

**СТРУКТУРНАЯ ТРАНСФОРМАЦІЯ І ФАЗОВЫЕ ПРЭВРАЦЕННЯ
АРМЯНСКІХ КВАРЦІТОВ В УСЛОВІЯХ СОПРЯЖЭННАГО
ХІМІЧЕСКАГО ВЦР-ВОЗДЕЙСТВИЯ**

К. Мантэяян, С. Акапян, М. Абраамян

Данное исследование выполнено в Научно-Учебной Базе ГИУА химического профиля при ИХФ НАН РА в рамках университетских 1/6 научных тем (шифры проектов: "97-252" и "1210"). Сообщение относится к циклу работ [1-7] по разработке нового эффективного химического способа целевой комплексной переработки и модификации природного неметаллического высококремнеземистого, глиноземсодержащего и алюмосиликатного минерального сырья с применением метода ВЦР [8,9]. Работа конкретно посвящена некоторым аспектам ВЦР-модификации армянских кварцитов и имеет цел – расширить представления о гетерофазном процессе превращения кварцитов под воздействием ценных газофазных реакций (метод ВЦР), а также продемонстрировать новые факты, полученные в ходе изучения этих ВЦР-реакций. Как уже было показано в [3-7], метод ВЦР позволяет подвергнуть природный кварцит эффективной химической переработке. Имеющиеся на сегодняшний день многочисленные результаты позволяют уже сейчас интенсивно разрабатывать научные предпосылки новых процессов получения высококондиционного сырья для производства различных типов стекла, хрусталя, а также огнестойких материалов на основе природных запасов кварцитов нашей республики. Экспериментальные данные в этой области [3-7] выявили, что некондиционный армянский кварцит в условиях ВЦР-воздействия направленно превращается, модифицируется и активируется с глубоким и достаточным извлечением ненужных примесей, существенным улучшением ряда физико-химических показателей, изменением кристаллической структуры, поверхности микрочастиц и синтезом новых соединений.

Методология исследования

Эксперименты по гетерофазному ВЦР-превращению были поставлены на кварцитах Ехегнадзорского месторождения со степенью измельчения (размерами частиц) от 1,6 до 0,005 мм. В качестве газофазной реакции использовалась цепная химическая реакция хлорирования углеводородов. В опытах применялись газовые смеси углеводород (RH) – хлор (Cl₂) различного объемного соотношения (RH:Cl₂). Кинетическая методика эксперимента, примененная в настоящей работе, в целом описана в [1-2] и конкретно соответствует стандартам и специфике исследований в этом направлении [3-7]. Процесс проводился в струевых условиях реализации цепных реакций, в диапазоне температур T = 500÷850°C и с различной навеской исходного материала. Для определения структурного и фазового состояния исходного и целевого вещества, а также некоторых твердофазных продуктов сопряженного ВЦР-превращения применялись следующие физико-химические методы анализа и диагностики: рентгенофазовый, ИК-спектроскопии, электронной и оптической микроскопии, мессбауэровской спектроскопии. При рентгенофазовом анализе использовались рентгеновские дифрактометрические аппараты моделей "ДРОН" с излучением CuKα. Полученные дифрактограммы расшифровывались и идентифицировались по специальной методике, с помощью рентгенометрической картотеки "ASTM", рентгеноструктурного справочника и рентгенометрического определителя. Фазовый состав образцов определялся на основе рентгенограмм, данных литературных источников [10-12] и путем количественных оценок и сравнений. Анализы методом инфракрасной спектроскопии проводились на ИК-спектрометре модели "M-80" (Carl-Zeiss Jena). Образцы для съемок готовились растворением соответствующих игольчато-нитевидных продуктов ВЦР-реакции в абсолютном стабилизированном этиловом эфире (этоксигтан C₂H₅OC₂H₅) и нанесением (с последующим выпариванием растворителя) на "окно" из

бромиды калия KBr (пеллака). Идентификация и интерпретация ИК-спектрограмм проводилась с помощью литературных данных [13,14]. Электронно-микроскопическое исследование осуществлялось с применением сканирующего растрового электронного микроскопа марки "BS-300". Изучаемые образцы фотографировались при различных увеличениях (от 500 до 20000 раз). Визуально-оптическое наблюдение за частицами кварцита до и после ВЦР-воздействия велось с использованием оптического микроскопа "МБС-9" (с увеличением до 98 раз). Для изучения отдельных образцов исходного и ВЦР-модифицированного кварцита использовался метод мессбауэровской спектроскопии, широко применяемый при исследовании примесных атомов железа в структурной кристаллической сетке различных стекол и стеклового сырья [15]. Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре "ЯГРС-4" с источником ⁵⁷Co в Pd.

Результаты и их обсуждение

В связи с общей концепцией научных разработок по гетерофазному ВЦР-превращению кварцитов, а также исходя из важности исследования качественного изменения физико-химических характеристик твердой фазы в режиме ВЦР, перед нами стояла задача более детального изучения вопросов структурной трансформации, фазовых переходов и синтеза соединений на разных стадиях процесса ВЦР-модификации кварцитов. В результате наших экспериментов подтверждено, что структурные микрочастицы кварцита под воздействием цепной реакции сильно разрушаются, изменяются гранулометрические показатели (размеры и форма частиц), а их поверхность становится более однородной и оптимизированной (рис.1, 2 и 3). Происходит одновременное удаление примесей металлов (рис. 5 и 6) и интенсивная модификация со структурными изменениями. В ВЦР-модифицированных кварцитах зафиксированы следующие соединения: SiO₂ в нескольких полиморфных модификациях (α-кварц, β-кварц, γ-квистобалит и тридимит в моноклинной сингонии); в следах – Fe₂O₃ в γ-модификации (оксимангнетит); FeO(OH) в β-модификации; Al(OH)₃ (гидраргин); Al₂Si₂O₅(OH)₄ (каолинит); CaCO₃ (кальцит); (Fe,Mn)₂(OH)[PO₄] (вольфрейт); метасиликат магния Mg₂Si₂O₆ (клиноэпстатит); (Mg,Fe)Si₂O₃(OH)₄ (ангигорит), а также не до конца идентифицированная абсолютно аморфная фаза. При определенном ВЦР-режиме в газовой фазе были синтезированы нитевидно-игольчатые образования. Этот интересный факт требует дальнейшего исследования и может привести к новым научным и практическим результатам. На рис.4 приведена ИК-спектрограмма образца нового продукта-образования. Спектрограмма показывает сильную полосу поглощения при 695 см⁻¹ и более слабое поглощение при 1345 см⁻¹. В области 800÷1100 см⁻¹ видны три широкие полосы поглощения при 800 см⁻¹, 1020 см⁻¹ и 1090 см⁻¹. Учитывая использованные газофазные реагенты (Cl₂ + RH), можно считать, что полоса поглощения при 695 см⁻¹ относится к валентному колебанию связи ν (C–Cl), а полоса поглощения 1345 см⁻¹ является первой гармоникой поглощения ν (C–Cl). Отсутствие поглощения в области 1350÷1600 см⁻¹ и 2700÷3200 см⁻¹ (области поглощений деформационных и валентных колебаний с участием СН-связей) говорит о том, что этот продукт ВЦР-реакции – полностью прохлорированный углеводород RH. Широкие полосы поглощений в области 800÷1100 см⁻¹ (широта линии) нами отнесены к твердофазному (кристаллическому) поглощению кварцита. Это обстоятельство может свидетельствовать о наличии в образовании также Si–O связи. Таким образом, совокупность экспериментальных данных показывает, что вопросы структурных трансформаций и фазовых превращений армянских кварцитов в условиях сопряженного химического ВЦР-воздействия приобретают особую научную актуальность и требуют специального изучения.

Выражается благодарность структурным подразделениям ИХФ НАН РА, ИПШФ НАН РА и ИОНХ НАН РА за содействие при проведении ряда аналитических исследований.

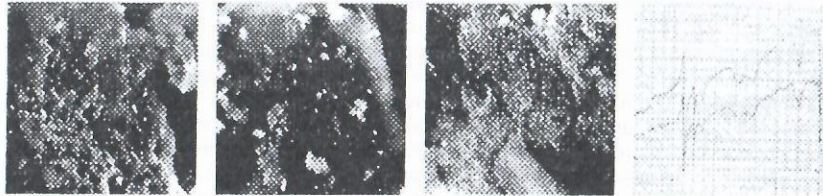


Рис.1. Частицы исходного кварцита (увеличение $\times 5000$). Рис.2. Частицы ВЦР-переработанного кварцита (увеличение $\times 5000$). Рис.3. Частицы ВЦР-переработанного кварцита (увеличение $\times 20000$). Рис.4. ИК-спектрограмма ВЦР-синтезированного штевидно-ниолятового продукта.

Рис.1. Частицы исходного кварцита (увеличение $\times 5000$). Рис.2. Частицы ВЦР-переработанного кварцита (увеличение $\times 5000$). Рис.3. Частицы ВЦР-переработанного кварцита (увеличение $\times 20000$). Рис.4. ИК-спектрограмма ВЦР-синтезированного штевидно-ниолятового продукта.

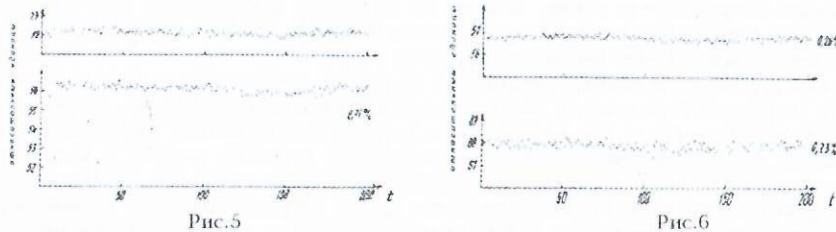


Рис.5. Рис.6.

Рис.5. Данные мессбауэровской спектроскопии по содержанию Fe в 2-х образцах необработанного кварцита. На координатных осях: содержание Fe в относительных единицах — время. Рис.6. Данные мессбауэровской спектроскопии по содержанию Fe в 2-х образцах обработанного ВЦР-способом кварцита. На координатных осях: содержание Fe в относительных единицах — время.

Л и т е р а т у р а

1. Мангашян А.А., Мартиросян В.А., Вардересян Г.Ц., Запросян А.В. Пат. № 1275000 (1994), РФ // Б.И., 1986, № 45.
2. Мангашян А.А., Мартиросян В.А., Арсентьев С.А., Запросян А.В. Пат. № 1758003 (1993), РФ // Б.И., 1992, № 32.
3. Մանթաշյան Ա.Գ., Մանթաշյան Կ.Ա., Սրբենտև Ա.Գ., Մանուկյան Գ.Գ., Սուրիաթյան Ա.Գ., Մեծխոնյան Կ.Յ.: Գյուտի արտ. № 326 Ա2 (1997), ՀՀ // Արդ. Սեփ., 1997, № 1(3), էջ 25.
4. Мангашян К.А., Арсентьев С.А., Манукян Г.А., Мангашян А.А. Конференция. Химическая наука Армении на пороге XXI века. Со. тез. - Ереван, 2000. - С. 177.
5. Мангашян К., Костанян К., Арцруни В., Оганян Р., Манукян Г., Шахоезян А., Арушанян С. Годичная научн. конф. ГИУА. Сб. мат., т. 1 - Ереван, 2000. - С. 71-74.
6. Мангашян К.А. // Хим. ж. Армении. - 2001. - Т. 54, № 3-4, С. 125-129.
7. Мангашян К.А. Автореф. дисс. канд. хим. наук. - Ереван, ИХФ НАН РА, 2001.
8. Мангашян А.А. // Кинетика и катализ. - 1997. - Т.38, № 5. С. 671-677.
9. Mantashyan A.A. // Chemical Physics Reports, 2001, v. 19, № 11, p.2163-2181.
10. ASTM (American Society for Testing Materials). Special technical publication, Philadelphia 3, PA, USA, 1953, № 48D.
11. Миркин А.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: Гос. изд.-физмат. Литературы, 1961.
12. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - М.: Научн. техн. изд., 1957.
13. Накаиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. - М.: Мир, 1965.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. - М.: ИА, 1963.
15. Минтрофанов В.В., Хужакулов Э.С., Богданов В.А., Нагредин Ф.С., Халишев В.Д. // Физика и химия стекла. - 1991. - Т. 17, № 6. - С. 938-961.

ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐՈՔՆԻՄԻԱԿԱՆ ԿԵՐՊԱՓՈԽԻԶՆԵՐԻ RedOx ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ԾԵՐԱՑՄԱՆ ԴՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Գ. Գովսեփյան, Գ. Սիմոնյան, Ա. Թաթարյան, Փ. Չուռարյան, Ս.Մարտիրոսյան, Լ. Դովիաննիսյան, Ա. Ամյան

Կիսահաղորդչային լուսային (արեգակնային) կերպափոխիչները լավ հայտնի էներգիայի աղբյուրներ են, որոնք ֆոտոնային էներգիան անմիջականորեն կերպափոխում են էլեկտրականի: Կիսահաղորդչային անմիջական կերպափոխիչներից ամենաձեռնարկելի է հեշտուրվածքային ձևավորվող էլեկտրաքիմիական է, որտեղ օգտագործվում է կիսահաղորդչային բաղաձեռնի հետ շփվող հատուկ RedOx էլեկտրոլիտ ընձեռնվող կիսահաղորդչային բաղաձեռն-էլեկտրոլիտ իդեալական հարակցման հնարավորություն: Սակայն օգտագործվող RedOx էլեկտրոլիտների ընտրությունը խիստ սահմանափակ է: Բանն այն է, որ բարձր փոխանակային հոսանքի խտությամբ օժտված է կայուն RedOx սիստեմների պոտենցիալը սովորաբար շատ ավելի էլեկտրադրական է, քան նույն միջավայրերում բինար խալկոգենիդային կիսահաղորդիչներինը, այսինքն այդ միջավայրերում վերջիններս բերմոդիանմիկորեն անկայուն են: Այդ առումով այս տիպի կիսահաղորդիչների համար նպատակահարմար է համարվում պոլիսուլֆիդայինը, որը սակայն ծերացման (ինքնաքայքայման) հակում ունի: Այս աշխատանքում ուսումնասիրված է որոշ հավելանյութերի, ֆոսֆատների, գլիցերինի և գլիցինի կայունացուցիչ ազդեցությունն ընդդեմ RedOx էլեկտրոլիտի ծերացման:

RedOx էլեկտրոլիտն ունի հետևյալ բաղադրությունը. 1Մ NaOH : 1Մ Na₂S : 1Մ S, որը այդ նպատակների համար կիրառվող տարածված RedOx համակարգն է [1]: Որպես հավելանյութեր օգտագործվել են գլիցերինը, գլյուկոզան և նատրիումի ֆոսֆատը:

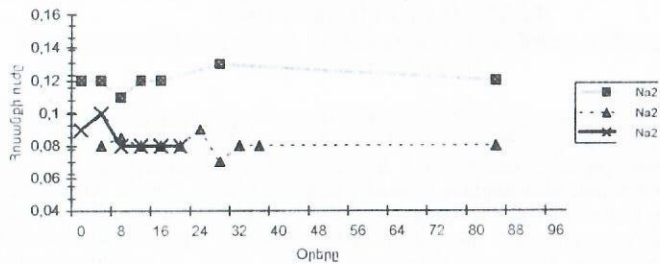
Ծերացման գնահատման առումով նպատակահարմարը և էքսպրեսը պոտենցիոմետրիկ հետազոտությունն է, որը տարվել է 30°C-ում 1սմ² մակերես և 1սմ հեռավորության հարթ պլատինե էլեկտրոդներով էլեկտրոլիտի բջջում հաստատուն հոսանքով և չափվել է լարման անկումը: Վերջինս ներառում է հետևյալ բաղադրիչները՝ $\varphi_w - \varphi_s + \eta_w - \eta_s + IR_{el}$, որտեղ φ_w և φ_s -ն անոդի և կատոդի պոտենցիալներն են, որոնք իրար հավասար են, η_w և η_s -ն համապատասխանաբար անոդի և կատոդի բեռնացումներն են, IR-ը լարման անկումն է էլեկտրոլիտում: Զանի որ ծերացմանը զուգընթաց բացարձակ արժեքներով աճում են անոդային և կատոդային բեռնացումները, ինչպես նաև լարման անկումը էլեկտրոլիտում, ուստի այս մեթոդը մյուսների համեմատ ապահովում է շատ բարձր զգայունություն: Որպես հոսանքի ստաբիլիզացված աղբյուր ծառայում է P5-43 տիպի սարքը:

