

նրանց օքսիդացման ընդունակությունը բնութագրող $k_2/\sqrt{k_0}$ հարաբերությունը, ինչպես նաև ռադիկալների ծնման և օքսիդացման արագության ջերմաստիճանային կախվածությունը:

THE REGULARITIES OF OXIDATION OF VEGITABLE OILS

R. L. VARDANIAN, G. V. PARSIAN, R. V. KAZARIAN and S. P. KUDINOVA

The regularities of oxidation of vegetable oils in chlorobenzene solutions have been studied. Tocopherols concentrations in the initial oils as well as the parameters of oxidation process ($k_2/\sqrt{k_0}$) and temperature dependences of the chains, generation rate and the oxidation process in Arrenius coordinates have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Цепалов В. Ф., Шляпинтох В. Я. — ДАН СССР, 1959, т. 124, № 3, с. 883.
2. Денисов Е. Т. — Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971.
3. Варданян Р. Л. — Окисление холестеринновых эфиров: кинетика, механизм, физические свойства. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. д. хим. наук. Черноголовка, 1986.
4. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
5. Кудинова С. П. — Технология получения растворов β -каротина в растительных маслах. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Краснодар, 1986.
6. Инструкция РД 6 09-31-87. Порядок изучения и установления гарантийных сроков хранения химических реактивов и особо чистых химических веществ. М., 1987.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 431—435 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67

АКТИВАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ ШИРАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КИПЕНИЯ КИСЛОТЫ

Н. С. БАБАЯН и К. А. КОСТАНЫАН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 14 II 1990

Исследована кислотная активация (соляная кислота) природных цеолитов Ширакского месторождения при температуре кипения кислоты при различных концентрациях кислоты, временах выщелачивания, гранулометрических составах. Показано, что при кипении кислоты декатионирование и деалюминирование происходят значительно глубже, чем при комнатной температуре. Исследованы физико-химические свойства полученных продуктов.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Процесс активации цеолитов нами изучен в двух режимах: 1) при комнатной температуре без перемешивания, 2) при температуре кипения кислоты перемешиванием пульпы естественными восходящими потоками кипящей кислоты. В предыдущей статье [1] были описаны закономерности выщелачивания различных катионов при комнатной температуре. В данной статье описывается декатионирование и деалюминирование при температуре кипения кислоты. Установлено, что в общем случае закономерности повторяются.

Активация проводилась следующим образом: навеска цеолита помещалась в колбу, заливалась кислотой необходимой концентрации и Ж:Т. Колба с пульпой нагревалась до кипения кислоты, при этой температуре выдерживалось необходимое время. Перемешивание происходило восходящими потоками кипящей пульпы. Для сохранения концентрации неизменной колбы были снабжены обратными холодильниками.

В табл. 1 приводятся параметры исследования процесса активации.

Таблица 1

П а р а м е т р	
Температура	$t_{\text{кип}}$
Применяемая кислота	HCl
Концентрация раствора, моль/л	1,0; 2,0; 3,0;
Время выщелачивания, ч	0,5; 1; 2; 3
Гран. 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 кислотной обработки мелкие фракции (0,07—0,47 мм) фильтровались, крупные (0,94—3,75 мм) декантировались, затем осадок промывался кипяченой водой до нейтральной реакции. После сушки изучались рентгенограммы полученных материалов (ДРОН-С), их удельная поверхность, термостабильность. Все полученные образцы подвергались химическому анализу.

Таблица 2

Образец	Гран. сост., мм	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	Σ
Исходн.		70,10	0,26	13,20	2,40	4,30	0,60	2,07	2,30	4,96	100,10
I	0,07	75,90	0,26	7,89	1,01	3,14	0,23	0,43	0,80	10,0	99,70
II	0,23	74,62	0,25	9,42	1,07	3,26	0,12	0,66	0,85	9,40	99,93
III	0,47	74,13	0,26	10,06	1,11	3,41	0,57	0,67	1,29	8,47	99,97
IV	0,94	73,81	0,25	10,90	1,12	3,52	0,58	0,96	1,40	7,17	99,70
V	1,87	73,56	0,25	11,33	1,15	4,05	0,59	1,19	1,58	5,60	100,20
VI	3,75	73,39	0,26	11,60	1,17	4,05	0,59	1,67	1,72	6,27	99,75

В табл. 2 приводятся химические составы исходной породы и образцов различных гранулометрических составов, полученных активацией соляной кислотой концентрации 3 моль/л в течение 3 ч при температуре кипения раствора.

