

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՃԱՐՏԱՐԱՐԳԻՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ ՄԱՐԻԱ ԱԼԵՔՍԱՆԴՐՈՒ

ՏԱՐԲԵՐ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐՈՎ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԲՆԱԿԱՆ
ՑԵՈԼԻԹՆԵՐԻ ՍՈՐԲՈՒՄԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ե 17.04 - «Օրգանական նյութերի փնթեզի եվ վերամշակման տեխնոլոգիա»
մասնագիտությամբ տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի
հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2013

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНЖЕНЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ

ШАХНАЗАРЯН МАРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ
КАТИОНАМИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ АРМЕНИИ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.17.04 "Технология синтеза и переработки органических веществ"

ЕРЕВАН 2013

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Հայաստանի Պետական Ճարտարագիտական
Համալսարանում (Պոլիտեխնիկ)

Գիտական ղեկավար՝

ք.գ.դ. Հ. Ռ. Խաչատրյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

ք.գ.դ. Ն.Բ. Կնյազյան

տ.գ.թ. Վ.Վ. Բաղրամյան

Առաջատար կազմակերպություն՝

ՀՀ ԳԱԱ Երկրաբանական գիտությունների ինստիտուտ

Պաշտպանությունը կայանալու է 2013 թ. Սեպտեմբերի 11-ին, ժամը 15³⁰-ին.

ՀՊՀՀ-ում գործող ԲՈՀ-ի 057 "Քիմիական տեխնոլոգիաներ" մասնագիտական խորհրդի նիստում:

Հասցե՝ 0009, Երևան, Տերյան 105:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՊՀՀ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 16 հուլիսի 2013 թ.

Մասնագիտական խորհրդի գիտական
Քարտուղար ք.գ.թ., դոցենտ



Հ. Ռ. Խաչատրյան

Тема диссертации утверждена в Государственном Инженерном Университете Армении
(Политехник)

Научный руководитель:

д.х.н. А.Г. Хачатрян

Официальные оппоненты:

д.х.н. Н.Б.Князян

к.т.н. В.В.Баграмян

Ведущая организация:

Институт геологических наук НАН РА

Защита диссертации состоится 11-ого сентября 2013 г. в 15³⁰ на заседании специализированного
совета 057 "Химические технологии" ВАК, при ГИУА по адресу:

0009, Ереван, ул. Теряна 105.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГИУА.

Автореферат разослан 16-ого июля 2013 г.

Ученый секретарь специализированного
совета к. х. н., доцент



А. Р. Хачатрян

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐ

Աշխատանքի արդիականությունը: Շնորհիվ յուրահատուկ քիմիական բաղադրության և բյուրեղային կառուցվածքի բնական ցեոլիթային տուֆերն ունեն եզակի սորբումային, կատալիտիկ և իոնափոխանակային հատկություններ:

Հայաստանի իոնափոխանակված կլինոպտիլոլիտի և մորդենիտի արժեքավորությունը պայմանավորված է դրանց սորբումային հատկությունների ընտրողականության կառավարմամբ, ցածր ինքնարժեքով, մոլեկուլներն ըստ չափերի բաժանելու հատկությամբ և նրանով, որ դրանք կարելի է օգտագործել առանց նախնական հարստացման: Հայաստանի վերագործարկվող արտադրական հզորությունները մեծ կարիք ունեն էժան բնական աղսորբենտների՝ իոնափոխանակման ցեոլիթների: Դա առաջին հերթին իոնափոխանակված բնական ցեոլիթային տուֆերի հիման վրա աշխատող օդից թթվածին, ազոտ, արգոն ստացող սարքերն են (էլեկտրաամպերի գործարան, մետալուրգիական գործարաններ), դա գազերի մաքրումն է (Կապան, Ալավերդի, Քաջարան) ածխաթթու գազից, ջրածնից: Դա ռադիոակտիվ ըսեմոնի կլանումն է ատոմային էլեկտրակայանի արտաէմտված գազերից: Այսպիսով, Հայաստանի իոնափոխանակված մորդենիտի և կլինոպտիլոլիտի սորբումային հատկությունների ուսումնասիրումն ակտուալ է և պահանջում է լրացուցիչ հետազոտություններ:

Աշխատանքի նպատակը և խնդիրները: Տվյալ աշխատանքի նպատակն է Նոյեմբերյանի իոնափոխանակված կլինոպտիլոլիտի և Շիրակի իոնափոխանակված մորդենիտի սորբումային բաժանարար հատկությունների գնահատումը համալիր ֆիզիկաքիմիական հետազոտությունների հիման վրա: Դրան համապատասխան դրվել են հետևյալ խնդիրները.

- Շիրակի մորդենիտի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների ուսումնասիրումը քիմիական, ռենտգենագրաֆիական, դերիվատագրաֆիական եղանակով;

- Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների ուսումնասիրումը քիմիական, ռենտգենագրաֆիական, դերիվատագրաֆիական եղանակով;

- Արգոնի մաքրման և ստացման նպատակով Շիրակի մորդենիտից ստացված Ag-մորդենիտի վրա ազոտի, թթվածնի, արգոնի և ջրածնի սորբման ուսումնասիրությունը ծավալային եղանակով;

- Ածխաթթու գազի սորբման ուսումնասիրությունը Շիրակի մորդենիտից ստացված Ag-մորդենիտի և հիմքով մշակված Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտի վրա ծավալային եղանակով;

- Ազոտի, թթվածնի, արգոնի, ջրածնի սորբման ուսումնասիրությունը Շիրակի բնական մորդենիտից, ստացված Fe^{+3} -մորդենիտի վրա ծավալային եղանակով;

- Քսենոնի աղսորբման ուսումնասիրությունը Շիրակի Ag-մորդենիտի վրա;

- Ազոտի օքսիդի և երկօքսիդի աղսորբման ուսումնասիրությունը Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Na-մորդենիտի վրա,

- Քրոմատոգրաֆիական եղանակով թթվածնի, ազոտի, արգոնի և ջրածնի աղսորբման ուսումնասիրությունը բարձրորակ աղսորբենտ ստանալու նպատակով,

- Ազոտ, թթվածին, արգոն և ջրածին գազերի աղսորբիչայի իզոստերիկ ջերմության և նրանց դիսպերսիոն և կվադրուպոլային փոխադրեցությամբ պայմանավորված բաղադրամասերի որոշումը;

▪ Արգոնի ստացման PSA տեխնոլոգիայի մշակումը Շիրակի բնական ցեոլիթային առաջին ստացված Ag-մորդենիտի և Fe^{+3} -մորդենիտի հիման վրա:

Գիտական նորությունը: Տվյալ ատենախոսական աշխատանքում առաջին անգամ

▪ Ծավալային եղանակով չափվել են N_2 , O_2 , Ar, H_2 , NO_2 , CO_2 , Xe գազերի աղսորդիչի իզոթերմները Ag-մորդենիտի վրա: Աղսորդիչի իզոթերմների հիման վրա հաշվվել է Ag-մորդենիտի վրա աղսորդիչին տարածության սահմանային ծավալը, աղսորդիչի բնորոշ էներգիան, տեսակարար մակերեսը:

▪ Ուսումնասիրվել են Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Pd-մորդենիտի վրա O_2 , N_2 , Ar, H_2 գազերի աղսորդիչի:

▪ Ուսումնասիրվել է CO_2 -ի աղսորդիչի Նոյեմբերյանի հիմքով մշակված կլինոպտիլոլիտի վրա:

▪ Ծավալային եղանակով չափվել են O_2 , N_2 , Ar, H_2 գազերի աղսորդիչի իզոթերմները Fe^{+3} -մորդենիտի վրա: Աղսորդիչի իզոթերմների հիման վրա հաշվվել ենք աղսորդիչին տարածության սահմանային ծավալը, աղսորդիչի բնորոշ էներգիան:

▪ Քրոմատոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել է O_2 , N_2 , Ar, H_2 գազերի աղսորդիչի Ag-մորդենիտի վրա: Այդ գազերի պահման ժամանակների միջոցով որոշվել են աղսորդիչի իզոտերմիկ ջերմությունները և նրանց բաղադրիչները:

▪ Ուսումնասիրվել է Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Pd-մորդենիտի (մշակված օդում) աղսորդիչին տարողությունը ջրածնի նկատմամբ և կարող է կիրառվել տարբեր գազերի խառնուրդներից ջրածնի կլանման համար:

▪ Ուսումնասիրվել է Նոյեմբերյանի հիմքով մշակված կլինոպտիլոլիտի վրա CO_2 -ի սորբումային հատկությունները:

▪ Ուսումնասիրվել է Քսենոնի սորբումային հատկությունները Շիրակի Ag-մորդենիտի վրա:

Աշխատանքի կիրառական նշանակությունը: Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Ag-մորդենիտի, Fe^{+3} -մորդենիտի, Pd-մորդենիտի կիրառման ոլորտները.