Չնարավոր բարձր օքսիդավերականգնման հոսանք ստացվում է այն ժամանակ, երբ օքսիդացած և վերականգնված ձևերը որոշակի կոնցենտրացիաներով են հարաբերում և այդ հարաբերությունից ամեն մի շեղում առաջ է բերում տվյալ էլեկտրոլիտի լիցք տեղափոխող հատկությունների վատացում: Հիմնական խնդիրը այստեղ համակարգի կայունության ապահովումն է վերականգնիչների օպտիմալ նորմավորման օգնությամբ: Նկ.1-ում բերված են ժամանակից կախված տարբեր բաղադրության RedOx էլեկտրոլիտների օքսիդավերականգնման հատկությունների փոփոխությունները:

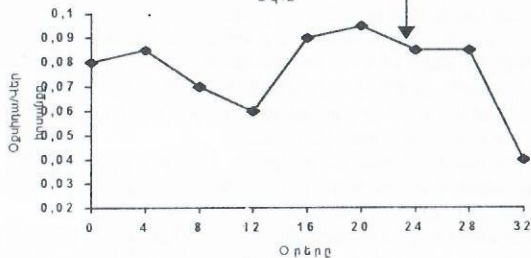
Չետաքրքիր է նշել, որ առանց ֆոսֆատների հավելանյութի RedOx էլեկտրոլիտների ծառայության ժամկետը կազմում է միջինը 30 օր: Ինչպես հետևում է գծագրից, այդ հավելանյութը զգալիորեն բարձրացնում է էլեկտրոլիտի կայունությունը: Սակայն, երբ այդ էլեկտրոլիտը մշակվում է օդով (թթվածնով օքսիդացնելու նպատակով), ապա ֆոսֆատները հակաօքսիդիչ ազդեցություն չեն ցուցաբերում (Նկ. 2):

Նկ.3-ում բերված է գլիցերինի տարբեր պարունակությամբ RedOx էլեկտրոլիտների հատկությունների փոփոխությունն ըստ ժամանակի: Չետաքրքիր է, որ գլիցերինի կոնցենտրացիայի բարձրացմանը ժամանակի ընթացքում հոսանքի ուժն ավելի շեշտակի է ընկնում, քան առանց գլիցերինի ներկայությամբ: Սա հավանաբար պայմանավորված է նրանով, որ գլիցերինի ազդեցությամբ ժամանակի ընթացքում պոլիսուլֆիդի օքսիդացած ձևը վերափոխվում է վերականգնվածի և այդ պրոցեսը այնքան ավելի խորն է, որքան բարձր է գլիցերինի կոնցենտրացիան: Զանի որ RedOx հոսանքի ամենաբարձր արժեքը ստացվում է պոլիսուլֆիդի օքսիդացած և վերականգնված ձևերի արժեքների որոշակի հարաբերության դեպքում, ուստի այստեղ գոյություն ունի գլիցերինի մի օպտիմալ կոնցենտրացիա, որը էլեկտրոլիտի տվյալ շահագործման պայմաններում ծերացման նկատմամբ առավել կայուն է:

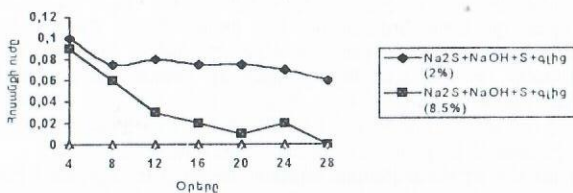
Նկ 1 Պերլիտ-ֆլորների ծեղացման կախվածությունը բաղադրությունից



Նկ 2



Նկ 3



Ինչպես ցույց են տվել ուսումնասիրությունները Redox էլեկտրոլիտի ծեղացումը պայմանավորված է.

- ընտրված էլեկտրոլիտի, առանձնապես նատրիումի սուլֆիդի, մաքրության աստիճանով,
- էլեկտրոլիտի շահագործման տևականությամբ (այն էլեկտրոլիտները, որոնք ավելի տևական են փորձարկվել, դրանք առավել կայուն բնութագրեր են ցուցաբերում),
- հավելանյութերի առկայությամբ:

Գրականություն

1. Martirosyan S. Streamlining CdSe/CdS PEC Characteristics Using Cd Metal Collector. Solar Energy Materials and Solar Cells. Elsevier Science, 70 - P. 115 (2001)

ВЛИЯНИЕ ФТОРИДОВ И СУЛЬФИДОВ НА СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И ХАРАКТЕР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ПЕРЛИТА

Р. Австиян

Развитие сырьевой базы стекольной промышленности, обеспечение ее природными и искусственными материалами было и остается одним из важнейших условий увеличения различных видов и назначения стекол и стекломатериалов. С этой точки

зрения очевидна актуальность работ по применению горных пород и отходов промышленности для получения стекол и стеклокристаллических материалов.

Целью настоящего исследования является создание новых составов стекол как основы для получения материала типа синтетического гранита меллитовой структуры со сферомитовой кристаллизацией.

Стекла варилась на базе арагацского перлита и иджеванского доломита с применением фтора и серы в качестве катализаторов кристаллизации.

Варка стекол, содержащих фториды щелочных и щелочно-земельных металлов, связана с большими трудностями ввиду высокой летучести фторидов и их агрессивности по отношению к варочному сосуду. Степень и характер заглущения, а также кристаллизационные свойства прозрачных стекол сильно зависят от температуры и продолжительности варки. Учитывая эти обстоятельства, температурный режим варки и температура отливки стекла сохранялись постоянными [1].

Стекла в псевдобинарной шихте перлит-доломит образуются при содержании доломита до 60 масс.%. При более высоком содержании этого компонента стеклообразующий состав при отливке кристаллизуется. При более резком охлаждении расплава (скорость охлаждения больше 100 °C/c) удается стекловать расплавы, содержащие до 70% доломита. При определении областей стеклообразования в псевдобинарных системах со фторидами натрия и кальция [при высоком содержании доломита (>65%)] из-за резкого повышения температуры варки (1450 °C) расплавы полностью гомогенизировались. Эти составы были отнесены к границе стеклообразования. Стеклообразование расплавов рассматривалось нами с точки зрения эффекта ликвидуса (рис. 1). При рассмотрении температуры ликвидуса ($T_{лв}$) в псевдобинарной системе перлит-доломит видно, что введение доломита в исходный перлит приводит к повышению $T_{лв}$ до 1155 °C. Резкое увеличение температуры ликвидуса в системе, содержащей более 60 масс. % доломита, и повышение тугоплавкости приводят к прекращению стеклования из-за неполного провара шихты.

Стеклообразование в псевдотройных системах со фторидами натрия и кальция (NaF, CaF₂) изучалось в области расположения полей кристаллизации меллитовых твердых растворов. Прозрачные стекла получают при содержании NaF до 10 масс. % и CaF₂ до 7,5 масс.%.
Ход изменения температур ликвидуса показывает, что введение фторидов (NaF, CaF₂) в исходную стеклообразующую систему приводит к резкому снижению $T_{лв}$. С понижением температуры ликвидуса ($T_{лв}$) снижается величина термической энергии, необходимой для разрыва связей Me-O (Si-O, Al-O и т.д.) в структурных элементах. Одновременно с этим снижается температура варки и осветления стеклообразующего расплава, т.к. увеличение содержания фторидов в составе стекол приводит к значительному снижению вязкости расплава.

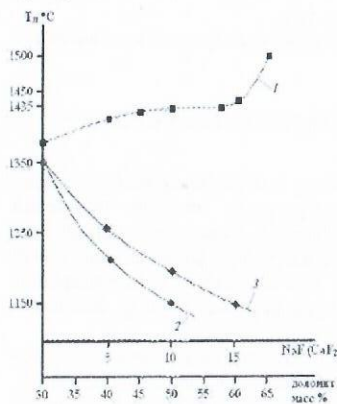


Рис 1. Изменение температуры ликвидуса в системе перлит-доломит-NaF¹ (CaF₂) 1- перлит-доломит 2- перлит-доломит-NaF 3- перлит-доломит-CaF₂

центрации усиливает дифференциацию химического состава стекла, приводящего к заглущению или кристаллизации расплавов, содержащих высокие концентрации фтора.

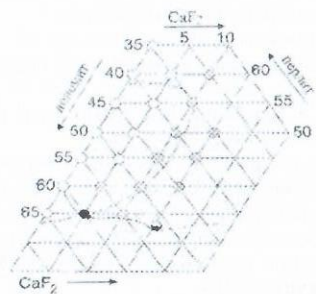


Рис. 2. Стеклообразование в системе перлит-доломит-CaF₂

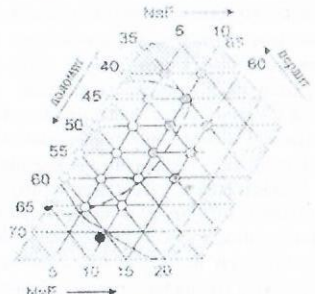


Рис. 3. Стеклообразование в системе перлит-доломит-NaF

Синтез мелинитовых стеклокристаллических материалов возможен на основе высокоглиноземистых составов при использовании сульфидной серы. Введение в эти составы сульфидной серы сдвигает ликвидационные и кристаллизационные процессы в область более низких температур [2]. Синтез стекла, содержащего серу, проводится в восстановительной среде. Цвет стекла свидетельствует о наличии сульфида железа. Серосодержащие стекла осветляются значительно позже, чем фторсодержащие стекла исходного состава. С помощью введения сульфида цинка (при содержании S²⁻ не более 0,25 масс. %) получены стекла светлых тонов. Эти стекла имеют сравнительно высокое пропускание в видимой области спектра и в фиолетовой части имеют более высокое поглощение.

Литература

1. Оганян Р. С., Аветян Р. А. // Армянский хим. журнал XL. 1987. - № 5.
2. Павлушкин Н. М., Саркисов П. А., Орлова А. А. // Журнал всеобщего химического общества им. Д. И. Менделеева т. XXVII. 1982. - № 5.

ՔԻՄԻԿԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐ ՈԱԳԻՈԱԿՏԻՎ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻ ԱՊԱԿԵՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ
Մ. Պետրոսյան

Պեմզա-պեռլիտային ապարները մեր հանրապետության ոչ հանքային հիմնական հարստություններից են: Նրանք օգտագործվում են արդյունաբերության տարբեր ճյուղերում (քիմիական արդյունաբերություն, շինարարություն և այլն): Պեռլիտները գերազանց հումք են տարային ապակու ստացման համար և նրանք երկար տարիներ օգտագործվել են որպես հիմնական հումք Արզնու ապակետարայի գործարանում: Հիմք ունենալով այս աշխատանքի արդյունքները կարելի է զգալի մեծացնել պեմզա-պեռլիտային ապարների օգտագործման ոլորտը, մասնավորապես այնպիսի ճյուղում, ինչպիսին է ռադիոակտիվ թափոնների ապակեցումը:

Հայաստանի Հանրապետությունում գործող Ատոմային էլեկտրակայանի առկայությունը պահանջում է ապակեցման համար տեղական հումքի օգտագործում: Տվյալ դեպքում պեռլիտը կարող է ծառայել որպես ապակեցման հիմնական հումք փոխարինելով թվարցային ալկալիներին, որոնք Հայաստանի տերիտորիայում բացակայում են:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է պեմզա-պեռլիտային ապարներից ռադիոակտիվ թափոնների ապակեցման համար համապատասխան ապակիների ստացման հնարավորությանը, նպատակ ունենալով ստանալ անհրաժեշտ քիմիական կալուստային ապակիներ:

Ներկայումս ռադիոակտիվ թափոնները պահպանվում են բորատային լուծույթների ձևով, որի ապակեցումից ապակու մեջ անցնող օքսիդը B₂O₃-ն է:

Մոդելային ապակիները եվահալվել են Արագածի պեռլիտի, Արարատի կրաքարի, տեխնիկական սողայի և քիմիապես մաքուր (X⁴) բորաթթվի հիման վրա:

Ապակիները եփվել են սիլիտային վառարանում 1350° C-ում 0.5 ժամ պահելով այդ ջերմաստիճանում:

Քիմիական կալուստային արդյունքը որոշվել է հիմնականում փոշու եղանակով: Եփված ապակիների բաղադրությունները և ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակ 1-ում, իսկ աղյուսակ 2-ում նրանք քիմիական կալուստայինները:

Բերված տվյալներից հետևում է, որ B₂O₃-ի ավելացումը պեմզա-պեռլիտային ապարների հիման վրա ստացված ապակիներում բերում է քիմիական կալուստային արդյունքի բարձրացմանը: Այսպես, օրինակ 10^a ապակու կալուստային III կարգի է 0.14% կշռի կորուստներով, իսկ 11^a ապակու, որում B₂O₃-ը 14.5%-է, ունի II կարգի քիմիական կալուստային 0.11% կշռի կորուստներով:

Աղյուսակ 1

Ապակի	Օքսիդների պարունակությունը, զանգվ. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	
1	13	47,15	8,92	23,38	0,71	0,35	4,42	7,63	7,407
2	14	43,4	8,21	21,04	0,657	0,328	4,07	7,05	15,22
3	15	38,66	7,31	19,42	0,58	0,29	3,62	6,49	23,63
4	10 ^a	58,86	11,13	10,44	0,829	0,414	5,55	12,74	---
5	11 ^a	50,33	9,52	8,93	0,709	0,354	4,74	10,89	14,5
6	12 ^a	43,95	8,31	7,80	0,619	0,309	4,14	9,51	25,32
7	13 ^a	54,26	10,26	9,63	0,761	0,380	5,11	11,75	7,81

Հայտնի է, որ B₂O₃ -ի ներմուծումը սովորական սիլիկատային ապակիներում բերում է քիմիական կալուստային մեծացմանը [2]: Մեր դեպքում, երբ ապակու եփման հիմնական էլանյութը պեմզա-պեռլիտային ապարներն են, որոնցում Al₂O₃ -ը մոտավորապես 14.0% է և ստացված ապակու այն կազմում է 8-11%, B₂O₃-ի ազդեցությունը քիմիական կալուստային վրա պահպանվում է:

Այն հանգամանքը, որ B₂O₃-ի ավելացումը պեմզա-պեռլիտային ապարների հիման վրա ստացված ապակիներում նպաստում է քիմիական կալուստային բարձրացմանը (II կարգ), կարող է հիմք հանդիսանալ նրանց օգտագործման համար, որպես ռադիոակտիվ թափոնների ապակեցումը ապակիներ:

Աղյուսակ 2

N	Ապակի	Եփված ապակիների քիմիական կալուստային արդյունքները				Ապակու հիդոլիտ. դաս
		Նմուշի սկզբնակ. քանակ, գր	Նմուշի վերջնակ. քանակ, գր.	Կշռի կորուստ, գր.	Կշռի կորուստ, %	
1	13	2.0857	2.0833	0.0024	0.11	II
2	14	2.2513	2.2488	0.0025	0.11	II
3	15	2.2568	2.2532	0.0036	0.15	III
4	10 ^a	2.4615	2.4579	0.0036	0.14	III
5	11 ^a	2.6142	2.6112	0.0030	0.11	II
6	12 ^a	2.3891	2.3865	0.0026	0.10	II
7	13 ^a	2.3533	2.3510	0.0023	0.09	II

ԸՆԴՈՒՆՄԱՆ ԵՐԱԿԱՑՈՒՄՆԵՐ

Ուսումնասիրված է Հայաստանի պեմզա-պեռլիտային ապարների հիման վրա եվահալված ապակիների քիմիական կալուստային և ցույց է տրված, որ այդ ապակիները կարող են հիմք հանդիսանալ ՉԼԷ-ի ռադիոակտիվ թափոնների ապակեցման համար:

Գրականություն

1. Richards R.S., Plodinec M.J. 18th International Congress in Glass, July 5-10, 1998, San-Francisco, California, USA, Meeting GUIDE ICG -079-A07-001
2. Химическая технология стекла и силикатов. /Под ред. Н.М. Павлушкина. - М.: Стройиздат. - 1983. - 432с.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ ПРИ СПАИВАНИИ ТИТАНА С БОРАТЫМ СТЕКЛОМ

Н. Князьян

Титан и его сплавы, обладая необходимыми показателями механической прочности при высокой температуре, подвергаются коррозии. Температура плавления титана высока (1688 °С), т. е. не вызывает трудностей для получения покрытия, однако модификационное превращение $\alpha \rightarrow \beta$ при 882 °С приводит к короблению металла.

Исследование магниевоалюминоборатных стекол показало, что, обладая сравнительно низкими значениями температуры стеклования (530-560 °С), стекла отличаются высокими значениями электрических характеристик ($T_{к100}$ 515-530 °С) и высокой микротвердостью [(550-575) 10^7 Па].

