

СЕРНОКИСЛОТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ШИРАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМЕНИИ

Н. С. БАБАЯН и К. А. КОСТАНЫАН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 8 X 1990

Исследованы декатионирование и деалюминирование природных цеолитов Ширакского региона Армении при обработке их серной кислотой. Выявлены закономерности изменения содержания подвижных катионов в зависимости от параметров активации. Исследованы свойства продуктов активации.

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

Вопросам кислотного декатионирования и деалюминирования высококремнистых цеолитов уделяется достаточно много внимания. Этот процесс обусловлен возможностью увеличения их адсорбционной емкости и улучшением их каталитических свойств, что позволяет значительно расширить области их применения. Обработка высококремнистых цеолитов кислотами приводит к последовательному замещению катионов ионами гидроксония. Более продолжительная обработка сильными кислотами приводит к удалению из каркаса ионов алюминия, каждый из которых при этом замещается на 4 гидроксильные группы [1].

Показано, что процесс активации (декатионирования и деалюминирования) происходит без разрушения структуры каркаса [2].

В предыдущих статьях нами была изучена активация природных цеолитов Ширакского месторождения соляной кислотой [3, 4].

В данной статье описывается процесс выщелачивания серной кислотой. Методика проведения процесса активации аналогична.

Таблица 1

Параметры процесса активации

Параметр	$t_{\text{комп.}}$	$t_{\text{кпп}}$
Температура	0,2; 1,0; 2,0; 3, ;	
Концентрация раствора H_2SO_4 , моль/л	0,25; 0,5; 1; 2,3;	
Время выщелачивания, ч	0,07; 0,23; 0,47;	
Гранулометрический состав, мм	0,94; 1,87; 3,75	
Ж:Т пульпы	6:1	

Согласно данным химического анализа, количество перешедших в раствор обменных катионов при выщелачивании прямо пропорционально концентрации раствора кислоты и времени активации. По результатам хим. анализа были получены кривые изменения состава различных компонентов в зависимости от параметров активации.

Анализируя данные хим. анализа и графиков, можно сделать следующие выводы по выщелачиванию различных окислов.

Процесс выщелачивания происходит интенсивно для фракций 0,07 и 0,23 мм, для более крупных фракций тенденция к выщелачиванию ослабевает, однако и в этих случаях с увеличением концентрации раствора и времени выщелачивания переход катионов в раствор увеличивается.

Таблица 2

Химические составы исходной породы и образцов, полученных при следующих параметрах: I — $c=3$ моль/л, $\tau=4$ ч, гран. состав — 0,07 мм, $t_{\text{комн.}}$; II — $c=3$ моль/л, $\tau=4$ ч, гран. состав — 0,07 мм, $t_{\text{кип.}}$.

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	Σ
Исходный	70,58	0,24	12,52	2,49	3,01	0,75	1,80	3,96	5,61	100,74
I	75,68	0,24	9,76	1,90	1,25	0,70	0,96	3,24	7,04	100,95
II	78,68	0,24	7,23	1,10	2,18	0,17	0,37	1,45	8,92	100,34