Выделение в раствор подвижных катионов и Al из каркаса при активации зависит как от концентрации раствора, так и времени выщелачивания [2, 3]. Причем существует определенная закономерность при выщелачивании фракций 0,07 и 0,23 мм и более крупных, однако и для крупных фракций с увеличением концентрации раствора и времени выщелачивания переход катионов в раствор увеличивается.

Если при активации при комнатной температуре [1] наблюдалось интенсивное выщелачивание иона Ca^{2+} и стабильность иона Mg^{2+} , то при нагревании пульпы существует обратная закономерность: катионы Mg^{2+} выщелачиваются интенсивно, а Ca^{2+} — относительно слабо. При нагревании пульпы интенсивно выщелачиваются ионы Fe^{3+} , причем их выщелачивание идет достаточно глубоко даже при малых концентрациях кислоты и временах выщелачивания.

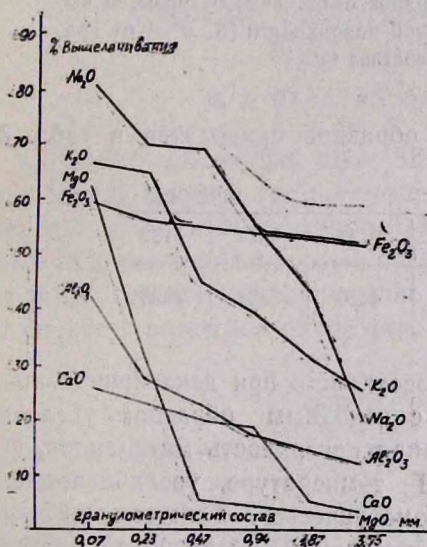


Рис. 1. Зависимость выщелачивания (%) обменных катионов и Al от гранулометрического состава (мм) цеолитовых пород.

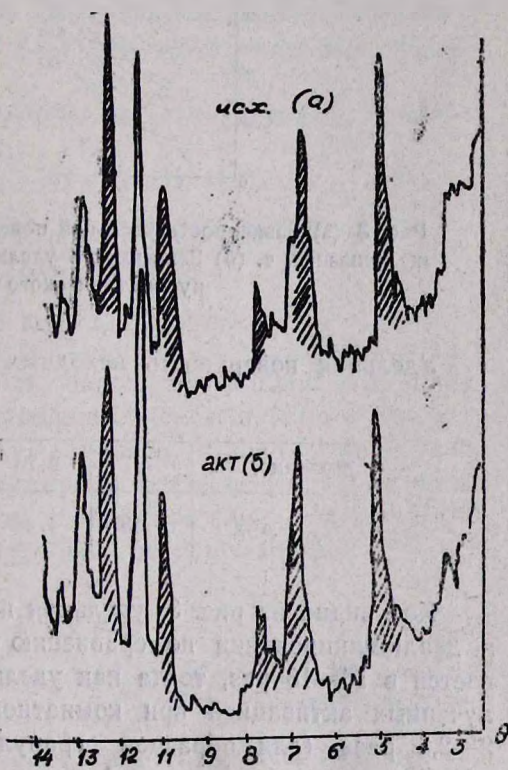


Рис. 2. Гентенограммы исходной цеолитовой породы (а) и декатионированного образца (б).

Максимальное выщелачивание обменных катионов составляет, %: Na_2O —79,23; K_2O —65,22; CaO —26,98; Al_2O_3 —40,23; Fe_2O_3 —57,92.

На рис. 1 приводится зависимость степени декатионирования (%) обменных катионов и Al_2O_3 от гранулометрического состава при выщелачивании природных цеолитовых пород раствором соляной кислоты концентрации 3 моль/л, при температуре кипения кислоты и времени выщелачивания 3 ч.