▪ Ag-մորդենիտը հաջողությամբ կարելի է կիրառել Ar և O_2 -ի խառնուրդը բաժանելու համար, օդից արգոնի ստացման համար, ինչպես նաև արգոնը թթվածնից մաքրելու համար:

▪ Fe^{+3} -մորդենիտը որպես ավելի էժան ցեոլիթային տուֆ հաջողությամբ կարելի է կիրառել Ar -ի և O_2 -ի խառնուրդը բաժանելու համար, օդից արգոնի ստացման համար, արգոնը թթվածնից մաքրելու համար:

▪ Na-մորդենիտի կիրառումը արդյունաբերական արտանետվող գազերից NO_2 -ի և NO -ի կլանման համար:

▪ Na-մորդենիտի կիրառումը արդյունաբերական գազերից CO_2 -ի կլանման նպատակով:

▪ Ag-մորդենիտի կիրառումը քրոմատոգրաֆիայում O_2 , N_2 , Ar, H_2 գազերը բաժանելու նպատակով:

▪ CO_2 -ի կլանումը Նոյեմբերյանի հիմքով մշակված կլինոպտիլոլիտի վրա:

▪ Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Pd-մորդենիտը մշակված օդում ունի մեծ աղսորդիչին տարողություն ջրածնի նկատմամբ և կարող է կիրառվել գազերի խառնուրդներից ջրածնի կլանման նպատակով:

▪ Քսենոնի սորբման ուսումնասիրությունը Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Ag-մորդենիտի վրա:

Ֆրատարակչությունը: Կատարված ուսումնասիրությունների հիման վրա տպագրվել են 8 գիտական աշխատանքներ: Ցանկը ներկայացված է սեղմագրի վերջում:

Առենախոսության ծավալը և կառուցվածքը: Աշխատանքը բաղկացած է 108 էջից, պարունակում է 29 նկար և 31 աղյուսակ: Գրականության ցանկը պարունակում է 134 անուն գրականություն: Գրական աղբյուրները հայերեն, ռուսերեն և անգլերեն են: Աշխատանքը կազմված է առաջաբանից, գրական ակնարկից և 6 գլխից:

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ՇԻՄԱԿԱՆ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ներածության մեջ բերված է աշխատանքի արդիականության հիմնավորումը: Ձևակերպված են աշխատանքի նպատակն ու խնդիրները: Հիմնավորված են աշխատանքի գիտական նորությունը և ստացված արդյունքների գործնական արժեքը:

Առաջին գլխում (գիտական ակնարկ) քննարկվել են վերջին տասնամյակներում համաշխարհային պրակտիկայում բնական և սինթետիկ ցեոլիթների սորբումային հատկությունների ուսումնասիրման արդյունքում ձեռք բերված նվաճումները: Կատարվել են համեմատություններ և ընդգծվել Հայաստանի բնական ցեոլիթային տուֆերի առավելությունները ֆինանսատնտեսական առումով: Նկարագրվել են Շիրակի մորդենիտի և Նոյեմբերյանի կլինոպտիլիտի (ցեոլիթային տուֆերի) կառուցվածքային բնութագրերը, քիմիական բաղադրությունը և դրանց մոդիֆիկացման հնարավոր ճանապարհները:

Բերվել են Կովկասի մասնավորապես Հայաստանի ցեոլիթային տուֆերի տարբեր հանքավայրերի կարճ բնութագրերը: Քննարկվել է O_2 , N_2 , Ar , H_2 , CO_2 , NO , NO_2 գազերի սորբումն այդ ցեոլիթային տուֆերի վրա:

Քննարկվել են մոդիֆիկացված ցեոլիթներով գազերի բաժանման հնարավոր ուղիները:

Երկրորդ գլխում հակիրճ ներկայացվել են Շիրակի բնական մորդենիտի և Նոյեմբերյանի բնական կլինոպտիլիտի երկրաբանական բնութագրերը:

Դետազոտություններին զուգահեռ ցեոլիթների բաղադրությունը ճշգրտվել է և հնարավորություն է ստեղծվել պարզելու բաղադրության հնարավոր շեղումներն իդեալական բանաձևից: Անալիզի մաքրության չափանիշներ են ցեոլիթներին բնորոշ մոլային հարաբերությունները և դրանց փոփոխման տիրույթները:

$$\frac{Si}{Al} \geq 2 \frac{Me_2O + 2MeO}{Al_2O_3} \approx 1$$

Քիմիական անալիզի միջոցով պարզվել է ցեոլիթների բաղադրությունը: Սիլիցիումի երկօքսիդի պարունակությունը որոշվել է կշռաչափական եղանակով: Ալյումինի, կալցիումի և մագնեզիումի օքսիդները որոշվել են կոմպլեքսաչափական եղանակով: Երկաթ(III)-ի պարունակությունը որոշվել է ֆոտոմետրական եղանակով, իսկ կալցիումի և մատրիումի պարունակությունը՝ բոցի ֆոտոմետրիայի եղանակով:

Շիրակի հանքավայրի մորդենիտի քիմիական բաղադրությունը և բանաձևային գործակիցները՝ հաշվված 96 ատոմ թթվածնի վրա

Բաղադրամասերը	Պարունակությունը, %	Խառնուրդների բաղադրությունը, %	Վերահաշվում 100%	Մոլեկուլային քանակները $\times 10^4$	Ատոմային քանակները $\times 10^4$		Բանաձևային գործակիցները
					Կատիոնների	Թթվածնի	
SiO ₂	69,67	11,00	67,136	11171	11171	22342	38,65
TiO ₂	0,15	0,15	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	11,92	-	13,640	1337	2674	4011	9,25
Fe ₂ O ₃	1,03	1,03	-	-	-	-	-
FeO	0,41	0,41	-	-	-	-	-
MnO	0,02	0,02	-	-	-	-	-
MgO	0,68	-	0,778	193	193	193	0,668
CaO	2,09	-	2,392	426	426	426	1,474
Na ₂ O	2,13	-	2,437	393	786	393	2,720
K ₂ O	3,09	-	3,536	375	750	375	2,596
H ₂ O	8,81	-	10,081	5600	-	-	19,380
Գումար	100,00	12,61	100,00	-	-	27740	-

Ռենտգենոգրաֆիան նստվածքային հանքատեսակներում մանրահատիկ բյուրեղների ձևով հանդիպող ցեոլիթների իդենտիֆիկացման առավել կարևոր եղանակն է։ Որպես կանոն, դիֆրակտոմետրիկ անալիզը հնարավորություն է տալիս իդենտիֆիկացնել ցեոլիթները, եթե հանքատեսակում ցեոլիթի պարունակությունը գերազացում է 10%-ը։ Ռենտգենոգրաֆիայից երևում է, որ մորդենիտի համար բնորոշ են d-ի հետևյալ արժեքները՝ 0,422; 0,393; 0,347; 0,372; 0,297; 0,288:

0,335 գծին համապատասխանում է կվարցի բնորոշ գիծը, որը հստակ երևում է և՛ մորդենիտում, և՛ կլիոպտիլոլիտում:

Քիմիական և ռենտգենյան տվյալներից հաշվարկվել է, որ հանքանյութում կլիոպտիլոլիտը կազմում է 70 - 85%, կվարցը՝ 6 - 7%, մոնոմորիլոնիտը՝ 8 - 12%, կալցիտը՝ 3 - 4%, իսկ այլ խառնուկները՝ 1-2%:

Շիրակի մորդենիտ պարունակող տուֆի ռենտգենոգրամում բացի մորդենիտի գծերից նկատելի են նաև կվարցի ինտենսիվ գծերը:

Երրորդ գլխում նկարագրված է գազերի ծավալային սորբման սարքը: Գազային օրենքներից ելնելով՝ դուրս է բերվել աղսորդքիայի տվյալները հավասարակշռային ճնշման պայմաններում:

Հետազոտման համար ընտրվել է 0,315-0,63մմ չափի հատիկներով Շիրակի բնական մորդենիտ (A4-63) և Նոյեմբերյանի բնական կլիոպտիլոլիտ (B4-63):

Փորձից առաջ երկու ցեոլիթները մշակվել են համապատասխան մետաղների աղերով (AgNO₃, FeCl₃, PdCl₂, NaCl): Բոլոր չափումները կատարվել են միևնույն

նմուշի վրա: Յուրաքանչյուր չափումից առաջ նմուշը տաքացվում է մինչև $450 \pm 5^\circ\text{C}$, 10^{-3} մմ ս.ս. վակուումի պայմաններում 4 ժամ:

Չորրորդ գլխում բերվել են ծավալային եղանակով Հայաստանի մոդիֆիկացված ցեոլիթների վրա O_2 , N_2 , Ar , H_2 , CO_2 , NO , NO_2 գազերի սորբման ուսումնասիրության արդյունքները:

Մաքուր արգոնի նշանակությունը և կիրառությունը արդյունաբերության մեջ աճում է կապված այնպիսի բնագավառների հետ, ինչպիսիք են ատոմային և կրիոգեն տեխնիկան, մեքենաշինությունը, լուսատեխնիկան, միկրոէլեկտրոնիկան և կիսահաղորդիչների արտադրությունը:

Արգոնի կիրառման ոլորտները կարող են էապես ընդլայնվել, եթե արտադրության մեծացման հետ մեկտեղ իջնի ինքնարժեքը և բարձրանա մաքրությունը:

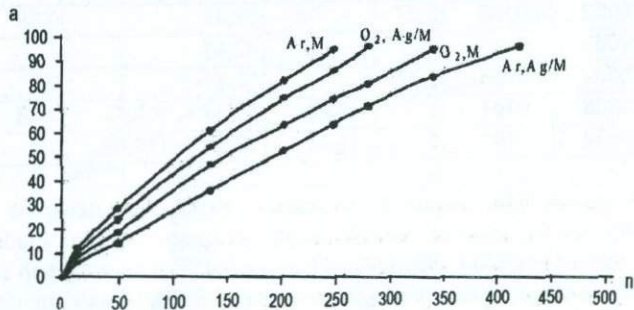
$\text{Ar} - \text{O}_2$ գազային խառնուրդի բաժանման համար որպես աղսորբենտ հաջողությամբ կարելի է կիրառել ցեոլիթներ, մասնավորապես Հայաստանի բնական ցեոլիթային տուֆերը:

Ցեոլիթի բաղադրության մեջ մտնող կատիոնների չափերը փոքր են, որպեսզի կարողանան ազդել ներբյուրեղային կառուցվածքի ազատ ծավալի վրա: Սակայն դրանք կարող են դասավորվել այնպես, որ դանդաղեցնեն կամ լրիվ արգելեն կլանվող մոլեկուլների մուտքը սորբումային խոռոչի մեջ:

Ցեոլիթի մուտքի պատուհանների չափերը կարող են զգալիորեն փոքրանալ, եթե նատրիումի և կալիումի իոնները իոնափոխանակվեն ավելի խոշոր միավալենտ իոնով (օրինակ Ag^+): Տվյալ աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել Ar -ի և O_2 -ի սորբումը ծավալային եղանակով Շիրակի բնական և Ag -մորդենիտի վրա:

Ag -մորդենիտ (Ag/M) ստանալու համար բնական մորդենիտը մշակվել է AgNO_3 -ի լուծույթով: Փորձարկումից առաջ բոլոր մորդենիտները ենթարկվել են վակուումաջերմային մշակման $t = 450^\circ\text{C}$ և $P = 10^{-3}$ տոր պայմաններում 4 ժամ: Հատիկների տրամագիծը 0,35-0,64 մմ է:

Սորբման փորձերը կատարվել են ծավալային սարքի վրա $T = 303 \text{ K}$ -ում:



Նկար 1. O_2 -ի և Ar -ի աղսորբման իզոթերմը
Շիրակի բնական և Ag -մորդենիտի վրա, $T = 303 \text{ K}$:

Ինչպես երևում է նկ. 1-ից, Շիրակի բնական մորդենիտի վրա Ar -ը աղսորբվում է 1,26 անգամ ավել, քան O_2 -ը, իսկ Ag -մորդենիտի վրա կատարվում է ռեվերս:

Ag -մորդենիտի վրա O_2 -ը աղսորբվում է 1,5 անգամ ավելին, քան Ar -ը:

Աղսորդեցիոն չափումների տվյալները մեկնաբանվել են միկրոխոռոչների ծավալային լցման տեսության (TOLS) լույսի տակ: O_2 -ի և Ar -ի աղսորդեցիայի իզոթերմները բավարարում են Դուբինին-Ռադուլզկիչի երկանդամանի հավասարմանը:

$$a = \frac{W_{0n}}{b} e^{-0.434 \frac{B_0}{\beta_n} \left(T \lg \tau^2 \frac{P_4}{P} \right)^2} + \frac{W_{0m}}{b} e^{-0.434 \frac{B_m}{\beta_m} \left(T \lg \tau^2 \frac{P_4}{P} \right)},$$

որտեղ W_{0m} և W_{0n} -ը աղսորդեցիոն տարածության ծավալներն են ($\text{սմ}^3 \text{գգ}^{-1}$),

a - G - աղսորդումը,

b - Վան-Դեր-Վաալսի գործակիցն է,

$\tau = \frac{T}{T_n}$, T - G բացարձակ ջերմաստիճանն է, K , T_4 - G - կրիտիկական

ջերմաստիճանը, K ,

P_4 - աղսորդվող նյութի կրիտիկական ճնշումն է,

P - G - ճնշումը,

B - G հաստատուն է,

β - G - աֆինության գործակիցը:

Աղսորդեցիայի բնորոշ էներգիան հավասար է.

$$E = 4,524 \sqrt{\frac{1}{B}} :$$

Աղսորդեցիոն չափման արդյունքները և աղսորդեցիայի բնութագրերը բերված են աղյուսակ 2-ում:

Աղյուսակ 2

O_2 , N_2 , Ar գազերի աղսորդման բնութագրերը բնական և Ag -մոդերնիտի վրա տարբեր ճնշումների տակ

Աղսորդատ Աղսորդեցիոն	W , $\text{սմ}^3 \text{գգ}^{-1}$		$B \cdot 10^6$ աստ^{-2}		E , կՋոուլգմոլ^{-1}		β	
	$P > 300$	$P < 300$	$P > 300$	$P < 300$	$P > 300$	$P < 300$	$P > 300$	$P < 300$
Ar , M	0,052	0,0165	2,37		12,41		0,68	0,84
N_2 , M	0,052		2,37		12,41		1	
O_2 , M	0,052	0,0165	2,37		12,41		0,7	0,81
Ar , Ag/M	0,028	0,0161	2	2,32	13,54	12,54	0,68	0,84
O_2 , Ag/M	0,052	0,0161	2	1,43	13,54	15,63	0,7	0,81

Բերված տվյալներից երևում է, որ բարձր ճնշումների դեպքում O_2 -ի համար աղսորդմային տարածության սահմանային ծավալը Ag/M -ի համար մնում է անփոփոխ, իսկ Ar -ի համար փոքրանում է 2 անգամ: Պատուհանների չափերը փոքր խոռոչներում դառնում են ավելի փոքր, քան Ar -ի կինետիկական տրամագիծը: Փոքր ճնշումների դեպքում և՛ արգոնի, և՛ թթվածնի համար աղսորդումային տարածությունը մնում է անփոփոխ: Փոքր ճնշումների դեպքում և՛ թթվածնի, և՛ արգոնի համար աղսորդման բնորոշ էներգիան մեծանում է:

Դա կարելի է բացատրել հետևյալ կերպ. նախ և առաջ Ag^+ իոնի տարբերությունը այլ իոններից կայանում է նրանում, որ այն վերականգնվում է տաքացնելիս, կամ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցության տակ: Այսպիսով, արծաթը

ցեոլիթի խոռոչներում գտնվում է վերականգնված վիճակում ատոմների ձևով, որոնք, մեր կարծիքով առաջացնում են նանոմասնիկներ: Թթվածինն ունի չզույգված էլեկտրոններ, որոնք փոխազդում են արծաթի պարամագնիսական նանոմասնիկների հետ: Ar-ը չունի չզույգված էլեկտրոններ, և չի փոխազդում նանոմասնիկների հետ, ուստի աղսորդումը չի ավելանում:

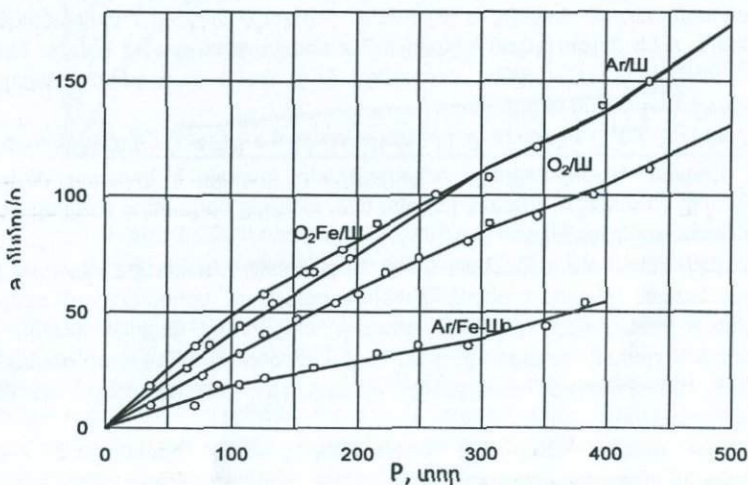
Երկրորդ բացատրությունը կայանում է հետևյալում. իոնափոխանակված արծաթի քանակը շատ փոքր է ($\omega(\text{Ag}) = 0,02\%$), չափերը նույնպես շատ փոքր են, որպեսզի ազդեն ազատ ծավալի ներթյուրեղային կառուցվածքին: Սակայն արծաթը նանոմասնիկների ձևով կարող է բաշխվել այնպես, որ դանդաղեցնի կամ արգելակի Ar-ի մեծ մոլեկուլների աղսորդքիան ցեոլիթի խոռոչում:

Արզոն-թթվածին խառնուրդը կարելի է բաժանել Ag-մորդենիտից ավելի էժան Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Fe^{+3} -մորդենիտի միջոցով:

Շիրակի բնական մորդենիտից Fe^{+3} -մորդենիտ (Fe/U) ստանալու համար մշակվել է FeCl_3 -ի լուծույթով և պատրաստվել $\omega(\text{Fe}^{+3}) = 0,02\%$ կոնցենտրացիայով

իոնափոխանակված Fe^{+3} -մորդենիտ:

Չափումները սկսելուց առաջ բոլոր ցեոլիթները ենթարկվել են ջերմավակուումային մշակման 450°C ջերմաստիճանի և $P = 10^{-3}$ տոր ճնշման պայմաններում 4 ժամվա ընթացքում: Աղսորդքիոն փորձերը կատարվել են ծավալային մեթոդով սենյակային ջերմաստիճանում ($t = 23^\circ\text{C}$):



Նկար 2. O_2 -ի և Ar-ի աղսորդքման իզոթերմները
Շիրակի բնական և Fe^{+3} -մորդենիտի վրա, $T=296\text{K}$:

Ինչպես երևում է նկարից, բնական մորդենիտի վրա Ar-ը աղսորդվում է 1,26 անգամ ավելի, քան O_2 -ը: Fe^{+3} -մորդենիտի վրա կատարվում է ռեվերս, ինչպես Ag-մորդենիտի վրա, O_2 -ի աղսորդումը մեծանում է, իսկ Ar-ինը խիստ նվազում է:

*O₂ և Ar գազերի աղսորդցիայի բնութագրերը բնական
և Fe⁺³-մորդենիտի վրա*

Աղսորդառ Աղսորդեմն	W ₀ , սմ ³ գգ ⁻¹		B · 10 ⁶ ասս ⁻²		E, կՋոուլգմոլ ⁻¹	
	P > 160	P < 160	P > 160	P < 160	P > 160	P < 160
Ar/U	0,052	0,016	4,48		9,22	
O ₂ /U	0,052	0,016	4,48		9,22	
Ar/ Fe ⁺³ -U	0,01	0,055	2,75	5,84	11,7	8,01
O ₂ / Fe ⁺³ -U	0,025	0,100	2,86	6,11	11,45	7,82

Բերված տվյալներից երևում է, որ արգոնի համար աղսորդումային տարածության սահմանային ծավալը մեծ ճնշումների դեպքում փոքր է մոտ 5 անգամ, իսկ թթվածնի համար՝ մոտ 2 անգամ: Փոքր ճնշումների դեպքում O₂-ի համար մեծացել է մոտ 6 անգամ, իսկ արգոնի համար՝ 3-4 անգամ: Փոքր ճնշումների դեպքում աղսորդման բնորոշ էներգիան և՛ արգոնի, և՛ թթվածնի համար փոքրացել է, իսկ մեծ ճնշումների դեպքում՝ մեծացել:

Այդ փոփոխությունները բացատրվում են հետևյալ կերպ: Fe⁺³-իոններին բնորոշ հատկությունն այն է, որ դրանց ատոմն ունի 3 չզույգված էլեկտրոն, այսինքն՝ պարամագնիսական մասնիկ է: Թթվածնի մոլեկուլը մույնպես պարամագնիսական մասնիկ է, ունի 2 չզույգված էլեկտրոն: Դա հնարավորություն է տալիս ձգվել Fe⁺³-իոնի կողմից և ավելացնել սորբումը: Ar-ը չունի չզույգված էլեկտրոն, այդ պատճառով սորբումն ավելի փոքր է:

Այսպիսով, Fe⁺³-մորդենիտը, որ պարունակում է $\omega(Fe^{+3}) = 0,02\%$ երկաթ և ավելի էժան է, քան Ag-մորդենիտը, հաջողությամբ կարելի է կիրառել Ar-ի և O₂-ի խառնուրդը բաժանելու համար, ինչպես նաև արգոնը թթվածնից մաքրելու և մաքուր արգոն ստանալու համար:

Գազերի մաքրումն ածխաթթու գազի անցանկալի խառնուկից ակտուալ խնդիր է: Այն հատկապես կարևոր է հետևյալ տեխնոլոգիական պրոցեսներում՝ պաշտպանիչ մթնոլորտի ստեղծումը, բնական գազերի մաքրումը, մաքուր էթանի, էթիլենի, պրոպանի և ջրածնի ստացումը, փակ համակարգերում մթնոլորտի ռեգեներացիան (օրինակ կոսմիկական մավերում, մրգերի և բանջարեղենի պահպանման, մետալուրգիական) պրոցեսներում:

CO₂-ից գազերի մաքրման եղանակներից մեկը հիմնված է մորդենիտի սորբումային ընտրողականության վրա:

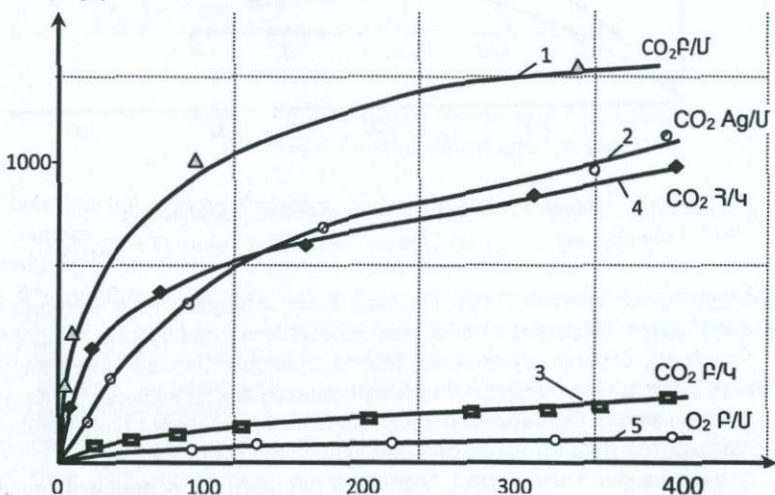
CO₂-ի մոլեկուլները բավականին փոքր են, նրանց կինետիկական տրամագիծը հավասար է $d(CO_2) = 3,3\text{\AA}$, այն դեպքում, երբ մորդենիտի պատուհանի չափերը $\sigma_U = 3,9\text{\AA}$:

CO₂-ը հեշտությամբ մտնում է մորդենիտի խոռոչի մեջ: CO₂-ի մոլեկուլը բևեռային չէ և չունի դիպոլ մոմենտ, սակայն C=O կապի բևեռայնությունը և π -կապի առկայությունը բերում է ատոմի միջուկի համդեպ էլեկտրոնների ասիմետրիկ դասավորության: Էլեկտրոնային խտության ոչ սիմետրիկ բաշխումը քանակապես չափվում է կվադրուպոլ մոմենտով, որը CO₂-ի դեպքում հավասար է $M(CO_2) = 0,64\text{\AA}$:

Շնորհիվ կվադրուպոլ փոխազդեցության CO_2 -ի ադսորբման էներգիան մեծանում է: Կատիոնները CO_2 -ի համար հանդիսանում են բնորոշ ակտիվ կենտրոններ:

Ag-մորդենիտի միջոցով օդից ստացվող Ar-ը որպես խառնուկ պարունակում է CO_2 : Ցանկալի է ազատվել երկու խառնուրդներից էլ (O_2 և CO_2) միևնույն սորբենտի օգնությամբ: Տվյալ դեպքում այդ սորբենտներն են մոդիֆիկացված կլինոպտիլոլիտը և մորդենիտը: Շիրակի բնական մորդենիտից ստացվել է Ag-մորդենիտ, իսկ Նոյեմբերյանի բնական կլինոպտիլոլիտը մշակվել է 0,1N KOH-ի լուծույթով 4 ժամ: Երկու ցեղիքներն էլ ենթարկվել են ջերմավակուումային մշակման $t=450^\circ\text{C}$ և $P=10^{-3}$ մմ ս.ս. պայմաններում: Ադսորբումը չափվել է ծավալային սարքի օգնությամբ:

a, մկմոլ/գ



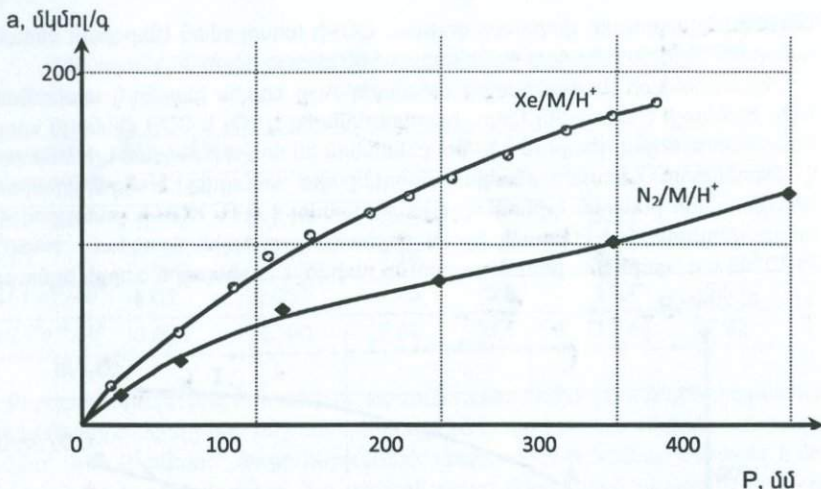
Նկար 3. CO_2 -ի ադսորբման իզոթերմը Նոյեմբերյանի բնական (3) և KOH-ով մշակված (4), Շիրակի բնական (1) (5) և Ag-մորդենիտի (2) վրա:

Համեմատության համար բերված է O_2 -ի ադսորբումը բնական մորդենիտի վրա:

Ատոմային էլեկտրակայաններում առաջանում է քսենոն, որի կլանումը Հայաստանի համար ակտուալ է: Ատոմային էլեկտրակայաններում միջուկային վառելիքի ուրան-235-ի տրոհման ժամանակ առաջանում են ռադիոակտիվ քսենոնի իզոտոպները: Չնայած դրանք առաջանում են փոքր քանակներով, սակայն ունեն արտահայտված սեփական ռադիոակաաիվություն:

Այդ պատճառով անհրաժեշտ է կլանել ռադիոակտիվ քսենոնը հեռացող գազերից, ինչը նպատակահարմար է իրականացնել բնական ցեղիքներով հետագա թաղման նպատակով:

Ինչպես երևում է նկար 4-ից, N_2 -ը ադսորբվում է 1,7 անգամ քիչ, քան Xe-ը, իսկ բնական մորդենիտի վրա Xe-ը չի ադսորբվում, իսկ N_2 -ը ադսորբվում է 3,5 անգամ ավելի, քան մոդիֆիկացված մորդենիտի վրա: Xe-ի ադսորբման իզոթերմը բավարար չափով նկարագրվում է Լենգմյուրի և Դուբինինի-Ռադուլսկիի հավասարումներով:



Նկար 4. Xe-ի և N_2 -ի ադսորբման իզոթերմները
աղաթթվով մշակված Շիրակի մորդենիտի վրա, ($T = 12,6^\circ\text{C}$)

Ադսորբցման բնութագրերից հետևում է, որ սորբենտն ունի սորբումային երկու տեսակի կենտրոններ, ընդ որում բարձր ճնշումներում դրանք ավելի ակտիվ են:

Այսպիսով, ազոտի ադսորբումը HCl -ով մշակված Շիրակի մորդենիտի վրա 1,7 անգամ փոքր է Xe-ի ադսորբումից և այդ պատճառով ռադիոակտիվ Xe-ը կարելի է բաժանել ազոտից: Բաժանման համար կարելի է օգտագործել նաև Շիրակի բնական մորդենիտը, որի վրա Xe չի ադսորբվում, իսկ ազոտն ադսորբվում է:

Իոնափոխանակումը կտրուկ ազդում է ցեոլիթի ադսորբումային հատկությունների վրա: Իոնափոխանակման միջոցով կարելի է կարգավորել ցեոլիթի սորբումային և կատալիտիկ հատկությունները: Բնական մորդենիտը հիդրման ռեակցիաներում չունի կատալիտիկ հատկություններ, սակայն Pd -մորդենիտն ունի արտահայտված կատալիտիկ հատկություններ:

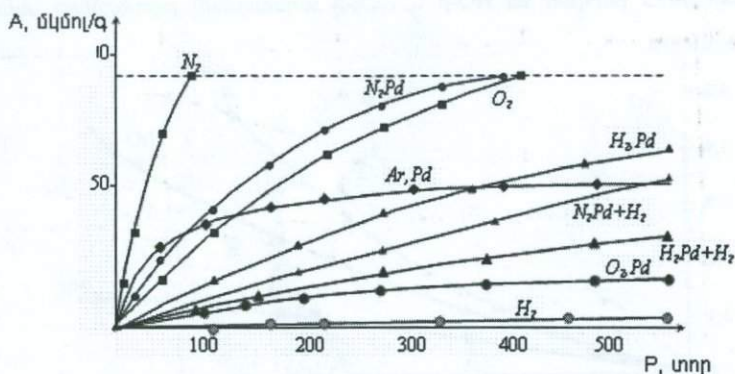
Իոնափոխանակման եղանակով Շիրակի բնական մորդենիտից պատրաստվել է Pd -մորդենիտ, որտեղ պալադիումի պարունակությունը կազմել է ($\omega(\text{Pd}) = 0,02\%$):

Ադսորբենտի վերականգնումը կատարվել է երկու եղանակով.

1. Ջերմային վերականգնում օդի հոսքում 450°C ջերմաստիճանում 4 ժամ: Կատալիզատորը (ցեոլիթը) սևանում է:
2. Ջերմային վերականգնում ջրածնի հոսքում 230°C ջերմաստիճանում և $V=2,56\text{լգժամ}^{-1}$ արագությամբ 3 ժամ:

Կատալիզատորի ակտիվությունը չափվել է ռեֆրակտոմետրական եղանակով բենզոլի հիդրման ռեակցիայի օրինակով

Ուսումնասիրվել է բնական և Pd -մորդենիտի վրա O_2 , H_2 , Ar , N_2 գազերի ադսորբցիան ծավալային մեթոդով: Նկար 5-ում բերված են այդ գազերի ադսորբման իզոթերմները 230°C -ի պայմաններում:



Նկար 5. O_2 , H_2 , Ar , N_2 -ի աղսորթման իզոթերմները բնական և Pd -մորդենիտի վրա: $t = 230^\circ C$

Աղսորթման տվյալները մշակելու համար կիրառել ենք Դուբինինի-Ռադուշկիչի հավասարումը:

Ստացվել է, որ ջրածնի սորբումը փոքր ճնշումների տակ իրականացնում է մեծ ծավալի խռոչներում: Ճնշումը մեծացնելիս, այն իրականացնում է նաև փոքր ծավալի խռոչներում, այսինքն ջրածնի աղսորթման իզոթերմը օդում մշակված Pd/U նմուշի համար նկարագրվում է երկանդամանի հավասարումով:

Այդ փաստը բացատրվում է նրանով, որ Pd/U վերականգնումը առանց ջրածնի հոսքով հանգեցնում է նրան, որ Pd -ը ֆիքսվում է փոքր խռոչներում նախնականների ձևով: Ջրածնով մշակումը մեծացնում է վերականգնված պալադիումի միգրացիան դեպի ցեոլիթի մակերևույթը: Այս դեպքում սողալիտային խռոչներում բացակայում է պալադիումը և փոքրանում է ինչպես ազոտի, այնպես էլ թթվածնի աղսորթումը:

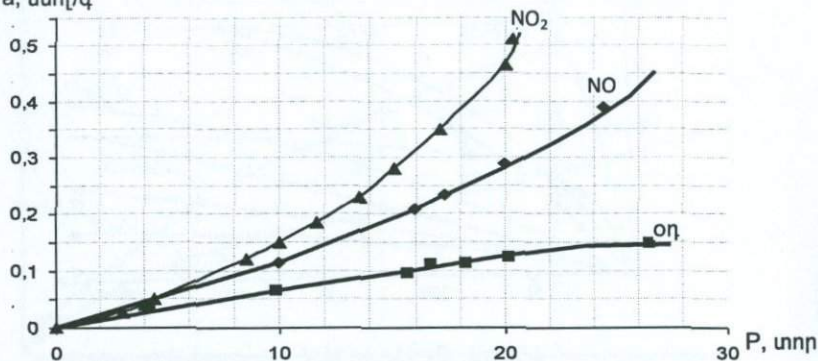
Այսպիսով, օդում մշակված Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Pd -մորդենիտն ունի ջրածնի հանդեպ մեծ սորբումային ընտրողականություն և կարող է կիրառվել տարբեր գազային խառնուրդներից ջրածնի կլանման համար:

Քիմիական արդյունաբերության, ավտոտրանսպորտի, էներգետիկայի անընդհատ զարգացումը բերում է մթնոլորտ արտանետվող վնասակար նյութերի քանակի մեծացման: Գազային արտանետումներից առավել տոքսիկ են ազոտի օքսիդները: Հայաստանում այդ հիմնախնդիրն ակտուալ է դարձել Վանաձորի քիմիական կոմբինատի հնարավոր վերագործարկման հետ կապված:

Բնական և մոդիֆիկացված ցեոլիթներն ավելի մեծ ակտիվություն ունեն ազոտի օքսիդների հեռացման համար, քան NaX սինթետիկ ցեոլիթը: Հեռացող գազերն ազոտի օքսիդներից մաքրելու համար հաջողությամբ կիրառում են կլինոպտիլոլիտ և մորդենիտ պարունակող տուֆերը: Աշխատանքում ուսումնասիրվել է NO -ի և NO_2 -ի աղսորթումն Ամասիայի բնական մորդենիտից ստացված Na -մորդենիտի վրա:

Ցեոլիթը ենթարկվել է իոնափոխանակման, այնուհետև ջերմավակուումային մշակման $t = 456^\circ C$ և $P = 10^{-3}$ մմ ս.ս պայմաններում 4 ժամ:

Նկար 6-ում բերված են NO-ի և NO₂-ի աղսործման իզոթերմերը սենյակային պայմաններում:



Նկար 6. NO₂-ի, NO-ի և O₂-ի աղսործման իզոթերմերը սենյակային պայմաններում ($t = 21^\circ\text{C}$)

NO₂-ի մեծ աղսործումային տարածությունը բացատրվում է NO₂-ի զգալի դիպոլ մոմենտով ($\mu = 0,32 \cdot 10^{-3}$ կլ.մ) և ցածր եռման ջերմաստիճանով ($t_{\text{եռ}} = 20,7^\circ$): Փոքր բնորոշ էներգիան բացատրվում է նրանով, որ NO₂-ի համարյա բոլոր մոլեկուլները դիմերացված են (մոտ 11 մոլեկուլ խոռոչում): Յուրաքանչյուր առանձին NO₂ մոլեկուլ շրջապատված է N₂O₄ մոլեկուլներով, որոնք էկրանացնում են դիպոլ-կատիոնի փոխազդեցության դաշտը:

Հիմնարկի գլխում բերված են O₂, N₂, Ar, H₂ գազերի բաժանման արդյունքները քրոմատոգրաֆիական եղանակով: Որպես աղսործենտ ընտրվել է Շիրակի Ag-մորդենիտը (0,02% և 0,01%):

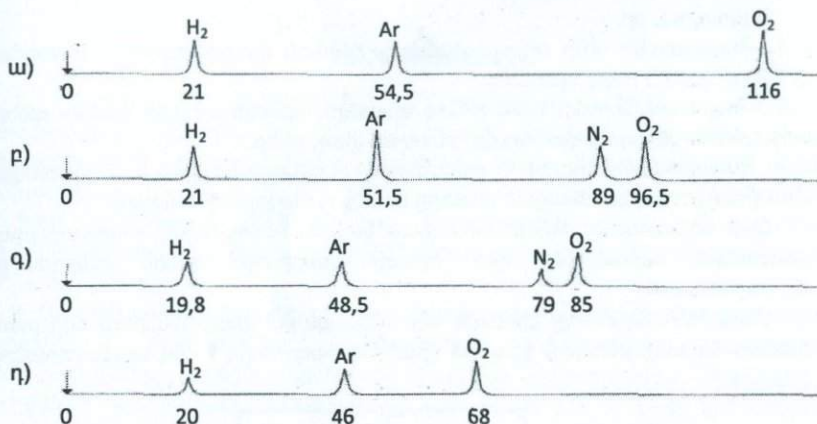
Արժաթ-իոնափոխանակված մորդենիտները փորձարկումից առաջ ենթարկվել են վակուումաջերմային մշակման $T = 450^\circ\text{C}$ և $P = 10^{-3}$ տոր պայմաններում, 4 ժամ:

Իոնափոխանակումը կատարվել է հետևյալ կերպ՝ 0,63-0,31մմ չափի մորդենիտի հատիկները լվացվել են թորած ջրով և չորացվել 110°C -ում 1,5 ժամ տևողությամբ: Հետո ավելացվել է AgNO₃-ի լուծույթ 4,5 ժամ: Այնուհետև լվացվել է 2լ ջրով:

Քրոմատոգրաֆիական փորձի պայմանները հետևյալն են.

- քրոմատոգրաֆ «JIXM-8»
- աշտարակի երկարությունը $l = 2$ մ
- աշտարակի տրամագիծը $d = 3$ մմ
- ցեղիթի զանգվածը $m_g = 16 \cdot (\omega = 0,02\%)$ $m_g = 12,2 \cdot (\omega = 0,1\%)$
- խցիկի ջերմաստիճանը $T = 18, 28, 38, 48^\circ\text{C}$
- դետեկտորն աշխատել է ջերմահաղորդականության սկզբունքով
- կրող գազ - հելիում:

0,02% Ag պարունակող մորդենիտը բաժանում է H₂, O₂, Ar, N₂ խառնուրդը, ընդ որում O₂-ը զգալիորեն ուշ է դուրս գալիս (մկ. 7):



Նկար 7. Ar, O₂, N₂, H₂ խառնուրդի բաժանումը Շիրակի Ag/U-ի վրա
 $\omega(Ag) = 0,02\%$ ա) $t = 18^\circ C$ բ) $t = 28^\circ C$ գ) $t = 38^\circ C$ դ) $t = 48^\circ C$:

Աղյուսակ 4

Շիրակի արծաթ-մորդենիտի վրա $\omega(Ag) = 0,02\%$ O₂, Ar, N₂, H₂,
 գազերի իզոստերիկ ջերմությունները և մի քանի ֆիզիկական հատկությունները

Գազ	Կվարտուսային մոմ. $\text{\AA}^3$	Բնառայություն $\text{\AA}^3$	Կիմետ. տրամ. $\text{\AA}$	$\omega(Ag)=0,02\%$ ΔH կՋ/մոլ			$\omega(Ag)=0,1\%$ ΔH կՋ/մոլ	$\omega(Ag)=0,02\%$ ΔH կՋ/մոլ
				ΔH	ΔH_1	ΔH_2	ΔH	ΔH
O ₂	0,1	1,2	2,8	17,65	12,8	4,8	18,13	22,51
Ar	0	1,6	3,84	6,55	0	6,55	9,56	15,06
N ₂	0,31	1,4	3,11	10,73	5,23	5,637	5,14	33,35
H ₂	0	0,6	2,4	2,416	0	2,416	1,88	6,36

Այսպիսով, Շիրակի բնական մորդենիտից իոնափոխանակման միջոցով ստացված Ag մորդենիտի ($\omega(Ag) = 0,02\%$) վրա O₂-ի ադսորբման իզոստերիկ ջերմությունը մոտ 3 անգամ մեծ է Ar-ի ադսորբման ջերմությունից:

Վեցերորդ գլխում բերված են տվյալներ, որոնց հիման վրա առաջարկվել է Շիրակի և Նոյեմբերյանի մոդիֆիկացված ցեոլիթային տուֆերի կիրառումը արդյունաբերության մեջ:

Հայաստանում հայտնաբերվել են մորդենիտի և կլինոպտիլոիտի խոշոր պաշարներ, որոնք նախկին ԽՍՀՄ-ի տարածքի ամենամեծն են:

Ակնհայտ է, որ.