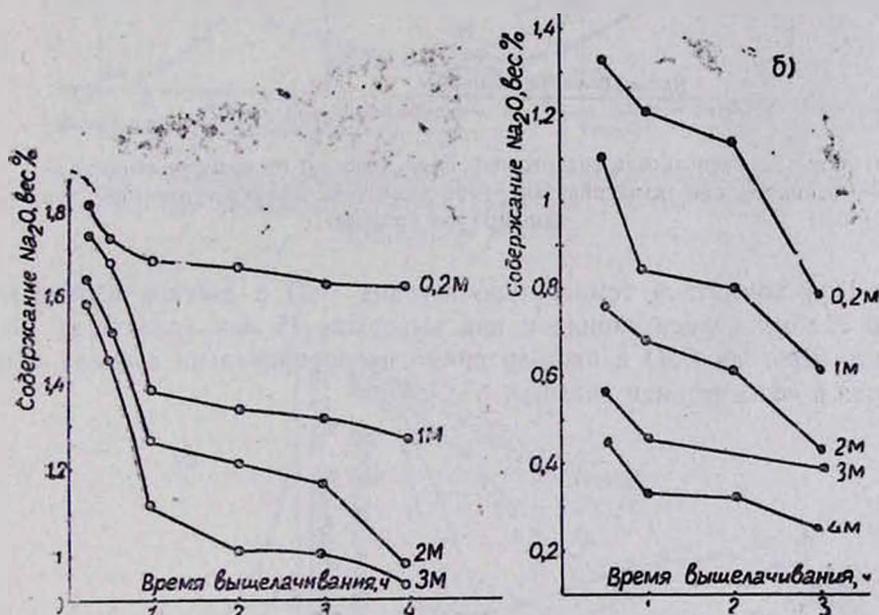


Рис 1. Зависимость содержания Na₂O (вес. %) от времени выщелачивания (ч) при активации: (а) — при комнатной температуре; (б) — при температуре кипения.

Выщелачивание Na₂O (рис. 1, а, б) происходит интенсивно при любой концентрации раствора кислоты, однако основная его часть удаляется в первый час активации, затем скорость его выделения значительно падает. Ионы Na⁺, как имеющие небольшой радиус и заряд и расположенные в наиболее доступных центрах, извлекаются значительно легче остальных катионов. Fe₂O₃ при $t_{\text{комн.}}$ начинает выщелачиваться в концентрированном кислотном растворе (3 моль/л), при более слабых концентрациях он или не выщелачивается, или выщелачивается слабо при длительной выдержке (рис. 2, а). При кипении пульпы ионы Fe³⁺ интенсивно выщелачиваются, легкость их пе-

перехода в раствор пропорциональна времени активации и концентрации кислоты (рис. 2, б).

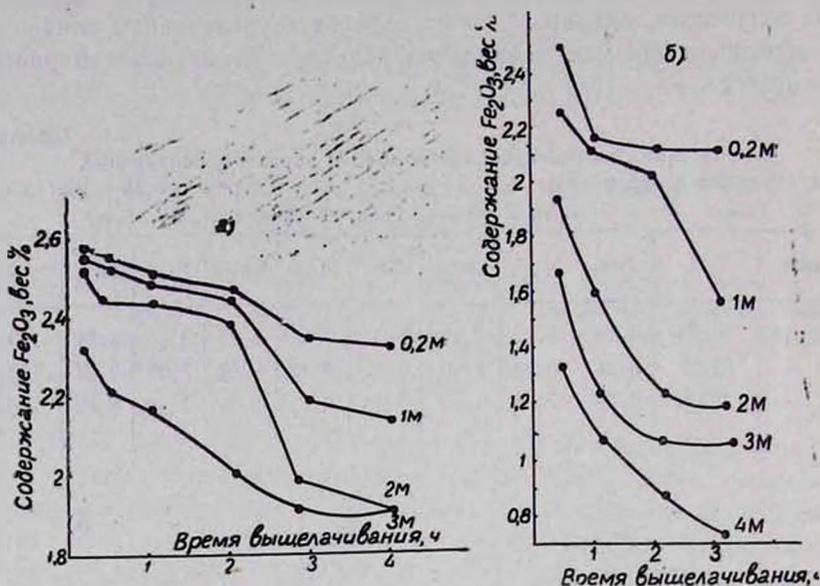


Рис. 2. Зависимость содержания Fe_2O_3 (вес. %) от времени выщелачивания (ч) при активации: (а) — при комнатной температуре, (б) — при температуре кипения.

При комнатной температуре переход CaO в раствор начинается при слабых концентрациях и при выдержке 15 мин (рис. 3, а). Легкость перехода CaO в раствор прямо пропорциональна времени активации и концентрации кислоты.