Смачивание - обязательное условие адгезии и прилипания расплава. При физическом смачивании температура слабо влияет на краевой угол. Исследование смачивающей способности расплава стекла состава, в мол. %: B_2O_3 - 32, Al_2O_3 - 21,5, MgO - 25,5, ZnO - 5,5, MgF_2 - 3,5, ΣMeO - 12 (Me, Ba, Ca, Pb). Методом растекания (рис. 1а) выявлено, что на титане в интервале 650-675 °С проявляется "порог смачивания (θ)". Характерной особенностью этого процесса является и то обстоятельство, что θ изменяется необратимо, и при охлаждении системы подложка-расплава стекла он не принимает прежних значений. Следовательно, можно считать, что в системе титан-стекло механизм адгезии и смачивания расплавом металла обеспечивается, главным образом, силами химического взаимодействия [1]. Температурный интервал спаивания, в котором θ изменяется от 90° до 20°, находится в пределах 720-850 °С. В этом температурном интервале вязкость стекла уменьшается от $10^{4.3}$ до $10^{2.7}$ Па·с (рис. 1в). Здесь принято допущение, что вязкость расплава не меняется из-за взаимодействия между твердой и жидкой фазами, несмотря на то, что на границе раздела расплав-металл такое взаимодействие существует.

Для титана характерно образование слоев окисины, состоящих из подслоев разных оксидов. Около чистого металла располагаются оксиды, соответствующие самой низкой валентности, и при температуре выше 800 °С существуют слои $Ti/TiO/Ti_2O_3/TiO_2$ [2].

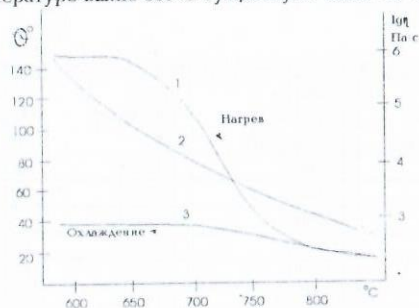


Рис. 1. Изменение краевого угла смачивания и вязкости от температуры

Рентгенографические исследования показали, что при спаивании как в переходном слое, так и в покрытии не образуется кристаллических фаз. Данное позволяет предположить, что в переходном слое образующие оксиды титана растворяются в стеклообразном покрытии. Как видно из рис. 1а, смачивание происходит через определенное время (при повышении температуры до ~650 °С). Задержка смачивания связана, по-видимому, с диффузией жидкой фазы через оксидные пленки титана. Предварительный обжиг титановых подложек показал, что если на поверхности раздела образуется низкий оксид TiO , смачивание значительно лучше, чем при образовании TiO_2 . Присутствие в стекле PbO и MgF_2 , отличающихся высокой коррозионной активнос-

тью и снижающих поверхностное натяжение и вязкость расплава стекла, заметно улучшало смачивание. С помощью сканирующего микроскопа "Самебах" исследовано состояние зоны спаивания стекла с титаном (рис. 2а). Технологический режим спаивания заключался в быстром нагреве в инертной атмосфере (азот) до 800 °С, выдержке при этой температуре 20 мин и последующем инерционном охлаждении. Приведены величины толщины зоны пайки, а также распределение атомов титана и бора в этой зоне. Толщина переходной зоны (~3 мкм) обусловлена диффузией и растворением титана и его оксидов в расплаве стекла.

Исследование микротвердости (H_v) полированной поверхности спаев (рис. 2б) показало, что по мере приближения к переходной зоне намечается некоторое увеличение H_v , что связано, по-видимому, с растворением оксидов титана в размягченном стекле. Наблюдается появление в стекле катионов с малым ионным радиусом и сильным полем, способных строить $[TiO_4]$ группы и изоморфно замещать BO_4 группы.

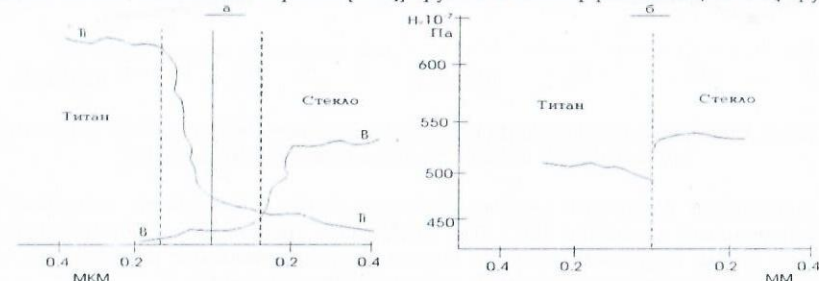


Рис. 2. а) распределение атомов Ti и В в зоне спаивания; б) изменение микротвердости в области спаев

Снижение микротвердости титана близ границы раздела связано с растворением кислорода в титане. Коррозия титана не ограничивается только окислением и образованием оксидов титана-часть кислорода растворяется в металле.

Увеличение продолжительности контакта расплава стекла с металлом способствует образованию толстого переходного слоя (до >15-20 мкм) за счет диффузии кислорода.

Этот слой способствует появлению пузырьков в зоне контакта и повышению хрупкости спаев. Выявлено, что 15-20- минутная выдержка фторсодержащего стекла при 800-820 °С является оптимальной, что обеспечивает получение стабильной вакуумплотности спаев, лишенных трещин и сколов.

Литература

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. - М.: Химия, 1986. - 230с.
2. Горбунов С.А., Анитов И.С. В кн. Титан и его сплавы. Вып.10. - М.: 1983. - С.100-107.

ВЛИЯНИЕ LiF НА РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКОЛ СВИНЦОВО-БОРАЛЮМИНАТНОЙ СИСТЕМЫ

С. Мурадян, К. Костянян, Н. Князьян, Г. Бунятян

Для производства оптических стекол типа особых флиштов (ОФ) основой является стеклообразующая система $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$. Стеклам характерны высокие значения показателя преломления n_D (1.820-1.870) и относительно средние значения коэффициента дисперсии γ_D (37-45). Эти стекла располагаются в пределах ограниченной области на диаграмме Аббе $n_D - \gamma_D$ [1].

В настоящей работе изучены плотность и оптические характеристики новой, неизученной системы на основе метабората свинца: $PbB_2O_4-Al_2O_3-LiF$ оксида алюминия и фторида лития.

С введением и увеличением LiF в составе стекол псевдобинарной системы PbB_2O_4-LiF происходит практически линейное снижение плотности (рис.1а) и мольного объема стекла (рис.1б). Уменьшение плотности независимо от увеличения компактности упаковки структурных мотивов стекла (группы BO_3 , BO_4 , PbO_4 , PbO_6 и т.д.) является следствием замены тяжелого компонента стекла (PbB_2O_4) более легким LiF, имеющим в кристаллическом состоянии плотность, равную 2.64 г/см^3 .

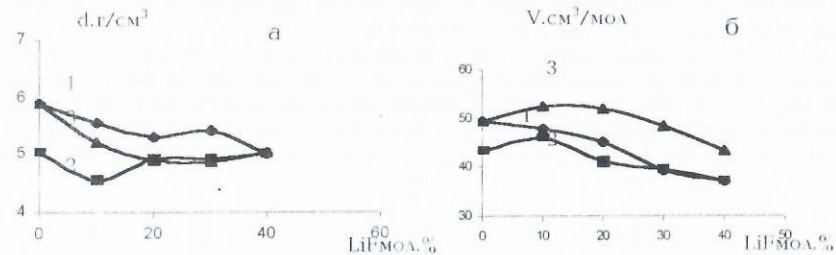
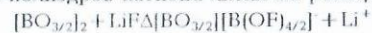
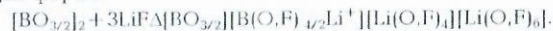


Рис. 1. Изменение плотности: d (а) и мольного объема: V(б)стекла по разрезам 1. PbB_2O_4-LiF , 2. $PbB_2O_4-60 \text{ мол.}\% \text{ const}$, 3. $PbB_2O_4-Al_2O_3$

Аномальные изменения свойств боратных стекол объясняются возможностью координационных переходов $BO_3 \Delta BO_4$. Специфика влияния Li^+ и F на структуру и свойства стекла обуславливается не только координационными переходами, но и образованием структурных полимеров катиона лития по реакции:



Учитывая ионный радиус лития ($r \approx 0.68 \text{ \AA}$), ему присуща не только компенсация электрического заряда при координационных переходах бора, но и образование групп типа $[Li(O,F)]_n$, которые изоморфно заменяя группы BO_4 , обеспечивают дополнительную полимеризацию стеклообразующего расплава. Эту реакцию можно представить в следующей форме:



Таким образом, присутствие в составе стекол двух ионов модификаторов (Li^+ , Pb^{2+}), способствует более выгодному распределению ионов по пустотам в структурном каркасе и приводит к более оптимальной упаковке.

Псевдобинарная система $PbB_2O_4-Al_2O_3$ характеризуется тем, что при замене бора на Al_2O_3 плотность стекол уменьшается до 25мол.% вводимого оксида, далее наблюдается увеличение плотности. В алюмоборатных стеклах идут процессы образования пространственной структуры на основе боратных и алюминатных полимеров. Изменения свойств, связанные со структурными перестройками в стекле, зависят как от координационных чисел B^{3+} и Al^{3+} , так и от их взаимозамещаемости. Длина одинарной связи Al-O в тетраэдрах AlO_4 намного больше, чем расстояние B-O в группах BO_3 и BO_4 , и по мере увеличения концентрации Al_2O_3 компактности упаковки структуры уменьшается. Это приводит к увеличению V_{cr} стекла. Увеличение реального объема, занимаемого атомами, сопровождается уменьшением n_D (рис.2а).

По-видимому, здесь имеет место аддитивное влияние компонентов на свойства стекла, т.к. при содержании Al_2O_3 более 20-25% n_D уменьшается, несмотря на увеличение плотности и мольного объема. Резкое уменьшение молекулярной рефракции (R) (рис. 2б) для стекол в этой области составов свидетельствует о преобладающем влиянии ионного радиуса и рефракции Pb^{2+} на оптические характеристики стекол в сравнении со структурными изменениями, происходящими в стекле.

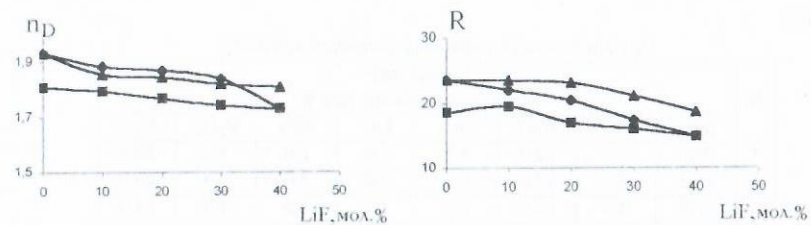


Рис. 2. Изменение n_D (а) и R (б) стекла в зависимости от состава по разрезам 1. PbB_2O_4-LiF , 2. $PbB_2O_4-60 \text{ мол.}\% \text{ const}$, 3. $PbB_2O_4-Al_2O_3$

Среди катионов наибольшей поляризуемостью отличается Pb^{2+} , следовательно, этот катион обладает и наибольшей рефракцией. Благодаря сильной деформации ион Pb^{2+} становится в одних направлениях более положительным, и между Pb^{2+} и $[BO_4]$, по-видимому, возникает направленная ковалентная связь, сохраняющая непрерывность каркаса в стеклах с низким содержанием $[BO_3]$ [2]. Уменьшение n_D по разрезу с постоянным содержанием $PbB_2O_4-60 \text{ мол.}\%$, при замене Al_2O_3 на LiF, несмотря на уменьшение мольного объема стекла, связано с заменой кислорода (R_{O_2} в боратных стеклах равна $\approx 3.45 \text{ см}^3/\text{г-ион}$) на слабополяризующийся фтор ($R_F \approx 3.45 \text{ см}^3/\text{г-ион}$) [3].

Таким образом, оптические параметры боратных и боралюминатных стекол, содержащих фторид, можно изменять как изменением структуры, так и количеством модифицирующих катионов.

Литература

1. Оптическое стекло. Труды ГОИ. т. 39. - Л. Машиностроение, 1972. - 208 с.
2. Фельд А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. - М.: Мир, 1986. - С.538.
3. Аппен А. А. Химия стекла. - Л.: Химия, 1974. - 352 с.

ԱՆՅՈՒՄԱԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐ, ՈՐՊԵՍ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐ ՍՈՒԻԲԴԵՆԻ ՀԱՄԱՐ

Գ. Մխիթարյան

Մխիթրենի և նրա համաձուլվածքների համար հատկանշական է բարձր մեխանիկական ամրությունը, հատկապես բարձր ջերմաստիճաններում, քանի որ բարձր է նաև նրա հալման ջերմաստիճանը (2620 ± 10)°: Այդ իսկ պատճառով Mo-ը և նրա համաձուլվածքները օգտագործվում են էլեկտրավակուումային սարքերի մեջ:

Mo-ը և նրա համաձուլվածքները կարելի է ծածկել պակալիական մետաղ պարունակող սիլիկատային ապակիներով, Սակայն այս ծածկույթների կապակցման ջերմաստիճանը հասնում է մինչև 1200°C և ջերմային ճշակման ժամանակ ընթանում են ինտենսիվ փոխազդեցություններ ապակիների բաղադրիչների և մոլիբդենի հետ:

Մետաղների ծածկույթների ֆիզիկաքիմիական պարամետրերի բարձրացման և կապակցման ցածր ջերմաստիճաններ ապահովելու համար ավելի հեռանկարային են ապակեբյուրեղական նյութերը (սիտալները), որոնք ստացվում են բյուրեղացման նկատմամբ առավել հակվածությամբ ապակիների ծավալային մանրադիսպերս բյուրեղացման միջոցով:

Ֆտոր պարունակող պլյումբաբորատային ապակիների ուսումնասիրություններով պարզված է նրանցում միկրոլիքվազիոն կառույցի առկայությունը, որը կանխանշում է ապակեբյուրեղական նյութերի ստացման հնարավորությունը

Աղյուսակ 1 և 2-ում բերված են մշակված ապակիների բաղադրությունները, հատկությունները և ապակեբյուրեղական ծածկույթների հատկությունները:

Ծածկույթների ֆիզիկաքիմիական հատկությունների արժեքները, ինչպես նաև հարակցման ակտիվացումը մեծացնելու նպատակով որպես հավելյալ բաղադրիչներ, հիմնական ապակու բաղադրություն են ներմուծվել P_2O_5 , ZnO , SiO_2 , AlF_3 տարրեր հարաբերակցությամբ:

Մշակված ապակեբյուրեղների բաղադրությունները

N	Ապակիների բաղադրությունները (մոլ %)							
	Ապակիների բաղադրությունները (մոլ %)							
	B ₂ O ₃	SiO ₂	CdO	ZnO	LiF	AlF ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
1	26,5	3,2	22,0	8,0	7,5	2,8	1,5	28,5
2	25,3	2,5	21,6	9,5	7,0	3,6	2,5	28,0
3	27,9	3,1	21,5	7,8	7,2	3,2	1,8	27,5
4	26,8	3,0	21,2	8,2	7,5	3,5	2,3	27,5

Ապակիներն եփվել են կորունդե տիգելներում, 1250°C-ում, 60-րոպե տևողությամբ: B₂O₃-ը ներմուծվել է կառնիումի և ցինկի բորատների, իսկ P₂O₅-ը Al(PO₃)₃ միջոցով:

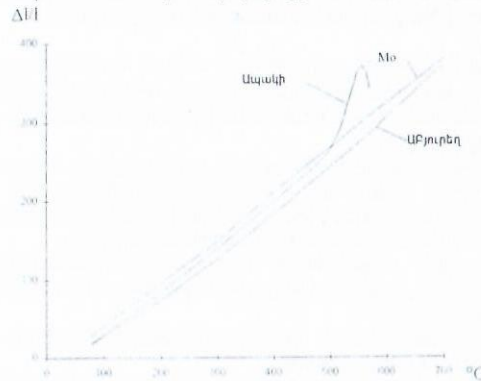
Նկարում բերված են Mo-ի, ապակու և ապակեբյուրեղի հարաբերական ընդարձակման կախվածությունները ջերմաստիճանից: Հայտնի է, որ հուսալի կապակցություն ստանալու համար հարկավոր է, որ ծածկույթի ընդարձակման գործակիցը $5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ միավորով ցածր լինի մետաղի ընդարձակումից, քանի որ ապակեկերպ նյութերն ավելի լավ են գործում սեղմման լարումների դեպքում [1]: Ապակու և մետաղի բարձրակ կցումը հնարավոր է միայն նրանց բարձր թրջելիության դեպքում: Թրջելիությունը նախորդում է լուծմանը և դիֆուզիային և արտահայտվում է ապակեհալույթի կաթիլի տարահոսմամբ մետաղի մակերևույթով: Ջերմաստիճանի ազդեցությունը թրջելիության վրա կախված է մետաղի և ապակեհալույթի միջև գոյություն ունեցող փոխազդող ուժերի բնույթից:

Աղյուսակ 2

Ապակիների և ապակեբյուրեղական նյութերի հատկությունները

N	ԳԸԶԳ $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$		T _k 100°C (10 ⁸ Օհմ/սմ)		d գ/սմ ³		H _v ՄՆ/մ ²	
	Ապակի	ԱՐյուրեղ	Ապակի	ԱՐյուրեղ	Ապակի	ԱՐյուրեղ	Ապակի	ԱՐյուրեղ
	1	61,2	55,1	482	548	3,85	3,91	5280
2	60,5	55,6	475	539	3,80	3,90	5250	6480
3	60,7	54,8	480	542	3,78	3,88	5250	6360
4	61,0	55,3	473	533	3,82	3,87	5300	6450

Ապակու թրջելիության եզրային ունակության ուսումնասիրությունը մոլիբդենի հիմքի վրա, տարահոսման եղանակով ցույց են տվել, որ ջերմաստիճանի բարձրացման հետ համընթաց թրջման անկյունը (θ) նվազում է:



Նկ. Ապակու թրջելիության եզրային անկյան(θ) և մածուցիկության փոփոխության կախվածությունը ջերմաստիճանից

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ PbB₂O₄-Al₂O₃-LiF

С.Мурадян

Свинцоводержащие боратные системы рассматриваются как основы для разработки некоторых специальных стекол (оптических, поглощающие рентгеновские и γ-лучи, с высокой катион-анионной проводимостью).