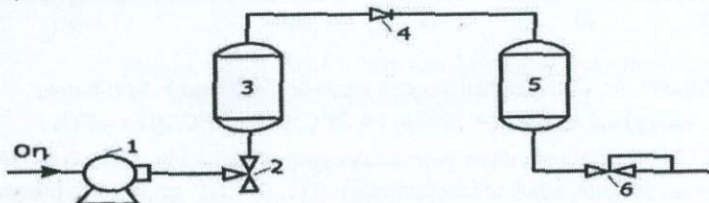
1. Հայաստանն ունի օդի բաժանման ճնշման փոփոխությամբ աղսորման ճՓԱ (PSA) սարքերի լուրջ պահանջ,

2. Հայաստանն ունի ճՓԱ (PSA) սարքերի պատրաստման համար անհրաժեշտ աղսորբենտների բնական հումք՝ բնական ցեոլիթներ,

3. Հայաստանն ունեցել է զարգացած մեքենաշինություն և էլեկտրատեխնիկա ճՓԱ(PSA) սարքերի մնացած մասերը կոմպլեկտավորելու համար:

Ըստ երկարաժամկետ տնտեսական կանխատեսումների, «հարստացված օդի» հիմնական սպառողներ դեռ երկար տարիներ կլինեն էներգետիկան և մետալուրգիան:

Մենք PSA եղանակը կիրառել ենք սենյակային պայմաններում օդի բաժանման համար Շիրակի բնական ցեոլիթի վրա: Օգտագործվել է մեկ աղսորբերանոց սարք (նկար 8):



Նկար 8. Օդի բաժանման PSA լաբորատոր սարքի ուղվագիծը:

1 - կոմպրեսոր, 2 - եռամուտք փական, 3 - մորդենիտով լցված աղսորբեր, 4 - փական, 5 - ռեսիվեր, 6 - փական

Թթվածնի պարունակությունը օդի շիթում որոշել ենք քրոմատոգրաֆիական եղանակով:

Աղսորբերը է լցվել 1,25 մմ չափի Շիրակի բնական ցեոլիթ: Մինչև լցնելը ցեոլիթը ենթարկվել է ջերմավակուումային մշակման ($P = 10^{-3}$ մմ.ս.ս. և $t = 350^{\circ}\text{C}$): Փորձերը ցույց են տվել, որ ջրային գոլորշիների առկայությունը օդում գործնականորեն չի ազդում ո՛չ թթվածնի բաղադրության և ո՛չ էլ սարքի արտադրողականության վրա: Այդ պատճառով խոնավությունը օդում չի նորմավորվել:

1 կոմպրեսորը օդը ներծծում է, սեղմում և ավտոմատ կարգավորիչ փականի միջոցով տալիս 3 աղսորբեր, որը լցված է Շիրակի բնական մորդենիտով: Ճնշումը դառնում է 2 մթն:

Ինչպես արդեն ցույց ենք տվել, ազոտը Շիրակի բնական մորդենիտի վրա մոտ 3 անգամ ավելի լավ է աղսորբվում, քան թթվածինը և արգոնը: Այսպիսով, ազոտը կլանվում է մորդենիտի կողմից, իսկ օդը հարստանում է թթվածնով և արգոնով: Թթվածնով հարստացված օդը 4 փականի միջոցով մտնում է 5 ռեսիվեր, որտեղից էլ 6 փականի միջոցով տրվում է սպառողին: 3 աղսորբերում աղսորբենտի հագեցնալուց հետո 4 փականը փակվում է և բացվում է 2 փականը, ճնշումը 3 աղսորբերում ընկնում է և դառնում է 1 մթն: Ազոտը դեսորբվում է և արտանետվում մթնոլորտ: Աղսորբենտը ռեգեներացվում է: Լրիվ ռեգեներացնելու համար 4 փականը բացվում է և 5 ռեսիվերից թթվածնով հարստացած օդի որոշ չափաբաժին մղվում է 3 աղսորբեր: Թթվածինը փաստորեն վկանում է 3 աղսորբերը ազոտից: Աղսորբերը լրիվ ռեգեներացվում է, այնուհետև պրոցեսը կրկնվում է:

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆ

1. Քիմիական, ռենտգենյան և դերիվատոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել են Շիրակի բնական մորդենիտի և Նոյեմբերյանի բնական կլինոպտիլիտի ֆիզիկաքիմիական հատկությունները, միներալոգիական կազմը և քիմիական բաղադրությունը: Մորդենիտի պարունակությունը Շիրակի ցեոլիթային տուֆում կազմում է 40-80%, իսկ Նոյեմբերյանի ցեոլիթային տուֆերում կլինոպտիլիտի պարունակությունը 70 - 85% է: Երկու ցեոլիթներում գերակշռում են Ca^{2+} և K^+ իոնները:

2. Առաջին անգամ Շիրակի բնական մորդենիտից իոնափոխանակման միջոցով ստացվել է Ag-մորդենիտ, Fe^{+3} -մորդենիտ, Pd-մորդենիտ, Na-մորդենիտ: Կլինոպտիլիտից ստացել ենք հիմքով մշակված կլինոպտիլիտ: Չափվել է Ag-մորդենիտի պատուհանի տրամագիծը, որն ավելի մեծ է O_2 -ի կինետիկական տրամագծից և ավելի փոքր Ar-ի կինետիկական տրամագծից:

3. Առաջին անգամ ծավալային եղանակով ուսումնասիրվել են Շիրակի մորդենիտից ստացված իոնափոխանակված Pd-մորդենիտի վրա H_2 -ի, O_2 -ի և N_2 -ի ադսորբումային հատկությունները և H_2 -ի նկատմամբ կատալիտիկ հատկությունները վերականգնումից հետո: Pd-մորդենիտի վերականգնումը կատարվել է երկու ձևով՝ օդում ջերմային մշակմամբ և ջրածնով վերականգնելով: Առաջին դեպքում ջրածնի ադսորբումային տարողությունը մեծացել է, երկրորդ դեպքում՝ փոքրացել: Ջրածնով վերականգնված Pd-մորդենիտի կատալիտիկ հատկությունները 5 անգամ փոքր են, քան օդում մշակված Pd-մորդենիտին:

4. Օդում մշակված Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Pd-մորդենիտը ունի մեծ ադսորբումային տարողություն ջրածնի նկատմամբ և կարող է կիրառվել տարբեր գազային խառնուրդներից ջրածինը կլանելու համար:

5. Առաջին անգամ ուսումնասիրվել է ռադիոակտիվ Xe-ի սորբումն աղաթթվով մշակված Ag-մորդենիտի վրա: Xe-ի սորբումը 1,7 անգամ մեծ է N_2 -ի սորբումից և այդ պատճառով ռադիոակտիվ Xe-ը կարելի է բաժանել ազոտից: Բաժանման համար կարելի է օգտագործել նաև Շիրակի բնական մորդենիտը, որի վրա Xe-ը չի ադսորբվում, իսկ N_2 -ը ադսորբվում է:

6. Քրոմատոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել է H_2 , O_2 , N_2 , Ar գազերի ադսորբումը Ag-մորդենիտի վրա: Նշված գազերը տարբեր չափով են սորբվում Ag-մորդենիտի վրա, որը կարելի է օգտագործել որպես ադսորբենտ նշված գազերը բաժանելու համար: Քրոմատոգրաֆիական տվյալների հիման վրա հաշվարկվել են H_2 , O_2 , N_2 , Ar գազերի ադսորբման իզոստերիկ ջերմությունները: Ag-մորդենիտի վրա O_2 -ի ադսորբման իզոստերիկ ջերմությունը մոտ 3 անգամ մեծ է Ar-ի ադսորբման ջերմությունից: Կվադրուպոլային մոմենտով պայմանավորված սորբման ջերմության բաղադրիչը (ΔH_2) թվածնի համար մոտ 2,5 անգամ ավելի մեծ է, քան N_2 -ի համար: Մինչդեռ պետք է լիներ հակառակը՝ քանի որ N_2 -ի կվադրուպոլային մոմենտը մոտ 3 անգամ մեծ է O_2 -ի մոմենտից:

7. Նախագծվել է պատրաստվել է Ar-ի և O_2 -ի բաժանման լաբորատոր սարք Ag-մորդենիտի հիման վրա՝ արգոն ստանալու նպատակով:

Ատենախոսությանը վերաբերող հրապարակումները

1. Փ.Ա.Григорян, М.А.Шахназарян, А.Р.Хачатрян, А.Ш.Григорян.Адсорбция углекислого газа на природном и Ag-мордените Ширакского месторождения. // Химический журнал Армении, 2008, том 61, № 3-4, с. 364-369.