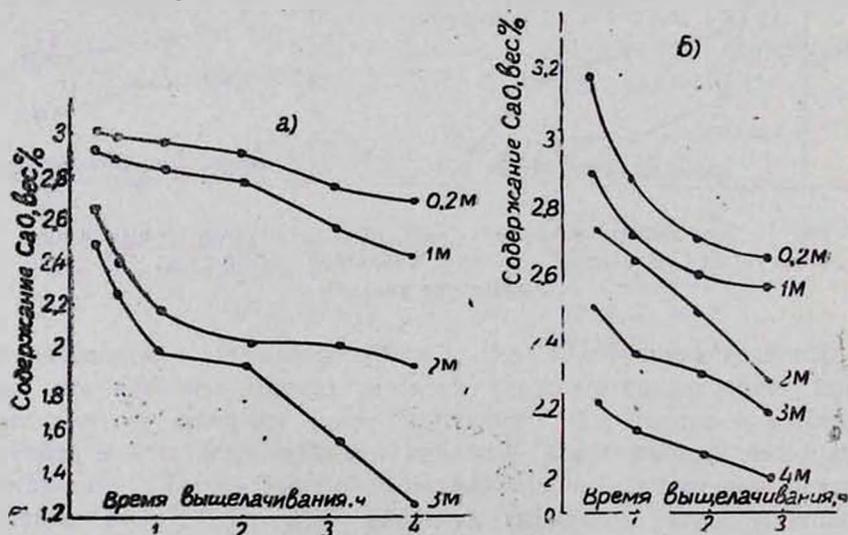


Рис. 3. Зависимость содержания CaO (в с %) от времени выщелачивания (ч) при активации: (а) — при комнатной температуре, (б) — при температуре кипения.

K_2O выщелачивается труднее (рис. 4, а, б). Ионы Ca^{2+} , хотя и имеют больший заряд, чем ионы K^+ , однако значительное различие в их размерах определяет более слабую связь Ca^{2+} с алюмокремнекислородным каркасом цеолитов по сравнению с K^+ и, как следствие этого, их более легкое извлечение. Кроме того, ионы K^+ , как правило, располагаются в наименее доступных позициях.

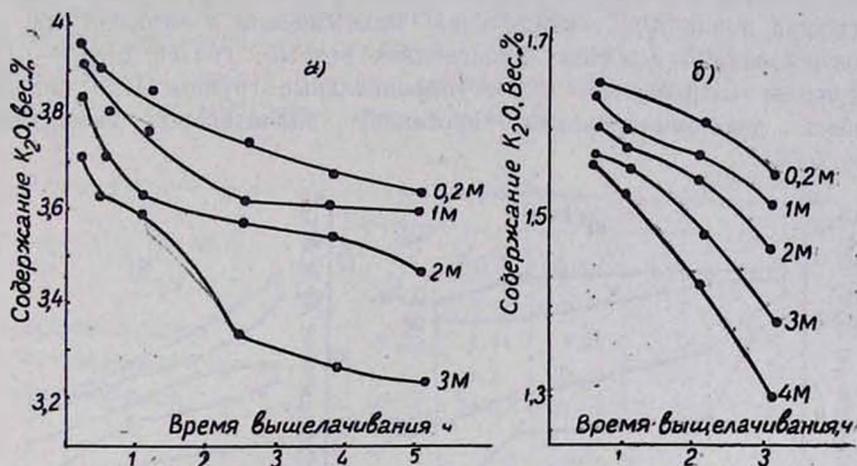


Рис. 4. Зависимость содержания K_2O (вес. %) от времени выщелачивания (ч) при активации: (а) — при комнатной температуре, (б) — при температуре кипения.