В настоящей работе изучены стеклообразование и dilatометрические характеристики стекол системы PbB₂O₄-Al₂O₃-LiF.

Синтез стекол из реактивов Pb₃O₄, Al₂O₃, H₃BO₃ и LiF марки „XЧ“, произведен в платиновом тигле в количестве 100 г стекла, при температуре в электрической печи 800-1100 °С. После резкого охлаждения (выливание расплава на холодную металлическую плиту) полученные образцы разделались на четыре группы: стекло без кристаллических включений, стекло с частичной кристаллизацией, полная кристаллизация расплава и пенровар при температурах варки.

Область образования стекла и характер кристаллизации расплава приведены на рис.1.

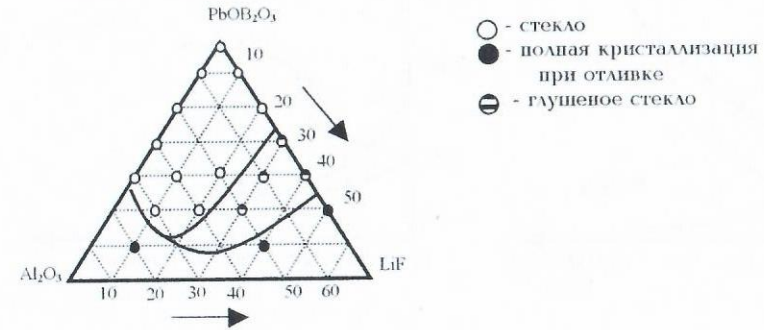


Рис. 1. Область стеклообразования в системе PbB₂O₄-Al₂O₃-LiF

Псевдобинарная система PbB₂O₄-Al₂O₃ составляет основу особых флинтгов. Стекла образуются до 40 мол.% Al₂O₃. Далее из-за резкого повышения температуры варки (более 1200 °С) расплавы полностью не гомогенизировались. Этот состав был отнесен к границе стеклообразования. В работе [1] указывается, что в этой области составов расположено поле кристаллизации алюмобората 2B₂O₃·9Al₂O₃, который плавится incongruently при высоких температурах (≈1950 °С). При изучении кристаллизационной способности стекол установлено наличие различных типов кристаллизации:

- а) кристаллизация поверхностная, слабая – стекла, содержащие до 15 мол.% LiF и 25 мол.% Al₂O₃;
- б) кристаллизация поверхностная, сильная (при длительной выдержке происходит полная кристаллизация) – стекла, содержащие до 25 мол.% LiF и 20 мол.% Al₂O₃;
- с) кристаллизация объемная – стекла, содержащие до 40 мол.% LiF и Al₂O₃.

Совершенно прозрачные при обычном просмотре стекла оказываются сплошь пронизанными мелкими игольчатыми кристаллами, обнаруживаемыми только при микроскопическом исследовании. Объемная кристаллизация наблюдается только в поле алюмобората и при высоких содержаниях LiF.

Синтезированные стекла отличаются довольно широким диапазоном изменения значений термического коэффициента линейного расширения α (ТКАР) и температуры стеклования (t_g) (85·10⁻⁷÷115·10⁻⁷, град⁻¹, 350÷470 °С).

При рассмотрении зависимостей ТКАР в интервале 20-300 °С и t_g от состава стекол систем содержащих LiF и Al₂O₃, видно, что ход кривых резко отличается друг от

Друга. Введение LiF по разрезам 1 и 2 (эквивалентная замена Al_2O_3 на LiF) приводит к монотонному увеличению α и снижению t_g . Повидимому, в пространственной сетке стекла образуются более ослабленные связи Li-F. При термическом воздействии возможность перераспределения ионов в междоузлиях пространства повышается, что приводит к существенному росту ТКЛР и снижению температуры стеклования. Совершенно иное влияние оказывает Al_2O_3 на α и t_g стекла. С увеличением содержания в стекле Al_2O_3 ТКЛР уменьшается, а увеличение t_g составляет примерно $40^\circ C$. Отрицательный порционный вклад объясняется тем, что, увеличивая долю "условного" стеклообразователя Al_2O_3 (AlO_4 - группы могут изоморфно замещать BO_4 группы в каркасе стекла), уменьшается количество модифицирующего катиона, т.е. существенно снижается деполимеризация структуры, возникающая при введении модификаторов с высоким ионным радиусом [2].

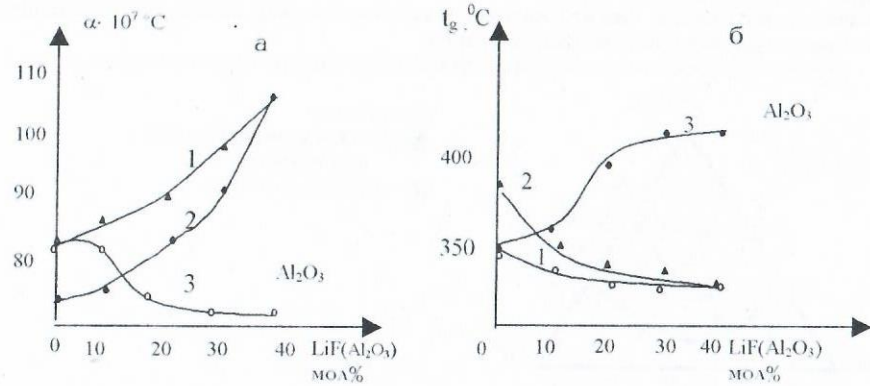


Рис. 2. Изменение ТКЛР (а) и t_g (б) стекла от состава по разрезам 1. $Pb_2O_3 - LiF$, 2. $Pb_2O_4 - 60 \text{ мол.}\% \text{ const}$, 3. $Pb_2O_4 - Al_2O_3$.

При содержании Al_2O_3 более 20 мол.% ход понижения α и увеличения t_g замедлен, что можно объяснить монотонным увеличением координационного числа алюминия.

Литература

1. Гуткина Н.Г., Мухин Е.Я. Кристаллизация стекла системы $PbO - Al_2O_3 - B_2O_3$ // Труды ГОН. 1974. - С. 131-137.
 2. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современное представление о строении стекла и их свойства. - Л.: Наука, 1988. - 198 с.

ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱՈՒՋԱՑՄԱՆ ԳԻՔԲՍԻ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ և ՋԵՐՄԱՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՄԻՋՆ ԵՂԱԾ ԱՈՆՉՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Կոստանյան

Սիլիկատների և տարբեր օքսիդների միջև տեղի ունեցող ռեակցիաների հնարավոր ընթացքը որոշելու համար Գիբբսի հայտնի բանաձևի

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (1)$$

օգնությամբ անհրաժեշտ է ունենալ տվյալներ ռեակցիային մասնակցող նյութերի էնտալպիաների ջերմունակության ջերմապարունակությունների և նրանց ջերմաստիճանային կախումների վերաբերյալ (տես օրինակ [1]): Ներկայումս առաջարկված են մի շարք բանաձևեր և հաշվարկային եղանակներ, որոնց օգնությամբ կարելի է որոշել այս կամ այն թերմոդինամիկական գործոնը [2,3,4]։ Մասնավորապես Մ Խ Կարապետյանը մի շարք միացությունների առա-

ջացման Գիբբսի էներգիայի և ջերմունակության միջև առաջարկում է մի բանաձև, որն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$\Delta G = A_2 \Delta H + B_2 \quad (2)$$

որտեղ A_2 և B_2 -ը հաստատուններ են և օքսիդների համար ստանդարտ պայմանների դեպքում $A_2=1$, իսկ B_2 -ը օքսիդների տեսակից կախված, կարող է տատանվել 6,37-ից մինչև 6,62:

Չենվելով այս օրինաչափությունների վրա, մենք փորձեցինք (2) բանաձևը կիրառել ոչ թե ընդհանուր ձևով, ինչպես այդ տրվել է Կարապետյանցի կողմից, այլ մասնավորեցնել ըստ մետաղների օքսիդացման աստիճանի: Աղյուսակ 1-ում բերված են ակալիական մետաղների օքսիդների ΔH_{298}^0 և ΔG_{298}^0 արժեքները և նրանց միջև եղած տարբերությունները: Ինչպես երևում է բերված տվյալներից, այդ տարբերությունը միջին հաշվով կազմում է 9,38, որից Me_2O տիպի ակալիական օքսիդների համար կունենանք

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 + 9.38 \quad (3)$$

Ավելացնենք, որ այս բանաձևին ենթարկվում է նաև Ti_2O օքսիդը, և բավականին մեծ շեղումներ են տալիս Cu_2O և Ag_2O օքսիդները, որոնց դեպքում այդ շեղումները կազմում են համապատասխանաբար 4,5 և 4,7: Rb_2O -ի ΔG_{298}^0 -ի արժեքները տեղեկատվություն մենք չգտանք [1,5,6], իսկ աղյուսակ 1-ում բերված արժեքը՝ 68,6 հաշվարկված է (3) բանաձևի օգնությամբ, ընդ որում ΔH_{298}^0 արժեքները ըստ [1]-ի 131,3 կկալ/մոլ էր, իսկ ըստ [5]-ի՝ 78,9 կկալ/մոլ, մենք ընտրում ենք վերջին արժեքը, որպես ավելի հավանական:

Աղյուսակ 1

օքսիդ-ները	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O	Ti_2O	Cu_2O	Ag_2O
ΔH_{298}^0 կկալ/մոլ	142,8	99,4	86,40	78,9	75,9	42,5	40,5	7,31
ΔG_{298}^0 կկալ/մոլ	134,2	90,0	76,97	68,6	66,0	32,5	35,0	2,59
Δ	8,6	9,4	9,43	10,3	9,9	10,0	4,5	4,72

Նման եղանակով MeO օքսիդների համար ($BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, MnO, NiO, SnO, ZnO, CoO, RbO$ և CuO) ստացվել է՝

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta G_{298}^0 + 7.0 \quad (4)$$

բանաձևը, իսկ Me_2O_3, MeO_2, Me_2O_5 և Me_3O_4 օքսիդների համար ստացվել են համապատասխանաբար հետևյալ բանաձևերը՝

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta G_{298}^0 + 20.4 \quad (5)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta G_{298}^0 + 13.23 \quad (6)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta G_{298}^0 + 32.2 \quad (7)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta G_{298}^0 + 26.3 \quad (8)$$

Me_2O_3 օքսիդների դեպքում մեծ շեղում է տալիս Y_2O_3 -ը ($\Delta = -9$), MeO_2 օքսիդներում MoO_2 -ը $\Delta = 20.8$ և β -բրուցիտը TiO_2 $\Delta = 7$, մինչդեռ TiO_2 -ի մյուս տարատեսակների դեպքում $\Delta = 13.2$: Me_3O_4 օքսիդների դեպքում V_3O_4 -ի համար ΔG_{298}^0 արժեքները տեղեկատվություն բացակայում են և նրա արժեքը 325,7 կկալ/մոլ որոշված է (8) բանաձևի օգնությամբ:

Հետաքրքրական է նշել, որ նման օրինաչափություն նկատվում է հիմնային մետաղների մոնոսիլիկատներում ևս $Me_2O \cdot SiO_2$, որոնցում $\Delta H_{298}^0 - \Delta G_{298}^0$ տարբերությունը կազմում է 20,8-ից մինչև 22,35 (միջինը 21,5):

Այսպիսով, մասնավորեցնելով Մ.Խ. Կարապետյանի ընդհանուր հավասարումը Գիրբսի էներգիայի և ջերմաբառնականության միջև, ստացվել են հավասարումներ տարբեր արժեքականության մետաղների օքսիդների վերաբերյալ, որոնց օգնությամբ ճշտվել և կանխատեսվել են մի քանի օքսիդների ΔG_{298}^0 և ΔH_{298}^0 -ները:

Գրականություն

1. Бабушкин В. И, Матвеев Г.М. и Мчедлов О.П.- Петросян. Термодинамика силикатов.- М.: Стройиздат, 1986.- 407 с.
2. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.- М.: Химия, 1975.- 535 с.
3. Карапетянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств.- М.: Наука, 1965.
4. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии.- Тбилиси: Изд. АН Груз. ССР, 1962.- 221 с.
5. Физико-химические свойства окислов. Справочник: Металлургия / Под ред. Г. В. Самсонова.- М.: 1969.- 453 с.
6. Handbook of Chemistry and Physics, 1996.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОКИПЯЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ И НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЯХ

А.Калмакян, Г.Солоян, А. Хачатрян

Неорганические соли как в чистом, так и в виде на осителем проявляют высокую селективность к ненасыщенным и ароматическим углеводородам благодаря дополнительному специфическому взаимодействию ионов, выходящих на поверхность адсорбента и несущих локализационный положительный заряд с π электронными орбиталями. Это позволяет применять их в качестве адсорбентов в газовой хроматографии для разделения низких и среднекипящих ненасыщенных и ароматических углеводородов с близкими физико-химическими свойствами. В данной работе нами были исследованы сульфаты бария и магния, а также хлориды никеля, кобальта и бария. Разделение смесей проводилось на свежепрокаленных и откаченных образцах, предварительно прогретых в определенном промежутке времени в хроматографической колонке (рис.1).

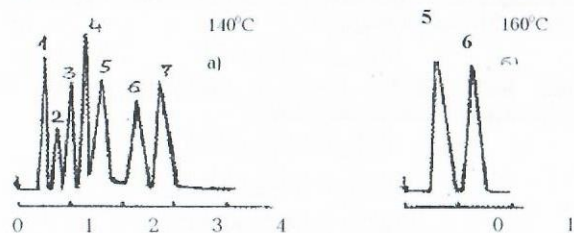


Рис.1. Хроматограммы разделения углеводородов C_4 (а) на $MgSO_4$ и цис- и транс-бутиленов (б) на $BaSO_4$. Длина колонки 1,6 м, диаметр – 6 мм, ДНП, скорость газопосредителя азота 45 мл/мин. 1-изобутан, 2-п-бутан, 3-изобутилен, 4-бутадиен, 5-транс-бутилен, 6- цис-бутилен, 7-бутадиен

Сульфат магния в отличие от $BaSO_4$ и остальных адсорбентов обладает высокой гигроскопичностью. Это приводит к тому, что $MgSO_4$ может быть применен для раз-

деления углеводородов с близкими физико-химическими свойствами после его предварительного прогрева в колонке в течение четырех часов. Со временем в результате поглощения паров воды адсорбционные свойства $MgSO_4$ изменяются, что приводит к изменению теплот адсорбции ароматических углеводородов, а также специфичности как разности теплот адсорбции ароматического и нормального углеводородов с одинаковой поляризуемостью (рис.2).

