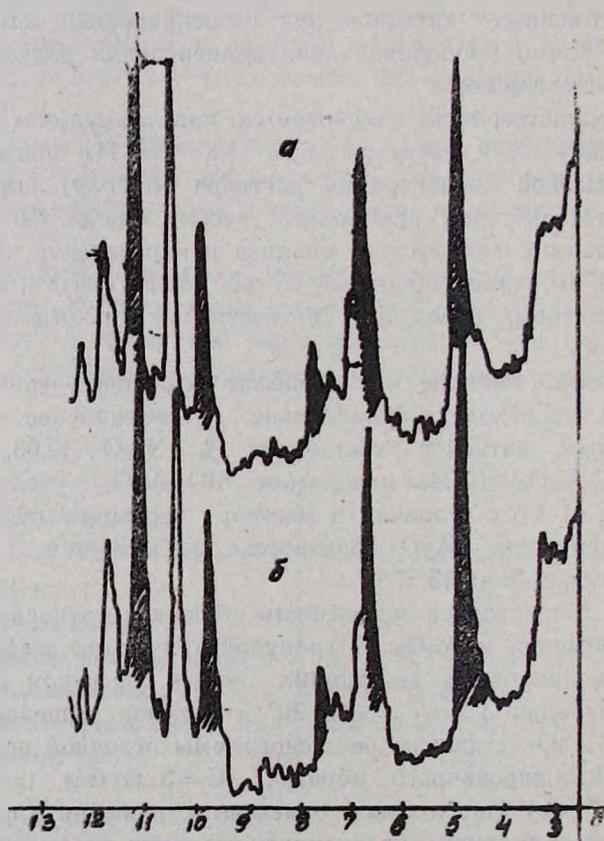


Рис. 2. Рентгенограммы исходной цеолитовой породы и декатионированного образца.

На рис. 3 и в табл. 3 приводятся данные изменения плотности, объемной массы и коэффициента пористости в зависимости от концентрации внешнего раствора (фракция 0,07 мм, $t=20^\circ$, $\tau=4$ ч).

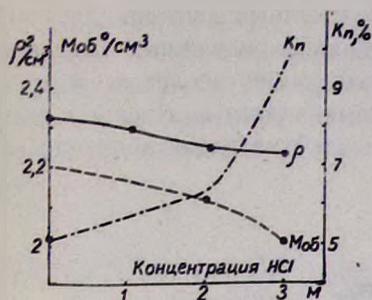


Таблица 3

	ρ , г/см ³	$M_{об}$, г/см ³	K_n , %
исходный	2,315	2,198	5,05
1 моль/л	2,296	2,163	5,79
2 моль/л	2,257	2,116	6,24
3 моль/л	2,233	2,011	9,91

Рис. 3. Изменение плотности (ρ , г/см³), объемной массы $M_{об}$ (г/см³), коэффициента пористости (K_n , %) в зависимости от концентрации HCl моль/л.

Рентгенограммы показали, что до 700° включительно исходная цеолитовая порода и декатионированные образцы не претерпевают никаких изменений (рис. 4 а, б, в, 700°). При 800° , судя по интенсивности соответствующих отражений, как исходная цеолитовая порода, так и активированные образцы частично переходят в другую фазу (полевой шпат), причем если исходная цеолитовая порода изменяется на 25—30% (рис. 4 а, 800°), то активированный раствором соляной кислоты концентрации 3 моль/л образец практически не претерпевает никаких изменений (рис. 4 г, 800°). Образцы, полученные активацией раствором кислоты концентрации 1 и 2 моль/л, занимают промежуточное положение (рис. 4 б, в, 800°).

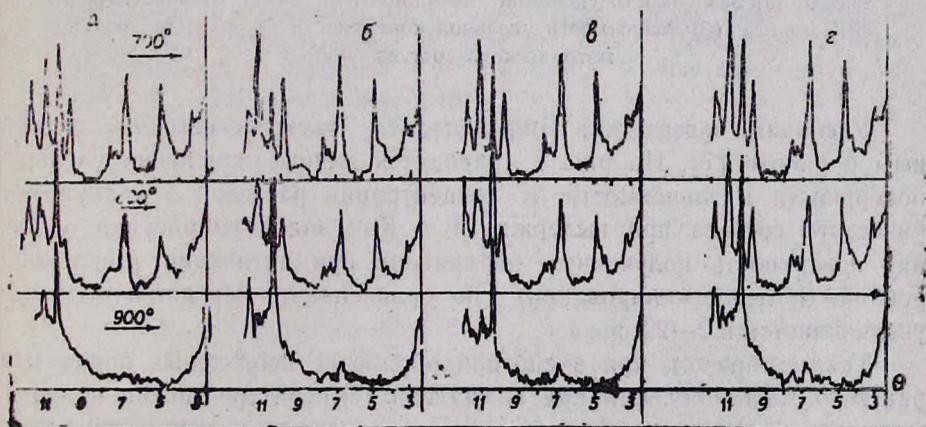


Рис. 4. Рентгенограммы исходной цеолитовой породы и декатионированных образцов при различных температурах.