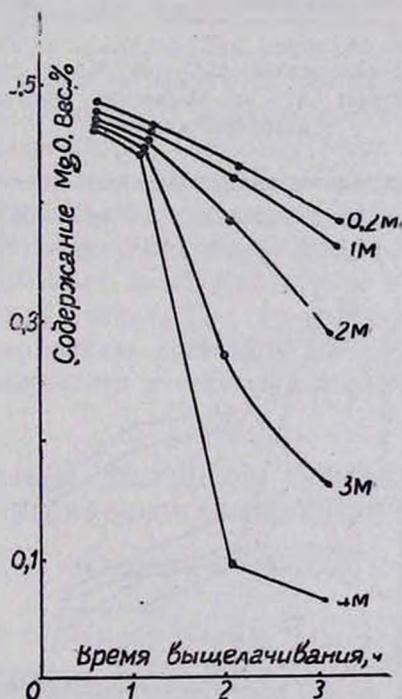


Рис. 5. Зависимость содержания MgO (вес. %) от времени выщелачивания (ч) при активации при температуре кипения кислоты.

Если при комнатной температуре наблюдались интенсивное выщелачивание ионов Ca^{2+} (рис. 3, а) и стабильность ионов Mg^{2+} , то

при температуре кипения существует обратная закономерность: Mg^{2+} интенсивно выщелачивается (рис. 5), а ион Ca^{2+} —относительно слабо (рис. 3, б).

Al_2O_3 начинает выщелачиваться при комнатной температуре после 1 ч выдержки в 2- и 3-молярных растворах H_2SO_4 (рис. 6, а). Количество перешедшего в раствор Al_2O_3 прямо пропорционально как концентрации раствора, так и времени активации. Трудность перехода в раствор ионов Al^{3+} связана с их нахождением в каркасе; при деалюминировании должны происходить разрыв связей $Si-O-Al$ и замещение катиона Al^{3+} на 4 гидроксильные группы. При кипении процесс деалюминирования протекает значительно интенсивнее (рис. 6, б).

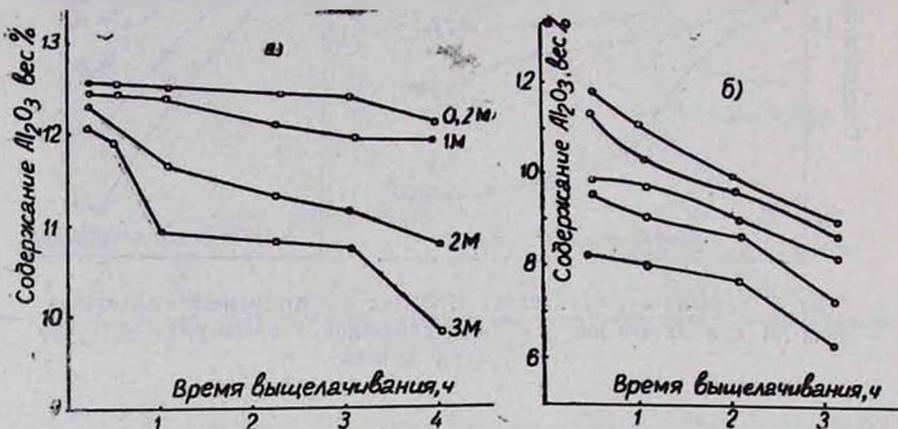


Рис. 6. Зависимость содержания Al_2O_3 (вес. %) от времени выщелачивания (ч) при активации: (а) — при комнатной температуре, (б) — при температуре кипения.

Максимальное выщелачивание обменных катионов при активации при комнатной температуре составляет: Na_2O —39,37%, Al_2O_3 —11,85%, Fe_2O_3 —13,41%, CaO —57,84%, K_2O —3,38% (рис. 7).



Рис. 7. Зависимость выщелачивания (%) обменных катионов от гранулометрического состава (мм) при активации при температуре кипения серной кислоты.

Таким образом, кислотная обработка цеолитов Ширакского месторождения при кипении кислоты значительно ускоряет их активацию.

Удельная поверхность пропорционально увеличивается в зависимости от времени активации и концентрации раствора и уменьшается с увеличением размера частиц обрабатываемой пробы. Удельная поверхность определялась экспресс-методом, описанным в [5].

Значения удельных поверхностей начальных образцов и образцов разных гранулометрических составов, полученных активацией 3-молярной H_2SO_4 в течение 3 ч при комнатной температуре и температуре кипения, соответственно даны в табл. 3.