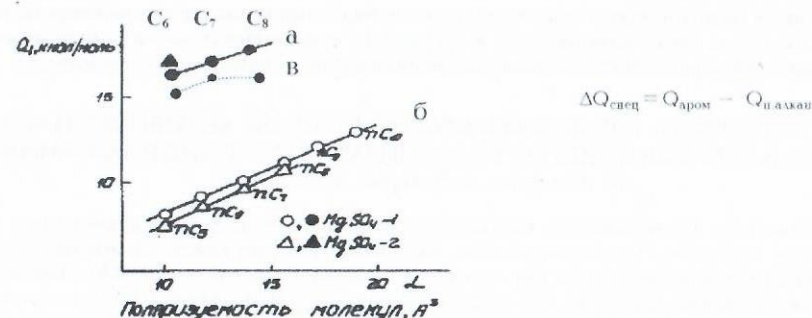


Рис.2. Зависимости изостерических теплот адсорбции нормальных (а) и ароматических (б) углеводородов на $MgSO_4$ и после впуска 0.1 мкмоль H_2O (в)

На $BaSO_4$ (рис.1) легко разделяются цис- и транс- бутены благодаря специфическому взаимодействию ионов Ba^{2+} с π электронными орбиталями молекул бутена. Это подтверждается тем фактом, что цис-бутадиен выходит из колонки после транс-бутадиена, так как взаимодействие последнего происходит с меньшей энергией вследствие увеличения расстояния π электронных орбиталей от поверхности $BaSO_4$ по сравнению с цис-бутадиеном.

В соответствии с меньшей специфичностью разделение изомеров бутанов, бутенов и бутадиена на $CoCl_2$ наблюдается только при температурах ниже комнатной при программированном режиме от $-50^\circ C$ до $-10^\circ C$. На $NiCl_2$ разделение этой смеси затрудняется вследствие его большей гигроскопичности. На $BaCl_2$ разделение изомеров углеводородов C_4 происходит при комнатных температурах (рис.3).

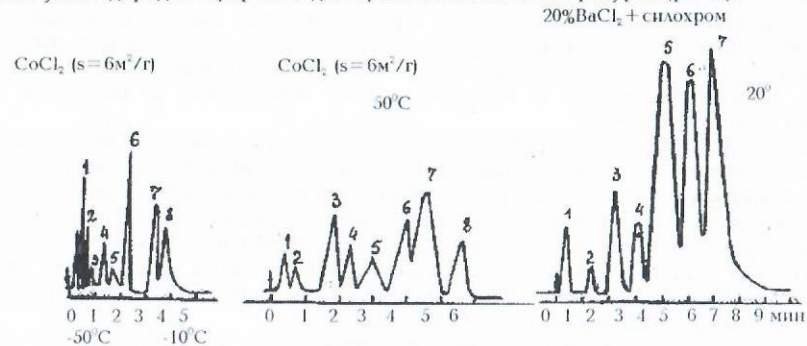


Рис.3. Хроматограммы разделения смеси углеводородов C_4 . Длина колонки 1 м, диаметр – 4,5 мм, скорость газопосредителя азота 42 мл/мин. 1-изобутан, 2 - п-бутан, 3 - α -бутилен, 4 - бутадиен, 5 - изобутилен, 6 - трансбутилен, 7 - цис-бутилен, 8 - п-пентан.

На образце, полученном при нанесении 20% BaCl₂ на силехром (S=40м²/г), разделение углеводородов C₄ также удается провести при комнатной температуре. Интересно отметить, что на этих солях бутадиев выходит раньше изобутисна, транс- и цис- бутисенов, в то время как при анализе этой смеси на силехроме, модифицированном 10% едкого калия, он выходит последним. Это, по всей вероятности, объясняется разной химической природой поверхностей, модифицированных щелочами и хлоридами силехромоа.

Таким образом, при соответствующих оптимальных условиях на свежепрогретом сульфате Mg, а также хлоридах Co и Ba (чистых и нанесенных на силехром) можно проводить разделение легкокипящих насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Ni и Ni/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ФОРМИАТА

М. Мелкумов, А. Григорян, А. Мелкумян

Известно, что активность катализатора в первую очередь определяется его химическим составом. Однако после того, как состав выбран, важно определить, в какой мере удельная каталитическая активность единицы поверхности (УКА) зависит от способа получения. Известно, что в одних случаях УКА изменяется [1], что согласуется с положениями "теории пересыщения", согласно которой изменение пересыщения приводит к изменению УКА твердого катализатора.

В других случаях УКА сохраняет постоянство [2], что согласуется с концепцией Г. Борескова о постоянстве УКА.

Существует мнение, что взаимосвязь УКА и способа получения может определяться скоростью установления стационарного состояния в результате воздействия реагирующей системы на катализатор. Если это состояние не устанавливается, либо устанавливается медленно, то может наблюдаться зависимость УКА катализатора данного химического состава от способа получения. Если же стационарное состояние устанавливается быстро, то УКА должна быть независима от условий получения.

Ранее нами было изучено влияние условий получения на УКА Ni и Ni/SiO₂ катализаторов [3]. Было установлено, что одна из причин отклонения УКА от постоянства связана с достижением некоторой критической величины дисперсности частиц. В настоящей работе поставлена цель - выявить и другие возможные причины, в частности, связь между УКА с различными установившимися состояниями. Выбор катализируемой реакции - гидрирование бензола - удобен тем, что энергия активации ее является функцией работы выхода электрона и уровня Ферми. А это означает, что условия проведения генетической реакции, влияющие на искажения кристаллической решетки, должны приводить к изменению этих параметров, а значит, и к возможности изменения УКА.

В настоящей работе в реакции гидрирования бензола специальными опытами нами были установлены сравнительные скорости достижения адсорбционно-десорбционных стационарных состояний, установившихся в результате воздействия реагирующей системы как на металлический, так и на нанесенный на SiO₂ катализаторы. О скорости реакции судили по проценту превращения бензола в циклогексан. Скорости же достижения стационарного состояния определяли по времени установления постоянства процентов гидрирования. Эти данные получены из кривых "процент гидрирования - время", которые имеют нисходящий вид.

Первоначальное снижение процента гидрирования по времени связано с адсорбционно-десорбционными процессами участников реакции на катализаторе в процессе гидрирования. Конец его соответствует времени установления стационарного состояния (обратно пропорционально скорости установления этого состояния). После чего получается прямая линия - постоянство процента гидрирования, соответствующего установившемуся стационарному состоянию, величина которой соответствует

активности катализатора. УКА рассчитаны на основании этих данных и удельных поверхностей изучаемых образцов. Взаимосвязь УКА и времени достижения (τ) стационарного состояния от условий получения на Ni/SiO₂ и Ni приведена, соответственно, в табл. 1 и 2.

Отсюда видно, что при переходе от Ni/SiO₂ к Ni увеличивается время достижения стационарного состояния. Это значит, что при Ni катализаторе стационарное состояние достигается значительно медленнее, чем при Ni/SiO₂. При этом УКА в первом случае заметно изменяется. Во втором - сохраняет постоянство. Таким образом, нами впервые установлено, что в результате адсорбционно-десорбционного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором при малой скорости достижения стационарного состояния УКА твердого катализатора данного состава может изменяться в зависимости от способа получения, а при большой - сохранять постоянство.

Таблица 1

Темп. разлож. (°C)	V _{H₂} (л/ч)	τ (мин)	Условная УКА
240	2,00	30	3,3·10 ³
350	2,00	20	3,3·10 ³
350	1,00	20	3,0·10 ³
350	0,25	30	2,3·10 ³

Таблица 2

Темп. разлож. (°C)	V _{H₂} (л/ч)							
	0,25		1,00		2,00		3,00	
	τ	УКА	τ	УКА	τ	УКА	τ	УКА
240	120	1,5	100	1,44	100	2,34	80	2,25
300	100	0,6	90	1,4	80	1,8	60	-
350	80	-	70	0,4	50	-	45	0,41

Литература

1. Сазонова И.С. и др. Каталитические свойства образцов NiO-Li₂O различного приготовления // Кинетика и катализ. - 1973. - Т.14, N5. - С. 1175-1181.
2. Боресков Г.К. Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды // Кинетика и катализ. - 1980. - Т. 21, N1. - С. 5-16.
3. Мелкумов М.А., Григорян А.Ш., Сафронов В.М. Дисперсность и УКА Ni и Ni/SiO₂ катализаторов, полученных из формиата никеля // Армянский хим. журнал. - 1989. - Т. 42, N10. - С. 619-624.

СЕРПЕНТИНИТЫ-НЕТРАДИЦИОННОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТЕЛЕЙ

З. Оганесян, Н.Зудумян, С. Караханян

Для развития народного хозяйства Республики Армения важное значение имеют поиск путей по использованию нетрадиционных видов полезных ископаемых. Среди последних большую ценность представляют ультрамафитовые породы Присеванской офиолитовой зоны, обладающие громадными, практически неисчерпаемыми запасами [1].

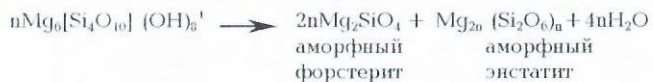
Используя реальные возможности разложения ультрамафитовых пород, можно извлечь ряд ценных веществ. Следует особенно подчеркнуть, что из серпентинизированных разновидностей можно перевести в раствор также часть SiO₂, и через золь-гель процессы превратить в силикагель [2]. Необходимо отметить, что до настоящего времени известны два направления получения силикагелей: из растворимых силикатов и соединений кремния типа SiH₄, SiCl₄ и Si(OR)₄ [3].

В структурном отношении серпентиниты Mg₆[Si₄O₁₀](OH)₈ являются по бруситовому мотиву триоктаэдрическими слоистыми силикатами, где в некоторых положениях Mg²⁺ изоморфно замещен катионами Fe²⁺. Примерный химический состав серпентинитов Республики Армения следующий: 38-40% SiO₂, 37-41% MgO, до 20% FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃, NiO, CoO и др. [1].

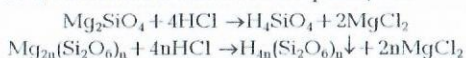
Предлагаемый способ извлечения полезных веществ, в частности растворимой кремниевой кислоты несложен. На предварительно обожженный серпентинит за короткий промежуток времени действует разбавленная минеральная кислота. При этом степень извлечения перешедших в раствор компонентов, в частности для SiO_2 , доходит до 50%, MgO -95%, а для Fe_2O_3 до 80-90%.

Как предполагается, суть такого многокомпонентного извлечения заключается в том, что при определенной температуре с удалением конституционной воды и разрушением силикатной сетки (для серпентинитовых разновидностей), эта температура колеблется от 650 до 800 °C) основная масса переходит в беспорядочное и нестабильное состояние. Естественно, при этом расчлененные силикатные анионы связываются с катионами магния и железа случайными неуправляемыми связями. Такое состояние под действием сильных кислот легко подвергается ионообменной реакции.

Один из упрощенных вариантов разложения серпентинитов представляется по схеме [4]:



Отсюда следует, что при кислотной обработке происходит ионообменная реакция аморфного форстерита и энстатита с кислотой по реакциям:



После фильтрования в раствор переходят соли металлов, ортокремниевая кислота и, как нам кажется, в допустимых размерах часть мегакремниевой кислоты. Из полученного раствора без особого труда можно выделить аквагель полкремниевой кислоты и превратить в силикагель. Величина удельной поверхности без какой-либо специальной обработки полученного силикагеля - 542 кв.м (измерена по методу BET - a). Распределения частиц приведены на рисунке. Численное выражение распределения частиц следующее: до 4.1 мкм - 10%; до 30 мкм - 50%; до 146 мкм - 90%.

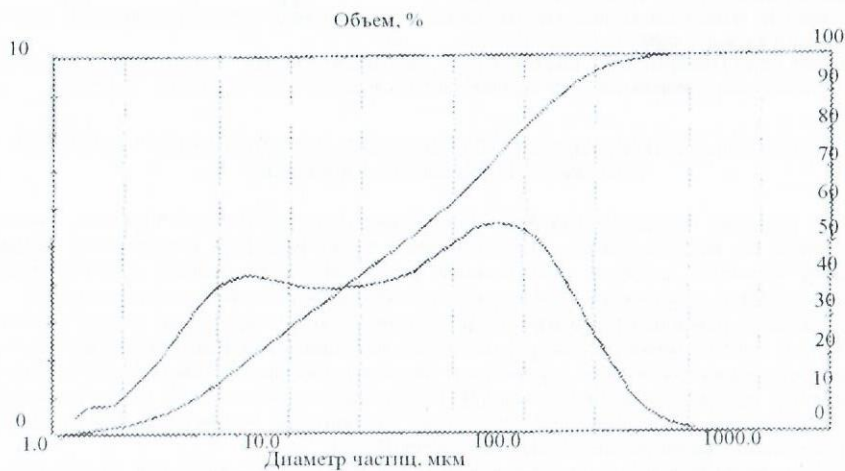


Рис. Распределение частиц

Большая удельная поверхность и чистота получаемого силикагеля позволяет применить его в качестве силикагелевых сорбентов, носителей катализаторов, составной части оптических и особых стекол, в синтезе нанокмозитов и т.д..

Подводя итоги, можно сказать, что предложенный способ получения силикагелей, а также солей или оксидов ряда металлов открывает новые возможности комплексной переработки ультрамафитовых пород, в частности, серпентинитов.

Литература

1. Абовян С.Б. Геология и полезные ископаемые северо-восточного побережья озера Севан. Ереван, АН Арм ССР, 1961. 261 с.
2. Зулумян Н.О., Оганесян Э.Б., Оганесян З.Г., Караханян С.С. О термокислотной обработке серпентинитов северо-восточного побережья озера Севан. ДНАН. 2002. Т.102, №3.
3. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.
4. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т.3.- М.: Мир, 1966.- 319 с.

ՓԱԹԱԹՎԱԾ ԿԱՂՄԻՈՒՄԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂՆԵՐՈՎ ՆԻԿԵԼ-ԿԱՂՄԻՈՒՄԱՅԻՆ (ՆԿ) ՉԵՐՄԵՏԻԿ ԱՎՈՒՄՈՒԼՅԱՏՈՐՆԵՐԻ ԼԻՑԶՎՈՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՀՈՍԱՆՔԻ ԵԼՔԸ
Ե.Ավագյան, Ա.Ամյան

Ակունուլյատորների լիցքավորման ժամանակ էլեկտրալենցիայի մի մասը ծախսվում է կողմնակի ջրի էլեկտրոլիզի հետևանքով ջրածնի և թթվածնի անջատման ռեակցիաների վրա:

Ակունուլյատորների լիցքավորման ժամանակ հոսանքի ելքը՝ η, կարևոր պարամետր է: Հերմետիկ ակունուլյատորների համար, օրինակ, հոսանքի փոքր ելքը ազդակ է ներքին բարձր ճնշումների առկայության համար:

Առաջարկվել են հասանքի ելքի հաշվարկման և փորձնական որոշման եղանակներ: Վերջին ժամանակներս գտնվել է մի եղանակ, որը հիմնված է բարդոլիմանիկ չափումների վրա [1]:

Գալվանոստատիկ ռեժիմով ակունուլյատորների լիցքավորման ժամանակ, էլեկտրոլ թթվածնի նյութական հաշվեկշիռը, ստացվել է հետևյալ ինտեգրալ հավասարումը, որն արտահայտում է ճնշման աճի դինամիկան.

$$\alpha P = \int_0^t (1-\eta) dt - \beta \int_0^t P dt$$

որտեղ՝ P - թթվածնի պարզիակ ճնշումն է, I - լիցքավորման հոսանքի ուժը, τ - լիցքավորման տևողությունը, α, β - գործակիցներ են, որոնք կապ են հաստատում ճնշման և լիցքավորման ունակության ու թթվածնի անջատման վրա ծախսված հոսանքի միջև:

Դիֆերենցելով վերը բերված հավասարումը ստացվում է.

$$\frac{dP}{dt} = (1-\eta) - \beta P, \text{ որից } \eta = 1 - \left(\frac{\alpha \frac{dP}{dt} + \beta P}{I} \right)$$

Հաշվարկների համար անհրաժեշտ է ունենալ α և β գործակիցները, որոնք որոշվում են հետևյալ բանաձևերով.