На рис. 2 представлены рентгенограммы исходной цеолитовой породы и активированного образца ($c=3$ моль/л. $t_{\text{кип.}}$, $\tau=3$ ч) (штриховкой отмечены отражения клиноптилолита и морденита). Из рисунка видно, что несмотря на значительное декатионирование и деалюминирование, мотив цеолитов сохраняется.

На рис. 3 приводятся данные изменения удельной поверхности в зависимости от времени выщелачивания и гранулометрического состава при выдержке 3 ч. Удельная поверхность измерялась по методике, описанной в [4].

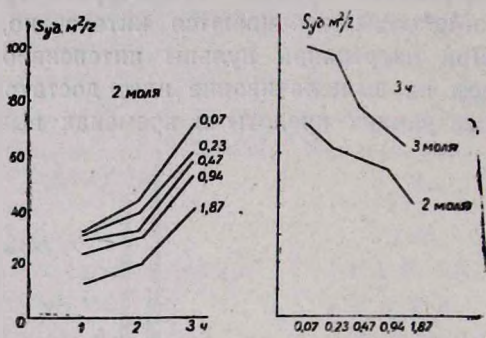


Рис. 3 (а) Зависимость удельной поверхности (S , $м²/г$) от времени выщелачивания, ч. (б) Зависимость удельной поверхности (S , $м²/г$) от гранулометрического состава ($мм$).

Удельная поверхность исходных образцов приводится в табл. 3.

Таблица 3

Фракция, мм	0,07	0,23	0,47	0,94	1,87
$S_{уд}$, $м²/г$	6,10	4,44	4,20	3,28	2,85

Как видно из рис. 3, удельная поверхность при декатионировании и деалюминировании по сравнению с исходным образцом увеличивается в 15—16 раз, тогда как удельная поверхность материалов, полученных активацией при комнатной температуре, увеличивается в 2—2,5 раза (для образцов гранулометрического состава 0,07 мм, обработанных в течение 4 ч при комнатной температуре $S_{уд} = 16$ $м²/г$ [1]).

Термостабильность полученных материалов при кислотной активации увеличивается.

Закономерности изменения термостабильности такие же, как и при активации при комнатной температуре [1]. До 700° включительно исходный цеолит и модифицированные образцы не претерпе-

вают никаких изменений; при 800° исходная цеолитовая порода изменяется на 25—30%, а активированные образцы практически не претерпевают никаких изменений. Только при 900° в активированных образцах происходят глубокие необратимые изменения.

Таким образом, кислотной обработкой (HCl) цеолитов Ширакского месторождения при кипении значительно ускоряется их активация. Полученные в настоящей работе данные позволяют выбрать оптимальные условия кислотной обработки в зависимости от назначения продукта.

**ՇԻՐԱԿԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՑՈՒՄԸ
ԹԹՎԻ ԵՌՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ**

Ն. Ս. ԲԱԲԱՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է Շիրակի հանքավայրի բնական ցեոլիտների թթվային ակտիվացումը թթվի (աղաթթու) եռման ջերմաստիճանում տարբեր հատիկային կազմի, մշակման ժամանակի և թթվի կոնցենտրացիաների պայմաններում: Ցույց է տրված, որ թթվի եռման պայմաններում ցեոլիտի կատիոնազրկումը և ալյումինազրկումը ընթանում են շատ ավելի խորը, քան սենյակային ջերմաստիճանում:

Ուսումնասիրված են ստացված նյութերի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները:

**ACTIVATION OF ZEOLITES FROM SHIRAK DEPOSIT AT
ACID'S BOILING POINT**

N. S. BABAYAN and K. A. KOSTANIAN

Activation of zeolites from Shirak deposit by muriatic acid at the acid's boiling point at various concentrations of the acid, various leaching times and granulometric compositions has been studied. It has been shown that decationization and dealumination at the acid's boiling point take place considerably better than at room temperature. Some physical and chemical properties of the products have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян Н. С., Костанян К. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 5, с. 289.
2. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Волсбйн В. Ф. — Цеолиты—новый тип минерального сырья, М., Недра, 1987.
3. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. — Клиноптилолит. М., ВИЭМС, 1974.
4. Самойлов В. М. — Кн. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.