Таблица 3

S уд. м ² /г	Фракция м.м				
	0,07	0,23	0,47	0,94	1,67
Исходный образец	6,10	4,41	4,20	3,28	2,85
Активированный при $t_{ком.}$	14,5	13,2	10,54	8,99	8,40
Активированный при $t_{кип.}$	92,64	90,7	81,10	79,57	72,60

Рентгенографические и термические исследования показали, что у активированных образцов структурные изменения не наблюдаются. Термостабильность декатионированных и деалюминированных образцов не понижается и равна 680—720°.

Таким образом, наши исследования показали, что породы Ширакского месторождения легко активируются серной кислотой. Кристаллическая решетка при повышенных режимах обработки ($c = 4$ моль/л, t кип., $\tau = 3$ ч) не разрушается. При этом резко увеличиваются адсорбционные свойства цеолита. Показано, что декатионированию и деалюминированию подвергаются и более крупные фракции цеолитовой породы без значительного ухудшения адсорбционных свойств. Технология модифицирования достаточно проста и не требует сложного специального оборудования. При этом получается материал с высокой удельной поверхностью, пригодный для применения в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՇԻՐԱԿԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԲՆԱԿԱՆ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ԾՄՄՐԱԹՔՎԱԿԱՆ ՏԱՐԱՓՈՒՆՈՒՄԸ

Ն. Ս. ՐԱՐԱՅԱՆ Է Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Հայաստանի Շիրակի շրջանի բնական ցեոլիտների կատիոնա- և ալյումինազրկումը նրանց ծծմբաթթվական մշակման դեպքում: Հայտնաբերված են շարժունակ կատիոնների պարունակության փոփոխությունների օրինաչափությունները՝ կախված ակտիվացման գործոններից: Ուսումնասիրված է նաև ակտիվացման արգասիքների հատկությունները:

MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITES FROM SHIRAK DEPOSITS OF ARMENIA BY SULFURIC ACID

N. S. BABAYAN and K. A. KOSTANIAN

The decationation and dealumination of zeolites from Shirak deposits of Armenia by treatment with sulfuric acid have been investigated. The regularities of changing have been of the contents of mobile cations depending on activation parametres brought to light. The properties of the products have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брек Д. — Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 586.
2. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. — Клиноптилолит. М., ВИЭМС, 1974, 39 с.
3. Бабаян Н. С., Костанян К. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 5, с. 289.
4. Бабаян Н. С., Костанян К. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 7, с. 431.
5. Самойлов В. М. — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 152—158 (1991 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.473.2

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА 7,7-ДИМЕТИЛ-2-ОКСО-1,8-ДИОКСАСПИРО/4,5/ДЕКАН- 3,4-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. А. КУРОЯН, С. А. ПОГОСЯН, Н. П. ГРИГОРЯН, М. С. АЛЕКСАНИЯ,
А. А. КАРАПЕТЯН, С. В. ЛИНДЕМАН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Армении, Ереван

Поступило 30 V 1989

Рентгеноструктурным анализом, по данным ЯМР- и масс-спектрометрии установлено, что этиловый эфир 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой кислоты под действием малоната натрия в толуоле превращается в диэтиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро/4,5/декан-3,4-дикарбоновой кислоты, который при перегонке частично деэтоксикарбонилируется с образованием этилового эфира 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой кислоты.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Известно, что при декарбоксилировании глицидных кислот различного строения оксирановое кольцо может разрываться как по $\beta(\text{C}-\text{O})$, так и по $\alpha(\text{C}-\text{O})$ связи [1]. Известно также, что если глицидная кислота β,β -дизамещенная, то при декарбоксилировании оксирановое кольцо разрывается исключительно по $\beta(\text{C}-\text{O})$ связи. Однако недавно нами установлено, что при взаимодействии этилового эфира 1-оксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой кислоты с малонатом натрия оксирановое кольцо разрывается только по $\alpha(\text{C}-\text{O})$ связи, т. е. нап-