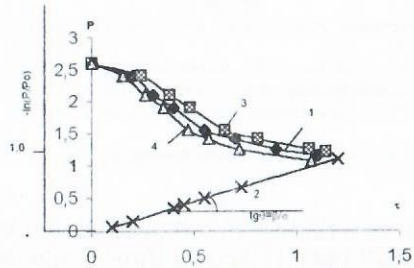
$$\alpha = \frac{4FVq}{RT}, \quad \beta = D \frac{S^2}{V} H$$

որտեղ՝ F-Ֆարադեյի թիվն է, V_գ-ակունուլյատորի ազատ գազային ծավալն է, R-գազային ունիվերսալ հաստատունն է, T-բացարձակ ջերմաստիճանն է, D-էլեկտրոդների ծավալներում թթվածնի դիֆուզիայի էֆեկտիվ գործակիցն է, S-կադմիումային էլեկտրոդի գազային ծավալների զումարային մակերեսն է, V-կադմիումային էլեկտրոդի ծավալներում էլեկտրոլիտի ծավալն է, H-Չեմիի հաստատունն է:

Չետազուոված կադմիումային էլեկտրոդները պատրաստվել են պոլիմիմիլիտրիայի կապակցողով: Ստացված տվյալները համադրվել են արտադրական ԽժՔԽ-11Ժ և ժխըժ-3.5 ակունուլյատորների հետազոտությունների արդյունքների հետ:

Լիցքավորման պրոցեսները կոշտացվել են, այսինքն հոսանքները ընտրվել են ավելի բարձր (մոտ 10Ա), իսկ էլեկտրոլիտի բանակը թողնվել է ավելցուկով, որը թույլ է տալիս ստանալու ճնշման տարբերությունների առավել շոշափելի արդյունքներ:

Էքսպերիմենտալ եղանակով [1], α/β հարաբերակցությունը որոշվում է լիցքավորված ակունուլյատորի պահպանման ժամանակ ճնշման անկման լուգարիթմական կորի թեքության անկյան տանգենտով (նկ. 1):



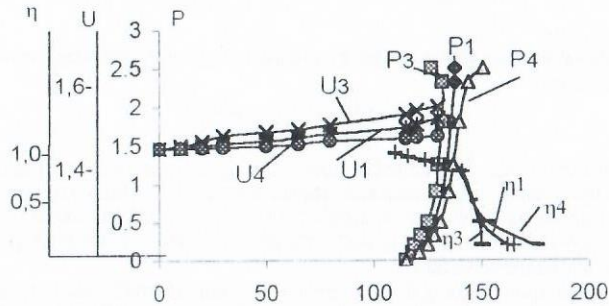
Նկ. 1 Թարմ լիցքավորված հերմետիկ ակունուլյատորի պահպանման ժամանակ ճնշման փոփոխության կախումը ժամանակից տարբեր էլեկտրոդների համար 1 մամլված), [նույնը կիսալուգարիթմական կոորդինատներով 2]), (3)-ՊՎԲ-ով քսուբային, (4)-մետաղախեցային, P-ճնշումն է, t -ժամանակը:

Թարմ լիցքավորված հերմետիկ ակունուլյատորների պահպանման ժամանակ ներքին ճնշումը ժամանակի ընթացքում ընկնում է: Այս անկման արագությունը խտով կախված է ակունուլյատորում կիրառված էլեկտրոդի կառուցվածքից, ինչպես նաև նրա ակտիվ զանգվածի հատիկների չափերից (տես նկ.1): Այն ամենափոքրն է պոլիվինիլբուտիրալով պատրաստված քսուբային կադմիումային էլեկտրոդների մոտ (3):

Լիցքավորման արոցեսը ուղեկցվել է ժամանակի ընթացքում լարման և ճնշման չափումներով (նկ.2):

Չափարկները կատարելիս ընդունվել է, որ $F=96500$ Կլ, $R=8,31$ Չ/Կ աստ, $T=297$ K, $\alpha=0.07$ Կ/Պա, իսկ նկ.1-ից $\beta/\alpha=tg\theta$, որը հավասար է $2,5 \cdot 10^{-4}$, որից $\beta=1,7 \cdot 10^{-5}$ Ա/Պա:

Ինչպես երևում է նկ. 2-ում բերված կորերից լիցքավորման ժամանակ ևս լավագույնս դրսևորվում են մետաղախեցային էլեկտրոդները: Լարման, ճնշման և հոսանքի էլքի կորերից երևում են, որ պոլիվինիլբուտիրալային կապակցողով էլեկտրոդները ոչ մեծ չափերով զիջում են մյուս կառուցվածային տիպերին, բայց քանի որ թույլ են տալիս էլեկտրոդների կիրառությունը փաթաթված ձևով և երկարացնում են ակունուլյատորների ծառայության ժամկետը նրանք դառնում են մրցունակ [3]: Բնական է, որ կոչտացված ռեժիմից սորմալ ռեժիմների անցնելիս շեղման չափերը կլինեն ավելի փոքր, որը թույլ կտա այդ էլեկտրոդները կիրառել հերմետիկ լուծմամբ ակունուլյատորներում:



Նկ.2 Սենյակային ջերմաստիճանում հերմետիկ ակունուլյատորների լիցքավորման ժամանակ լարման, թթվածնի պարցիալ ճնշման, հոսանքի էլքի կախումները էլեկտրականության քանակությունից: U-լարում [Կ], P-թթվածնի պարցիալ ճնշում [մթն], j -էլքն ըստ հոսանքի, Q-էլեկտրականության քանակություն [Աժ], (կորերի համարները նկ.1-ի սման):

Տարբեր հոսանքներով լիցքավորման ժամանակ լարման վերջնական արժեքների տարբերությունը բացատրվում է ոչ միայն էլեկտրոդային տարբեր բևեռացումներով, այլև ակունուլյատորների ներքին դիմադրության փոփոխությամբ (գազալցվածության պատճառով [2]): Վերջինս մեծանում է լիցքավորման հոսանքի ուժի աճից:

Գրականություն

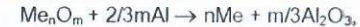
1. Центер Б. И., Болбин Р. В., Левинзон А. М. // ЖПХ. 1981. Т. LIV, № 8. - С. 1861-1864.
2. Гинделис Я. Е., Корнич Н. В. // ЖПХ. 1981. Т. LIV, № 8. - С. 1864-1867.
3. Ամյան Ա.Վ., Քոչարյան Յ.Ն., Մարտիրոսյան Ա.Յ., Եղիգարյան Ա.Ա. Մթերուական ժողովածու - Երևան, ԶՊԵՅ, 2001.

ՔԻՄԻԱՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՆԵՐՈՒՄ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄԻ ԻՐԱԿԱՆԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ

Վ. Մարտիրոսյան, Ա. Շմակոնյան, Մ. Սասունցյան

Աշխատանքում քննարկվում են տեղական քրոմիտային հանքանյութերի հարստացումից ստացված խտանյութի անվախարան ալյումինաթերմային վերականգնման գործընթացով ֆերոքրոմի ստացման որոշ տեսական հարցեր, կապված այրման ռեժիմի իրականացման պայմաններին: Սեզ հատկապես հետաքրքրում է քիմիատեխնոլոգիական հիմնահարցերի և այրման ժամանակակից տեսության միջև եղած որոշ կապերի մեկնաբանումը:

Ինչպես հայտնի է ալյումինաթերմային վերականգնումը քիմիատեխնոլոգիական այրում է, որը կատարվում է կոնդենսացված ֆազում, առանց գազային արգասիքների առաջացման: Այրումը այստեղ իրականացվում է մետաղի օքսիդին միացած թթվածնի հաշվին ըստ հետևյալ ռեակցիայի՝



որտեղ n -ը և m -ն օքսիդացման աստիճաններն են: Այս փոխազդեցության ժամանակ անջատվում է մեծ քանակությամբ ջերմություն, որը կանխորոշում է այրման հնարավորությունը: Այրումը տեղի է ունենում մեղ գոտում, որը բաժանված է դեռևս չայրվող ելանյութերից և ինքնուրույն կարող է տեղափոխվել նյութի շերտերով, որոշակի արագությամբ, այրման ալիքի ձևով: Կրճատ այն կոչվում է ինքնատարածվող բարձրջերմաստիճանային սինթեզ (հ.թ.ս.): Ալյումինաթերմիան հ.թ.ս-ի մասնավոր դեպքերից է, որ ներկայացնում է ուժեղ ջերմատվող փոխազդեցություն, որտեղ անջատված ջերմությունը կարող է օգտագործվել տեխնոլոգիական գործընթացներում: Քննարկենք տեխնոլոգիական գործընթացներ տանելու հնարավորությունը կախված այրման ռեժիմից՝ քրոմիտային խտանյութի ալյումինաթերմային վե րականգնման ռեակցիայի օրինակով:

Ըստ այրման տեսության, այրման ալիքի տարածման համար գոյություն ունեն անհրաժեշտ և բավարար պայմաններ: Անհրաժեշտ պայմանն ունի հետևյալ մաթեմատիկական տեսքը՝

$$\beta = \frac{R(CT_0+Q)}{CE} \leq 1, \quad \gamma = \frac{R(CT_0+Q)^2}{CEQ} \ll 1,$$

Այստեղ Q-ն ռեակցիայի ջերմային էֆեկտն է, E-ն ակտիվացման էներգիան, C-ն ջերմունակությունն է հաստատուն ճնշման դեպքում (մոլային կամ տեսակարար՝ կախված Q-ի չափողականությունից), T-ն ելանյութերի սկզբնական ջերմաստիճանն է, R-ը գազային ունիվերսալ հաստատունը: Երկաթի քրոմիտից ֆերոքրոմի ստացման ռեակցիայի ջերմային էֆեկտը ըստ հետևյալ ռեակցիայի կազմում է $386,144$ Ջ/մոլ O_2



Նախնական փորձերով ցույց է տրված, որ այդ ռեակցիայի $E=80 \dots 1004$ Ջ/մոլ և C-ն քրոմիտային բովախառնուրդի համար կազմում է $2,074$ Ջ/մոլ ատոմ [2]:

Յ և γ -ի արժեքները ըստ բերված տվյալների ստացվում են՝ $\beta=0,0584 \ll 1$ և $\gamma=0,2247 < 1$:

Այսինքն՝ անհրաժեշտ պայմանը այս դեպքում բավարարված է: Բավարար պայմանը որոշվում է այրման ալիքի ջերմանջատման և շրջապատին անցնող ջերմային կորուստների հարաբերակցությամբ: Որպեսզի այրման ալիքը տարածվի, անհրաժեշտ է, որ ջերմային կորուստները փոքր լինեն ինչ-որ կրիտիկական արժեքից՝

$$q < q_{կրիտ}$$

Ղ-ի արժեքը կարելի է որոշել հետևյալ արտահայտություններից՝

$$\eta = \frac{T_{\text{աղիաբ}} - T_{\text{այրում}}}{T_{\text{աղիաբ}} - T_0}$$

T_{աղիաբ} - աղիաբատ այրման ջերմաստիճանն է, որը կարելի է հաշվել թերմոդինամիկական տվյալներից: T₀-ն այրման ջերմությունն է, T_{այրում}-ն ելանյութերի սկզբնական ջերմաստիճանը:

$$\eta_{\text{արգագույն դեպքում}} = \frac{RT_{\text{աղիաբ}}^2}{E} \leq T_{\text{այրման}} \leq T_{\text{աղիաբ}}$$

Ֆետևաբար, կարելի է ընդունել՝ Ոկրիտ = $\gamma = 0,2247$

$$\text{Ըստ մեր հաշվարկների } \eta = \frac{2900 - 2700}{2900 - 200} = 0,073 < \gamma$$

Գործնականում ընդունված է ասել, որ եթե T_{աղիաբ} < 1500⁰ Կ-ից այրում տեղի չունի, 1500... 2500⁰ Կ-ի դեպքում պարզ չէ, այրում տեղի կունենա թե ոչ, և > 2500⁰ Կ-ի դեպքում համակարգը հեշտությամբ կայրվի: Ըստ մեր հաշվարկների T_{աղիաբ}-ի արժեքը 2900⁰ Կ է, որը հաստատում է, որ քրոմային խտանյութից ֆերոքրոմի այրման գործընթացում այրում տեղի կունենա և բոցը կտարածվի:

Այսպիսով, քրոմիտային խտանյութի այլունինաթերմային վերականգնման գործընթացը քիմիատեխնոլոգիական այրում է:

Պետք է նշել, որ այրման պայմանների ճիշտ կազմակերպումը շատ կարևոր է տեխնոլոգիական հարցեր լուծելիս:

Գրականություն

1. Семенов Н.Н. Тепловая теория горения и взрывов // Успехи физика. - Т. XXIII, №3. - С. 251.
2. Паниер Ю.А., Игнатенко Г.Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. - М.: Металлургия, 1967. - 173 с.
3. Дубровин А.С. В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Чернооголовка, 1975. - С. 29.
4. Мерисанов А.Г., Шкиро В.М., Боровская И.П. Способ получения тугоплавких неорганических соединений. Авт. свид. N° 255221, 1967, заявка N° 1170735 // Бюлл. изобр. 1971, N° 10.
5. Боровская И.П., Новиков Н.П. В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Чернооголовка, 1975. - С. 131.
6. Франк-Каменский Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: Наука, 1967.
7. Мурач Н.Н., Верятин У.Д. Внепечная металлургия. - М.: Металлургияздат, 1956.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԱԹԵՐՄԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍԵՎԱՆԻ ՔՐՈՄԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹՅՑ ՖԵՐՈՔՐՈՄԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՅԻ ՈՐՈՇ ՏԵՍԱԿԱՆ ԶԱՐՑԵՐ

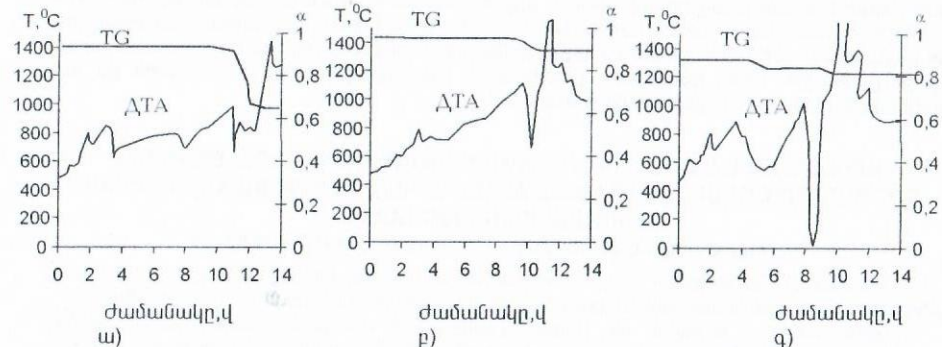
Վ. Սարտիրոսյան, Ա. Շմալիոնյան, Մ. Սասունցյան, Ռ. Սարկոսյան

Սևանի քրոմիտային հանքանյութերի հարստացումից ստացված խտանյութի անվառարան այլունինաթերմային եղանակով ֆերոքրոմի ստացման գործընթացը քիչ ուսումնասիրված է:

Աշխատանքում առաջարկվում է այդ գործընթացի ուսումնասիրությունը ջերմածանրաչափական եղանակով: Քանի որ բովախառնուրդը, որը քրոմիտային խտանյութի, NaNO₃-ի և Al-ի փոշու խառնուրդ բարդ համակարգ է, վերականգնման գործընթացը ճիշտ գնահատելու համար ջերմածանրաչափական ուսումնասիրությունները կատարվել են հետևյալ համակարգերի համար NaNO₃ + Al, FeO·Cr₂O₃ + Al և քրոմիտային խտանյութ + NaNO₃ + Al:

Ուսումնասիրությունների համար վերցվել են քիմիապես մաքուր ելանյութեր և քրոմիտային հանքանյութերի հարստացումից ստացված խտանյութ: Այլունինաթերմային վերականգնման գործընթացը ուսումնասիրվել է դինամիկ ռեժիմով Կժ102 ջերմածանրաչափի վրա: Վերականգնման արգասիքները ենթարկվել են ռենտգենակառուցվածքային և սպեկտրային վերլուծության: Ջերմածանրաչափական վերլուծությունը տարվել է մինչև 1500⁰ Կ ջերմաստիճանում, տաքացման 15⁰ Կ / ր արագությամբ: Միաժամանակ կատարվել է ջերմաստիճանի (ΔTA) և կշռի (TG) փոփոխման գրանցում թղթի վրա: Վերլուծության արդյունքները ներկայացված են նկար (ա, բ, գ)-ում: Նկար ա-ում ներկայացված են NaNO₃ + Al, փոխազ-

դեցությունից ստացված ΔTA և TG կորերը: Ինչպես երևում է ΔTA կորից, գործընթացը սկսում է դեռևս 450⁰ Կ-ից: 500⁰ Կ-ում կորի վրա երևում է առաջին թույլ արտահայտված մինիմումը, որը ըստ երևույթին կապված է խոնավության հեռացման հետ: Հաջորդ փոփոխությունները կորի վրա երևում են 557-630⁰ Կ-ում: Այդ ջերմաստիճանային տիրույթը, ինչպես նշվում է գրականության մեջ, համընկնում է այլունինիումի հատիկի մակերեսի օքսիդային թաղանթի ճեղքման և պաշտպանիչ թաղանթի բուլացման հետ: Այս տիրույթում կատարվում է նաև ամորֆ Al₂O₃-ի γ-Al₂O₃-ի փոխակերպում: Այդ պայմաններում վերականգնման արագությունը դեռևս չենք և և TG կորի վրա կշռի արտահայտված փոփոխություն չի նկատվում: 610⁰ Կ-ից բարձր կորի վրա մինիմումը համընկնում է այլունինիումի հալման ջերմաստիճանի հետ: Սկսա սկսվում է բուռն վերականգնման ռեակցիան այլունինիումի հետ,