2. Ֆ.Գրիգորյան, Մ.Շահնազարյան. Ածխաթթու գազի ադսորբցիան Նոյեմբերյանի բնական և հիմքով մշակված կլինոպտիլոլիտի վրա: // ISSN 1829-1309, Հայաստանի պետական ճարտարապետական համալսարանի (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր-75 գիտական և մեթոդական հոդվածների ժողովածու, Մաս 1, 2008, 65-68 էջեր:

3. Ֆ.Գրիգորյան, Մ.Շահնազարյան, Ա.Գրիգորյան. Թթվածնի և արգոնի ադսորբցիայի ուսումնասիրությունը Fe^{3+} -մորդենիտի վրա, ստացված Շիրակի բնական մորդենիտից// ISSN 1829-1309, Հայաստանի պետական ճարտարապետական համալսարանի (Պոլիտեխնիկ) Լրաբեր-76 գիտական և մեթոդական հոդվածների ժողովածու, Հատոր 1, N 2, 2009, 863-866 էջեր:

4. Մ.Շահնազարյան. Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Pd-մորդենիտի ադսորբցիոն հատկությունները // ISSN 1829-071x, Տեղեկատվական տեխնոլոգիաներ և կառավարում 2, 2009, 40-45 էջեր:

5. Մ.Ա.Շահնազարյան, Ֆ.Հ.Գրիգորյան, Ա.Շ.Գրիգորյան. Թթվածնի և արգոնի ադսորբցիան Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Ag-մորդենիտի վրա քրոմատոգրաֆիական եղանակով // ISSN 1829-071x, Տեղեկատվական տեխնոլոգիաներ և կառավարում 8, 2009, 79-88 էջեր:

6. Փ.Ա.Григорян, М.А.Шахназарян. Адсорбция ксенона на Ширакском мордените, обработанном кислотой // ISSN 1829-071x, Информационные Технологии и Управление 8, 2009, ст. 107-112

7. J.K.Sukiasyan, A.G.Ketyan, M.A.Shahnazaryan, A.E.Baghdasaryan, S.P.Davtyan. Synthesis of Nanocomposites based on Nanofillers Obtained from Powders of Local Fossil by Frontal Polymerization and Investigation of Thermochemical Properties of the Obtained Samples. // "USE OF SECONDARY RAW MATERIALS AND NATURAL RESOURCES IN SERVICE OF HUMAN AND TECHNOLOGICAL PROGRESS", International Conference, November 2011, Tbilisi, pp. 58-59

8. А.О.Тоноян, М.А.Шахназарян, М.Г.Амамчян, А.Г.Хачатрян, С.П.Давтян. Фронтальная сополимеризация акриламида с метилметакрилатом, стиролом в присутствии наночастиц SiO_2 , TiO_2 , Теплофизические свойства полученных нанокомпозитов. // Известия Национальной Академии наук Армении и Государственного Инженерного университета Армении, Серия технических наук, LXVI, Том 1, 2013, Ереван, стр. 45-52

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ КАТИОНАМИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ АРМЕНИИ

РЕЗЮМЕ

Ценность ионнообменных клиноптилолитов и морденитов обусловлена регулируемостью их избирательной сорбционности, низкой себестоимостью и возможностью их использования без предварительного обогащения. В настоящее время имеется большая нужда (востребованность) в воспроизводстве производственных мощностей Армении с использованием природных дешевых адсорбентов, т.е. ионообменных цеолитов местного происхождения. Это, в первую очередь, адсорбционные устройства на основе природных ионнообменных цеолитовых туфов, с целью выделения из воздуха кислорода, азота и аргона (ламповый завод, металлургические заводы, утилизация углекислого газа и водорода, окиси азота, выделяемых на заводах в Капане, Алаверди, Каджаране, поглощение радиоактивного ксенона из газов, выделенных атомной электростанцией). Таким образом изучение свойств местных армянских ионообменных цеолитов, в частности, ширакского морденита и ноемберянского клиноптилолита актуально и требуются дополнительные исследования их адсорбционных и каталитических свойств.

Целью данной работы является оценка сорбционно-разделительных свойств морденитовых пород Ширакского месторождения и клиноптилолитовых пород Ноемберянского месторождения на основе их комплексного физикохимического исследования. В соответствии с этим были поставлены следующие задачи:

- изучение физикохимических свойств Ширакского морденита и Ноемберянского клиноптилолита химическим, рентгенографическим, дериватографическим методами,
- изучение адсорбции O_2 и Ar на природном и модифицированном Ag-мордените и Fe^{+3} мордените,

- изучение адсорбции Хе на природном и модифицированном мордените,
- изучение адсорбции CO_2 на природном и модифицированном мордените и клиноптилолите,
- изучение адсорбции NO и NO_2 на природном и модифицированном мордените,
- изучение разделительной способности модифицированных Ширакских морденитов хроматографическим способом по отношению к газам N_2 , O_2 , Ar , H_2 с целью получения высококачественных хроматографических адсорбентов.
- определение изостерических теплот адсорбции N_2 , O_2 , Ar , H_2 на мордените. Определение компонентов изостерических теплот, обусловленных дисперсионным и квадрупольным взаимодействиями,
- разработка адсорбционной PSA технологии для разделения газов на основе модифицированных морденитов Ширакского месторождения.

В работе приведены сравнения по использованию данных адсорбентов в международной практике и подчеркнуты достоинства и преимущества армянских природных цеолитов с финансово-хозяйственной точки зрения. Представлены географические характеристики ноемберянского природного клиноптилолита и ширакского природного морденита. Параллельно с вышесказанными исследованиями уточнен состав местных цеолитов и определены возможные отклонения их формулы от признанных в качестве идеальных стандартов. Исходя из результатов работы, сделан вывод, что полученные в результате модификации ширакский морденит и ноемберяновский клиноптилолит (Ag -морденит, Fe^{3+} морденит, Na морденит, обработанный щелочью клиноптилолит) можно использовать для разделения газов (кислород, азот, аргон, водород) из газовых смесей и поглощения CO_2 , NO , NO_2 из производственных газов. Одновременно, необходимо отметить, что палладий-морденит можно использовать в качестве катализатора в реакциях гидратации.

**SORTION PROPERTIES OF NATURAL ZEOLITES OF ARMENIA
MODIFIED BY DIFFERENT CATIONS**

ABSTRACT

The value of Armenian ion-exchanged clinoptilolite and mordenite is conditioned by the control of their sorbume property selectivity, low cost price, property of dividing molecules according to their sizes and by the fact that they can be used without preliminary beneficiating. Rerun productions of Armenia badly need cheap, natural absorbents - ion-exchanged zeolites. In the first place these are adsorptive devices working on the basis of ion-exchanged natural zeolite tuffs to get oxygen, nitrogen, argon from the air (Lamp plant, Metallurgical plants), it is purification of gases (Kapan Alaverdy, Kajaran) from carbon dioxide, hydrogen. It is consumption of radioactive xenon from the gases emitted by the nuclear power plant. Thus, the study of adsorptive properties of Armenian ion-exchanged mordenite and clinoptilolite is topical and requires additional research.

The aim of the given work is estimation of sorptive-separating properties of mordenite rocks of Shirak occurrence and clinoptilolite rocks of Noyemberyan occurrence on the basis of their complex physicochemical analysis. In conformity with that the following tasks have been set:

- analysis of physicochemical properties of Shirak mordenite and Noyemberyan clinoptilolite by chemical, roentgenographic, derivatographic methods,
- analysis of adsorption of O_2 and Ar on modified on natural and modified Ag- mordenite and Fe^{+3} mordenite,
- analysis of adsorption of Xe on natural and modified mordenite,
- analysis of adsorption of CO_2 on natural and modified mordenite and clinoptelolite,
- analysis of adsorption of NO and NO_2 on natural and modified mordenite,

- analysis of separating power of modified Shirak mordenites clinoptilolites by chromatographic method against N_2 , O_2 , Ar, H_2 gases to obtain high quality chromatographic adsorbents
- definition of isosteric heats of adsorption of N_2 , O_2 , Ar, H_2 on mordenite. Definition of components of isosteric heats conditioned by dispersive and quadrupole interactions,
- development of the adsorption PSA technology for the separation of gases on the basis of modified mordenites of Shirak occurrence.

Comparisons with worldwide experience are provided, as well as financial and economic advantages of natural zeolites of Armenia are pointed out in the work. Geological characteristics of Shirak natural mordenite and Noyemberyan natural clinoptilolite are provided. Parallel with the studies the composition of zeolites has been amended and it has been made possible to ascertain possible deviations of composition from the ideal formula.

Sorbume properties of O_2 , N_2 , Ar, H_2 , CO_2 , NO, NO_2 gases on Armenian and modified zeolite tuffs have been measured by volumetric method and the results of the study have been given.

Proceeding from the results of the work we can conclude that Ag-mordenite, Fe^{+3} -mordenite, Pd-mordenite, Na-mordenite, base processed clinoptilolite obtained from the modification of Shirak natural mordenite and Noyemberyan natural clinoptilolite can be used to separate O_2 , N_2 , Ar, H_2 gas mixtures to consume CO_2 , NO, NO_2 from industrial gases.

Allee

2052