При обжиге образцов при 900° исходная цеолитовая порода полностью изменяется (рис. 4 а, 900°). В активированных образцах так-

же происходят глубокие необратимые преобразования, однако в какой-то мере сохраняется морденитовый мотив (клиноптилолит полностью разлагается) (рис. 4 б, в, г, 900°).

Таким образом, можно сделать вывод, что при кислотной активации увеличивается термостабильность полученных материалов, что объясняется значительным выходом из каркаса подвижных катионов, которые могут способствовать перекристаллизации цеолитов. Это положение наиболее ценно, т. к. можно рекомендовать полученные нами материалы в качестве адсорбентов и носителей катализаторов при относительно высоких температурах.

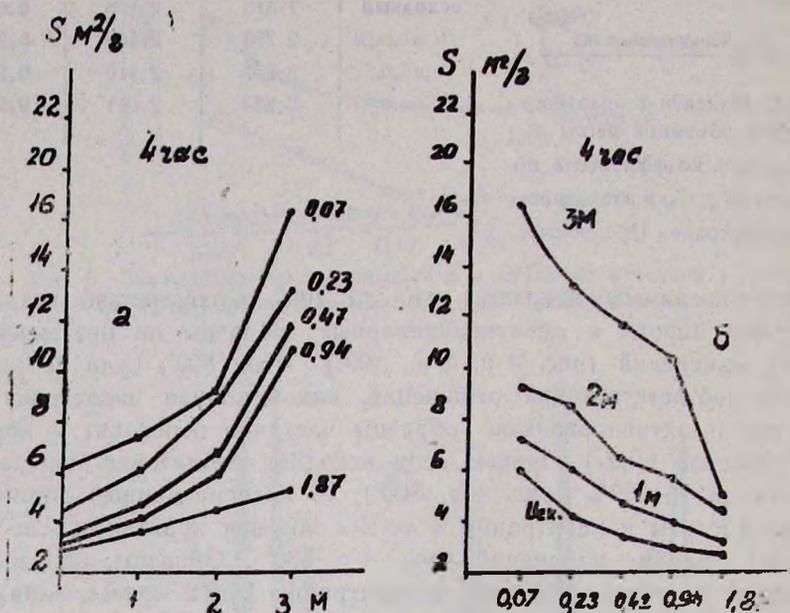


Рис. 5. (а) Зависимость удельной поверхности (S , m^2/g) от концентрации HCl моль/л, (б) Зависимость удельной поверхности (S , m^2/g) от гранулометрического состава (мм).

Удельная поверхность определялась экспресс-методом, описанным в работе [7]. На рис. 5 приводятся данные изменения удельной поверхности в зависимости от концентрации раствора и гранулометрического состава при выдержке 4 ч. Как видно из рисунка, удельная поверхность полученных материалов при активации (декатионировании и деалюминировании) по сравнению с исходным образцом увеличивается в 2—2,5 раза.

Таким образом, при кислотной обработке цеолитовых пород Ширакского месторождения при комнатной температуре можно получить материалы с подвижной удельной поверхностью и термостойкостью, которые можно рекомендовать в качестве адсорбентов и носителей катализаторов при 600—800°.

ՀԽՍՀ ՇԻՐԱԿԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ԹՔՎԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Ս. ԲԱԲԱՅԱՆ Ե Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է Շիրակի հանքավայրի բնական ցեոլիտների կատիոնազրկումը և այլումինազրկումը, դրանք սենյակային ջերմաստիճանում աղաթթվով մշակելիս: Հետազոտվել են վերջանյութերի հատկությունները՝ քիմիական բաղադրությունը, ռենտգեն սպեկտրը, խտությունը, ծավալային զանգվածը, ծակոտկենությունը, ջերմակայունությունը, տեսակարար մակերեսը:

INVESTIGATION OF ACIDIC ACTIVATION OF ZEOLITES FROM
SHIRAK DEPOSITS OF ARM. SSR

N. S. BABAYAN and K. A. KOSTANIAN

The decationation and dealumination of zeolites from Shirak deposits by treatment with muriatic acid at room temperature have been investigated. The properties of the products: chemical composition, X-ray spectra, density, volume weight, porosity, thermostability, specific surface have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Брек Д. — Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976.
2. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф. — Цеолиты—новый тип минерального сырья, М., Недра, 1987.
3. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. — Клиноптилолит. М., ВИЭМС, 1974.
4. Даниелян В. А. — Исследование возможности использования природных цеолитов АрмССР в качестве адсорбентов для улавливания окислов азота и наполнителей каучуков и пластмасс. Ереван, Отчет ЕрПИ, 1985.
5. Захарян Г. П. — Использование природных цеолитов АрмССР в кормлении сельскохозяйственных и в комбикормовой промышленности. Ереван, Отчет ИЖВ, 1985.
6. Авт. свид. 4058504/23-26 (1986), СССР/Матосян В. А., Гаспарян Л. А., Бабаян К. Н., Бабаян С. А., Наджарян А. К., Куколев В. П., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Бюлл. изобр. 1988, № 20.
7. Самойлов В. М. — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.