Նկ. Ջերմածանրաչափական վերլուծության արդյունքները

որն ուղեկցվում է զանազան ջերմային էֆեկտներով (730⁰ Կ, 920⁰ Կ): Հավանական է, որ զուգահեռ ընթանում են հետևյալ թայթայման և վերականգնման ռեակցիաները՝



Բուն վերականգնումն ընթանում է բուռն արտահայտված մաքսիմումով, որն իր առավել լազույն արժեքն է հասնում 1600⁰ Կ: Որ համընկնում է նաև Na₂O-ի հալման ջերմաստիճանի հետ: Այդ պայմաններում TG կորի վրա կատարվում է կշռի զգալի անկում: Ուսումնասիրվել է նաև FeO·Cr₂O₃ + Al համակարգը (նկար բ): Ինչպես երևում է ΔTA կորից այս համակարգում նույնպես գործընթացները սկսվում են ցածր ջերմաստիճաններից, սակայն բուն վերականգնման գործընթացը սկսվում է այլունինիումի հալման գործընթացից հետո: Ֆեդուկ այլունինիումը բավական արագ սկսում է վերականգնման գործընթացը: Առաջանում է մեծ էկզոէֆեկտ՝ կապված FeO-ի վերականգնման հետ: Միաժամանակ ընթանում են էկզոէֆեկտներ՝ կապված շափնելների բյուրեղային ցանցի թայթայման հետ: Վերականգնման էկզո էնդո էֆեկտները այստեղ ներդրվում են: Այդ պատճառով մաքսիմումները խիստ ընգծված չեն: Վերականգնման արագությունն իր մաքսիմալ արժեքին է հասնում 1300⁰ Կ-ում, որտեղ սկսվում է նաև Cr₂O₃-ի վերականգնման գործընթացը: Երկաթի վերականգնումից հետո վերականգնման գործընթացները խիստ ինտենսիվանում են, որ ըստ երևույթին, կապված է այն բանի հետ, որ երկաթը դառնում է վերականգնիչ Cr₂O₃-ի համար: Բացի այդ երկաթը իր մեջ անընդհատ լուծում է քրոմին և վերականգնման ռեակցիայի հավասարակշռությունը տեղաշարժում դեպի վերականգնման կողմը: ΔTA կորի վրա հաջորդ երկու էքստրեմալ արժեքները կապված են ֆերոքրոմի և ֆեխրոմի առաջացման հետ: Գործընթացներն արագ ավարտվում են, և վերականգնման արագությունը ստորնքաց նվազում է:

Նկար գ-ում ներկայացված են բովախառնուրդ + NaNO₃ + Al համակարգի վերականգնման ΔTA և TG կորերը: Ինչպես երևում է կորերից, այստեղ գործընթացներն սկսվում են նման ձևով, սակայն վերականգնման գործընթացներն անհամեմատ բուռն են ընթանում: Որ, ըստ երևույթին կապված է այն բանի հետ, որ վերականգնման սկզբում հարուցումը կատարվում է NaNO₃ + Al ռեակցիայից ստացված ջերմության հաշվին: 820⁰ Կ-ից հետո այստեղ նույնպես վերականգնումը խիստ ինտենսիվանում է առաջացնելով մեծ էկզոէֆեկտ, որը դուրս է գալիս

սանդղակից որից հետո գործընթացը սրընթաց նվազում է: Կորի վրա բազմաթիվ էնդո էֆեկտները կապված են նաև բազմաթիվ սիլիկատների և ալյումինսիլիկատների առաջացման հետ: Ըստ գրական տվյալների ֆերոքրոմ միջմետաղական միացությունը առաջանում է 900°C-ից բարձր ջերմաստիճանում:

Ստացված վերականգնման արգասիքները ենթարկվել են սպեկտրային և ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության: Վերլուծության արդյունքները հաստատում են ֆերոքրոմի առաջացումը:

Այսպիսով, ջերմածանրաչափական հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ վե րականգնման գործընթացը սկսվում է Al_2O_3 -ի պաշտպանիչ թաղանթի բայթայման և հեղուկ ալյումինումի առաջացման հետ: Cr_2O_3 -ի վերականգնման գործընթացը արագանում է վե րականգնված երկաթի առաջացումից հետո, որը ծախսվում է որպես վերականգնիչ: $NaNO_3 + Al$ ռեակցիան խիստ նպաստում է հարուցման գործընթացին և բովախառնուրդի վերականգնումը ընթանում է անհամեմատ մեծ արագություններով: Այսպիսով, նկարագրված համակարգե րը թույլ տվեցին ճիշտ գնահատել քրոմիտային խտանյութի ալյումինաթերմային վե րականգնման գործընթացը ֆերոքրոմի ստացումով:

ՔՐՈՄԻՏԱՅԻՆ ԽՏԱՆՅՈՒԹԻ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱԹԵՐՄԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԱՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՈՒՄ ՍՏԱՑՎԱԾ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱԶՄԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Մարտիրոսյան, Ա. Շնավոնյան, Է. Առաքելովա, Մ. Սասունցյան

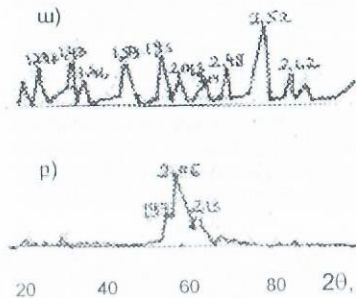
Քրոմիտային խտանյութի և ալյումինիումի միջև ընթացող փոխարկումներում չափազանց կարևոր են ստացված մետաղական արգասիքների ֆազային կազմի ուսումնասիրությունները:

Աշխատանքում բերված են Սևանի քրոմիտային հանքանյութերի հարստացումից ստացված խտանյութի և ալյումինիումի փոխազդեցության արդյունքում առաջացած մետաղական արգասիքների ուսումնասիրությունները, ռենտգենակառուցվածքային, քիմիական և սպեկտրալ վերլուծության եղանակներով:

Փորձարկման համար վերցվել են Սևանի քրոմիտային հանքանյութերի գրավիտացիոն հարստացումից ստացված խտանյութը (53% Cr_2O_3 , 12% FeO և քիմիապես մաքուր ալյումինիումի փոշին:

Բովախառնուրդը պատրաստվել է քրոմիտային խտանյութի և ալյումինումի փոշու հավասարաչափ խառնումից: Փորձանմուշները նախապես բրիկետացվել են: Ռենտգենագրամներում ընտրվել է գրանցման $2\theta = 10 \div 40^\circ$ տիրույթը, քանի որ ինչպես ելանյութերի, այնպես էլ ստացված արգասիքների բնորոշ ռենտգենյան ալիքի երկարությունները ընկած են այդ տիրույթում (1.162-2.617 Å), այսինքն մեզ հիմնականում հետաքրքրում են փոփոխությունները ֆերոքրոմի պիկի շուրջը ստեղծված տարածքում:

Ստորև բերված են ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության արդյունքները (նկ. 1ա, բ):



Նկ. 1. Ելանյութ բովախառնուրդի և ստացված արգասիքի ռենտգենագրամները

Ինչպես երևում է նկարից, քրոմիտային խտանյութի ռենտգենագրամները բաղկացած են հետևյալ հիմնական ֆազերից՝ շպինելային ֆազ $Fe(Al,Cr)_2O_4$, $FeCr_2O_4$ (2.482, 1.589, 1.457 Å), FeO (2.142 Å) և SiO_2 (2.617 Å): Բովախառնուրդում ավելանում են ալյումինիումի (2.330, 2.020, 2.143 Å) բնորոշ գծերը:

Աղյուսակ 1-ում ներկայացված են բովախառնուրդի ալյումինաթերմային վերականգնման գործընթացում առաջացած մետաղական արգասիքների ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության արդյունքները:

Աղյուսակ 1

Քրոմիտային խտանյութի վերականգնման արգասիքների ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության արդյունքները

$\theta, ^\circ C$	d, Å	YY, %	Ֆազերը
21.50	2.102	27	FeO
22.21	2.030	100	ֆերոքրոմ (Fe-Cr)
40.75	1.180	36	Cr

Ինչպես երևում է աղյուսակից, ստացված համաձուլվածքը հիմնականում բաղկացած է հետևյալ ֆազերից՝ ֆերոքրոմ ($Fe-Cr$), $\alpha-Fe$ և Cr: Ստացված արգասիքում ալյումինիումի հետքեր չեն նկատվում: Այսինքն, կարելի է ենթադրել, որ փոխազդեցության արդյունքում Al-ի և շպինելային ֆազերի բոլոր բնորոշ գծերը մարում են, վերածվելով ֆերոքրոմի բնորոշ գծերի: Մնացած գծերը նկար բ-ում բացակայում են: Այս վիճակը Fe-Cr ֆազային դիագրամում համընկնում է 60%-ից բարձր Cr-ի պարունակությանը: Այդ պայմաններում առաջանում է ֆերոքրոմ միջմետաղական միացությունը (815°C) կամ $\delta-Fe-Cr$: ֆերոքրոմը լուծված $Cr + \alpha-Fe$ -ի մեջ: Այսինքն համաձուլվածքը ստեղծելիս ստացվում է ֆերոքրոմ, ազատ քրոմ և $\alpha-Fe$:

Ըստ քիմիական վերլուծության տվյալների ստացված ֆերոքրոմում քրոմի բանակը կազմում է 76.3%, երկաթինը՝ 23.7%: Իսկապես, դա համընկնում է ֆերոքրոմ միջմետաղական միացությանը:

Կատարվել է նաև ստացված արգասիքների սպեկտրալ վերլուծություն, ըստ որում կատարվել է ելանյութ բովախառնուրդի մետաղական զնդիկների և խարամի սպեկտրային վերլուծությունը: Ստորև բերված են այդ վերլուծության արդյունքները, որոնք նույնպես հաստատում են, որ ստացված մետաղական ֆազը իր մեջ պարունակում է վերը նշված բաղադրիչները առանց ալյումինիումի հետքերի (աղյուսակ 2):

Աղյուսակ 2

Սպեկտրային վերլուծության արդյունքները

Տարրը	Բովախառնուրդ	Մետաղական զնդիկներ	Խարամ
Si	7.5	-	7.5
Al	10.0	0.0001	10.0
Mg	2.4	0.0024	1.3
Cr	4.2	0.010	7.5
Fe	7.5	>10.0	7.5
Mn	0.032	0.18	0.18
Ni	0.056	0.056	0.018
Co	0.0075	0.013	0.0024
Ti	0.032	0.56	0.032
V	0.018	0.010	0.0075
Cr	>10.0	>10.00	5.6
Cu	0.056	0.018	0.024
Pb	0.0010	0.0001	0.0010
Zn	0.0024	-	0.0024
Ca	0.0024	0.013	0.0024
Na	1.00	0.056	0.10
Au	0.013	0.0056	0.013

Այսպիսով, քրոմիտային հանքանյութերի գրավիտացիոն հարստացումից ստացված խտանյութի անվառարան ալյումինաթերմային վերականգնման արդյունքում ստացվում է մաքուր ֆերոքրոմ առանց ալյումինիումի հետքերի:

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ЛЕНГМЮРА К АДСОРБЦИИ NH_4^+ НА Na-КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

А.Григорян, А.Амбарцумян, М.Мацолян, Ф.Григорян

Основным путем образования аммиака в организме человека является дезаминирование аминокислот, пуриновых и пиримидиновых нуклеотидов. В биологических жидкостях, представляющих собой водные поликомпонентные растворы, аммиак гидратируется, давая при диссоциации ионы аммония [1]. Извлечение избыточного аммиака из организма имеет важную роль, поскольку, являясь высокотоксичным соединением, он накапливается в крови, развивая печеночную кому, ингибируя действия нейромедиаторов, истощая запасы калия в мембранах клеток. Обширный клинический опыт подтвердил высокую эффективность сорбционных методов лечения кристаллическими алюмосиликатами - цеолитами. С этой целью целесообразно было использовать Ноемберянский клиноптилолит, который характеризуется высокой сорбционной способностью и нетоксичностью. В наше время все большую необходимость приобретает удаление из сточных вод аммиака, в виде иона аммония. Избыточная концентрация аммиака в воде представляет серьезную опасность для обитателей водоемов и вызывает стремительное размножение водорослей, что приводит к созданию эвтрофических условий в озерах.

Основная задача настоящей работы - исследование равновесной сорбции ионов NH_4^+ на Na-клиноптилолите, полученном из Ноемберянского природного клиноптилолита на модельных растворах с применением теории Ленгмюра.

Экспериментальная часть

Использовали Na-форму клиноптилолита Ноемберяна. Концентрацию ионов NH_4^+ определяли калориметрическим методом. В таблице приведены измеренные нами при разных равновесных концентрациях значения адсорбции ионов NH_4^+ на Na-клиноптилолите и результаты расчетов по уравнению Ленгмюра.

Таблица

Адсорбция ионов NH_4^+ на Na-клиноптилолите Ноемберяна при различных равновесных концентрациях раствора

C_0 , г-ион/л	C , г-ион/л	a , мг/г	C , ммоль/мл	a , ммоль/г	C/a
36	34,25	25,25	1,93	1,4	1,38
18	16,75	25	0,93	1,38	0,67
9	7,8	23	0,43	1,28	0,339
4,5	3,5	20	0,194	1,14	0,125
2,7	2,3	8	0,128	0,44	0,2875
1,8	1,55	5	0,083	0,28	0,3
0,9	0,8	2,75	0,044	0,153	0,29
	0,15	0,6	0,0083	0,033	0,25
	0,014	0,04	0,00078	0,0022	0,35

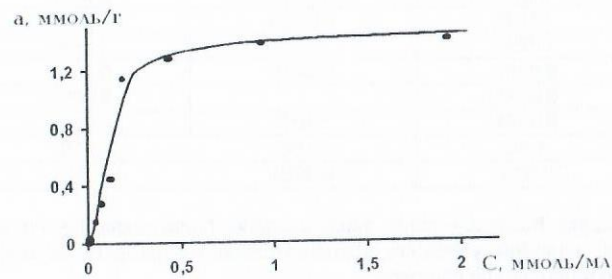


Рис.1. Изотерма адсорбции ионов NH_4^+ на Na-клиноптилолите

На рис. 1 приведена зависимость адсорбции ионов NH_4^+ (а, ммоль/г) от равновесной концентрации раствора (С, ммоль/г). Изотерма адсорбции имеет S-образную форму. При сравнительно больших равновесных концентрациях уравнение изотермы удовлетворительно описывает уравнение Ленгмюра:

$$C/a = 1/a_m K + C/a_m$$

где С-концентрация ионов NH_4^+ при равновесии (ммоль/г), а-адсорбция ионов NH_4^+ на Na-клиноптилолите, a_m -емкость Na- клиноптилолита по NH_4^+ (ммоль/г), К-константа равновесия.

На рис.2 приведена изотерма адсорбции NH_4^+ ионов на Na- клиноптилолите в координатах Ленгмюра ($C/a = f(C)$), которая имеет линейную форму. Наклон прямой (tgα) и отрезок отсекаемый прямой на оси ординат, позволят вычислить константы a_m и К.

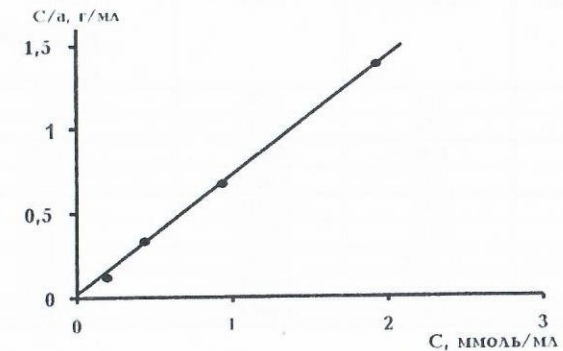


Рис.2. Изотерма адсорбции ионов NH_4^+ на Na-клиноптилолите в координатах Ленгмюра

$$a_m = 1.46 \text{ ммоль/г} \quad K = 17.12 \text{ мл/ммоль}$$

Литература

- Горчаков В.Д., Сергиенко В.И., Владимиров В.Г. Селективные гемосорбенты. М.: Медицина, 1989. С. 113-119.

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ БРУНАУЭРА, ЭМЕТА И ТЕЛЕРА (БЭТ) К АДСОРБЦИИ ИОНОВ NH_4^+ НА Na-КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

А.Григорян, А.Амбарцумян, М.Мацолян, Ф.Григорян

Для практического анализа равновесной сорбции ионов NH_4^+ из модельных растворов на Na-клиноптилолите использовали модель Брунауэра, Эмета и Телера (БЭТ). Уравнение (БЭТ) удобно приводится в следующем виде [1]

$$\frac{C/C^S}{a(1 - C/C^S)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{C}{C^S}$$

где С - равновесная концентрация ионов NH_4^+ (ммоль/мл),

C^S - концентрация насыщенного раствора,

$C^S(\text{NH}_4\text{Cl}) = 6,51$ ммоль/мл;

а - адсорбция (ммоль/г), a_m - адсорбционная емкость цеолита (ммоль/г), С - константа

Величина a_m (ммоль/г) выражает емкость монослоя ионов NH_4^+ . Константы a_m и С находят по наклону прямых линий в координатах БЭТ ($\text{tg}\alpha = C-1/a_m \cdot C$) и отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат ($1/a_m \cdot C$). Константа С непосредственно связана с теплотой адсорбции в первом слое уравнениями

$$Q = RT \ln C, \quad Q = 4.575 \cdot T \cdot \lg C.$$

В таблице приведены экспериментальные данные адсорбции ионов NH_4^+ в координатах БЭТ.

На рисунке приведена зависимость $\frac{C/C^S}{a \cdot (1 - C/C^S)}$ от C/C^S . Зависимость имеет линейный характер только при высоких значениях C/C^S .

Вычисленные на основе экспериментальных данных значения тангенса наклона прямолинейного участка и отрезка, отсекаемого им на оси ординат, составили $\text{tg}\alpha = 0.8344$, $1/a_m C = 0.00152$.

Таблица

Экспериментальные данные адсорбции ионов NH_4^+ в координатах БЭТ			
C_p , ммоль/мл	a , ммоль/г	C/C^S	$\frac{C/C^S}{a \cdot (1 - C/C^S)}$, г/ммоль
1,93	1,4	0,30	0,31
0,93	1,38	0,142	0,12
0,433	1,28	0,066	0,0556
0,194	1,14	0,0257	0,0268
0,128	0,44	0,0196	0,0155
0,083	0,28	0,0127	0,0455
0,041	0,1521	0,0067	0,0443
0,0083	0,033	0,00012	0,0391
0,00078	0,0022	0,00012	0,0395

Из этих данных вычислены величины емкости моно слоя ионов NH_4^+ и константы С.

$$a_m = 1.2 \text{ ммоль/г} \quad C = 542.9$$

Затем рассчитали теплоту адсорбции. $Q = 3.67 \text{ ккал/моль}$

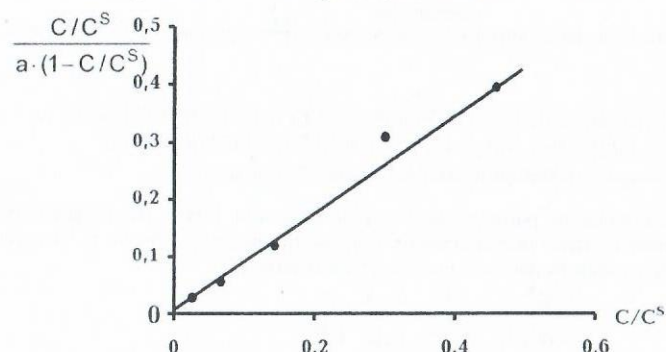


Рис. Изотерма адсорбции ионов NH_4^+ на Na-клиноптилолите в координатах БЭТ

В работе [2] изучена адсорбция ионов NH_4^+ на клиноптилолите из месторождения Дзегви и получена высокая селективность Na-формы клиноптилолита.

Литература

1. Келчев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
2. Челышев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.А. Ионнообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 64 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ (ТОЗМ) ПРИ АДСОРБЦИИ ИОНОВ NH_4^+ НА Na-КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

А.Григорян, А.Амбарцумян, М.Мацолян, Ф.Григорян

В данной работе рассмотрено применение обобщенного уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина-Радушкевича [1] при адсорбции ионов NH_4^+ из водных растворов на Na-клиноптилолите Ноемберянского месторождения для оценки параметров пористой структуры цеолитов в линейной форме [1]:

$$\lg a = \lg a_m - 0.434 \beta T^2 \lg^2 C^S/C,$$

где a - величина адсорбции ионов NH_4^+ (ммоль/г);
 C - равновесная концентрация ионов NH_4^+ (ммоль/мл);
 C^S - концентрация не насыщенного раствора ($T = 20^\circ \text{C}$);
 $C^S(\text{NH}_4\text{Cl}) = 6.54$ ммоль/мл;
 T - абсолютная температура;

β - константа, связанная с параметром функции разделения, которая характеризует энергию адсорбции

$$E = 4.525 \sqrt{\frac{1}{\beta}}$$

На рисунке приведена изотерма ионного обмена ионов NH_4^+ на Na-клиноптилолите в координатах Дубинина-Радушкевича. Как видно, в действительности изотерма описывается двухчленным уравнением. Из линейной зависимости $[\lg a] - [\lg^2 C^S/C]$ нами рассчитаны предельная величина адсорбции a_m и характеристическая энергия E .

При высоких значениях равновесных концентраций ионов NH_4^+ в воде $C = 0.128 - 1.93$ ммоль/мл, рассчитанная по прямолинейному участку адсорбции величина отсекаемого на оси ординат участка составила $\text{tg}\alpha_m = 0.1$, откуда $a_m = 1.44$ ммоль/г.

По величине тангенса угла наклона прямолинейного участка изотермы, составляющего по нашим измерениям $\text{tg}\alpha = 0.0454$, была пересчитана константа

$$\beta = \frac{\text{tg}\alpha}{0.434 T^2} = 1.22 \cdot 10^{-6}$$

Тогда характеристическая энергия адсорбции составит

$$E = 4.575 \sqrt{\frac{1}{\beta}} = 4.575 \sqrt{\frac{10^6}{1.22}} = 4140 \text{ ккал/моль} = 4.14 \text{ ккал/моль}$$

Аналогично, при малых значениях равновесных концентраций $C = 0.00078 - 0.083$ ммоль/мл, рассчитанные величины максимальной адсорбции и характеристической энергии составляют $a_m = 0.91$ ммоль/г, $E = 2.15$ ккал/моль.

Эти значения вычислены по величине тангенса угла наклона второго прямолинейного участка $\text{tg}\alpha = 0.1728$, $\lg a_m = 0.04$.

Таким образом, при больших концентрациях ионный обмен NH_4^+ на Na^+ протекает более интенсивно и с большей адсорбционной емкостью. Причем рассчитанная адсорбционная емкость по уравнению ТОЗМ равна молекулярной объемной емкости, рассчитанной по уравнению Ленгмюра

$$a_m(\text{ТОЗМ}) = a_m(\text{Ленгм}) = 1.44 \text{ ммоль/г}$$

Из равенства максимальных величин адсорбции, рассчитанных по уравнению Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича, вытекает, что сорбционный слой ионов NH_4^+ на поверхности клиноптилолита при ионном обмене мономолекулярен. В то же время рассчитанные значения характеристических энергий адсорбции по Дубинину-Радушкевичу ($E = 4.14$ ккал/моль) близки к значению теплоты адсорбции, рассчитанной по БЭТ ($Q = 3.6$ ккал/моль).

При малых величинах равновесных концентраций адсорбционная емкость (a_m) и характеристическая энергия (E), рассчитанная по Дубинину-Радушкевичу, также малы.

Вероятно, эта разница обусловлена тем, что при малых равновесных концентрациях водного раствора NH_4^+ в ионном обмене участвует только внешняя "геометрическая" поверхность клиноптилолита.

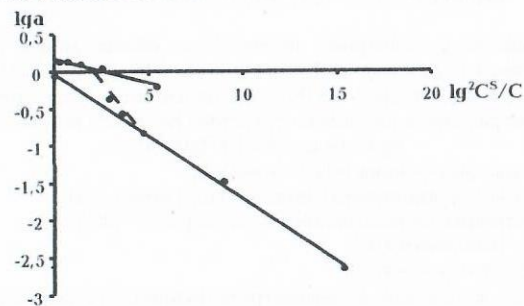


Рис. Изотерма адсорбции NH_4^+ на Na-клиноптилолите в координатах ТОЗМ

В то же время при больших равновесных концентрациях адсорбата ионы аммония способны проникать в полость сорбента, чем и обусловлено более высокая предельная адсорбция и характеристическая энергия процесса. Наличие центров адсорбции не только в порах, но и на поверхности клиноптилолита описано в монографии [2].

Литература

1. Келчев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1976.
2. Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты - новый тип минерального сырья. - М.: Недра, 1987.

КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ НА Na-КЛИНОПТИЛОЛИТЕ НОЕМБЕРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

А.Григорян, А.Амбарцумян, М.Мацюян, Ф.Григорян

Изучение кинетики ионного обмена на природных цеолитах имеет важное значение как для оценки возможности использования этих минералов в качестве ионообменников, так и для понимания роли ионного обмена в природных процессах. Не изучены ионообменные свойства природного клиноптилолита Ноемберянского месторождения. В настоящей работе изучена скорость ионного обмена ионов Na^+ на NH_4^+ в натриевой форме Ноемберянского клиноптилолита:



где $\text{NH}_4^+_{\text{p}}$ и $\text{NH}_4^+_{\text{ц}}$ - ионы NH_4^+ в растворе и цеолите соответственно. В общем случае в интервале времени от 0 до τ_{∞} , где τ_{∞} - время установления равновесия между раствором и цеолитом, действуют два механизма: внешне- и внутридиффузионный.

При малых временах ионного обмена диффузия описывается уравнениями

$$F = \frac{Q_{\tau}}{Q_{\infty}} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D \tau}{\pi}}, \quad (1) \quad V = \frac{\pi^2 D}{r^2}, \quad (2)$$

где Q_{τ} и Q_{∞} - количество катионов, перешедших из раствора на цеолит за время τ и за время, необходимое для установления равновесия;

D - эффективный коэффициент диффузии;

V - константа скорости внешедиффузионного процесса.

Из линейной зависимости Q_{τ} от $\sqrt{\tau}$ можно определить D и V следующими уравнениями:

$$D = \frac{\pi r^2}{360^2} \lg^2 \alpha, \quad V = \frac{\pi^3}{360^2} \lg^2 \alpha \quad (3)$$

На рис. приведена зависимость Q_{τ} от $\sqrt{\tau}$.

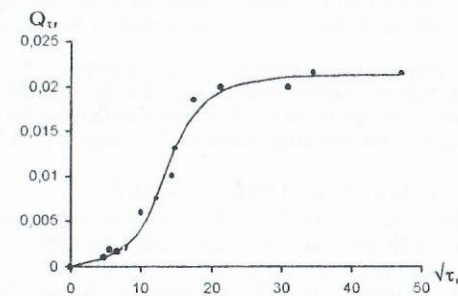


Рис.1 Зависимость изменения концентрации NH_4^+ Q_{τ} (мг/л) от времени ($\text{с}^{1/2}$)

Экспериментальные данные обработали по уравнениям (1) - (3). В таблице приведены полученные результаты. Как видно, данные находятся в хорошем соответствии с работой [1]. Анализ полученных результатов показывает, что при данных условиях скорость обмена контролируется внутридиффузионным механизмом, так как константа скорости внешедиффузионного процесса V значительно выше константы скорости внутридиффузионного процесса. По данным [1] видно, что скорость обмена Na^+ на Cs^+ внутридиффузионного механизма выше, чем Na^+ на NH_4^+ , что не согласуется с ранее установленной закономерностью. Увеличение скорости обмена связано с уменьшением размера ионов. Это, вероятно, объясняется более сильной гидротационной способностью сложного комплексного иона NH_4^+ по сравнению с ионом Cs^+ . Поэтому при вхождении в исследуемые цеолиты происходит не потеря воды, связанная с ионом аммония, а его деформация, причем тем больше, чем больше размер входных окон и каналов в структуре этих минералов, что и обуславливает более медленную диффузию ионов NH_4^+ внутри частиц цеолитов по сравнению с ионом Cs^+ .

Таблица

Кинетические параметры обмена NH_4^+ на Na^+ на Na-клиноптилолите Ноемберянского месторождения ($C_0 = 0.09$ гр-ион/л, $T = 20$ °С, $\text{Ж:Т} = 20$, фракция $0.2 < d < 0.315$)

Цеолит	Обменные ионы	$\tau_{1/2}$ мин	τ_{∞} мин	D' $\text{см}^2/\text{сек}^{-1}$	$V, \text{сек}^{-1}$
Na-клиноптилолит	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$	3	60	$\tau < 1,6$ мин	$\tau < 1,6$ мин
				$1,28 \cdot 10^{-10}$	$2,02 \cdot 10^{-9}$
Клиноптилолит [1]	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$	1,4	32	$1,6 < \tau < 5,4$	$1,6 < \tau < 5,4$
				$5,19 \cdot 10^{-9}$	$8,19 \cdot 10^{-5}$
Клиноптилолит [1]	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	1,2	15	$6,24 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, впервые проведено изучение кинетики ионного обмена на $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ на Na-клиноптилолите Ноемберяна. Детерминированы внешне- и внутридиффузионные механизмы ионного обмена. Определены коэффициенты диффузии.

Литература

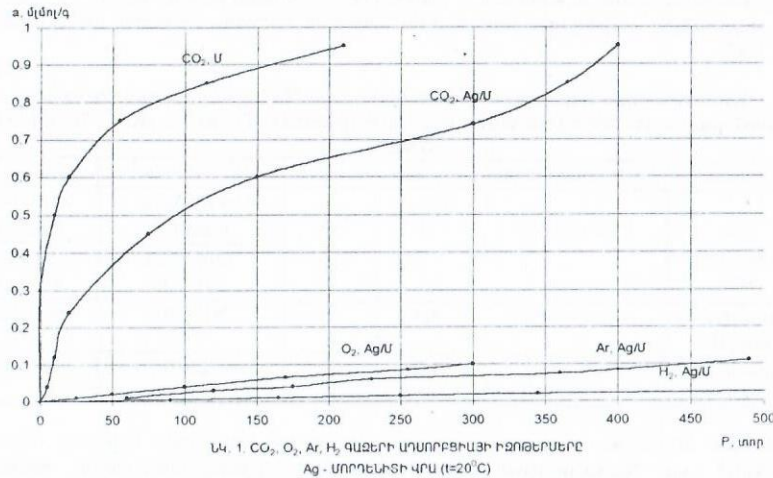
1. Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты - новый тип минерального сырья. - М.: Недра, 1987.

CO₂ ԳԱՋԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՆ ՇԻՐԱԿԻ ԲՆԱԿԱՆ ՍՈՐԴԵՆՏԻՏԻ ԵՎ Ag-ՍՈՐԴԵՆՏԻՏԻ ՎՐԱ
Շ. Արսենյան, Գ. Դարոյան, Ա. Գրիգորյան, Ֆ. Գրիգորյան

Սորդենտը ամենաբարձր սիլիկատային ցեոլիտներից է, ուր Si/Al հարաբերությունը մոտ է 5-ի: Si/Al – ի այդպիսի հարաբերությունը հուշում է, որ Si-ի, Al-ի ատոմները ցեոլիտի կմախքում կարգավորված դասավորություն ունեն: Գիրատացված բյուրեղում մատրիուսի 8 իոններից 4-ը տեղայնացված են որոշակի տեղերում: Մնացած 4 իոնների տեղայնացումը հայտնի չէ:

Ag⁺ և Na⁺ իոնների չափերն են՝ r_{Ag⁺}=1.26 Å, r_{Na⁺}=0.95 Å:
 Մեծ անցուղու չափերն են 6.7 x 7.0 Å 12-անդամանի օղակում: Փոքր անցուղու չափերն են 2.9 x 5.7 Å 8-անդամանի օղակում: Գլխավոր անցուղիներից կից են 3.9 Å չափերով խոռոչները, որոնք և որոշում են, թե ինչ չափի մոլեկուլ կադսորբվի: Իոնափոխանակությունը կտրուկ ազդում է խոռոչների չափերի վրա, հետևաբար նաև մեծ չափեր ունեցող ադսորբվող մոլեկուլների ադսորբցիայի վրա: Ag⁺ իոնի բնորոշ տարբերությունը մնացած իոններից, այն է, որ այն վերականգնվում է ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների, այսինքն՝ տեսանելի լույսի ազդեցության տակ: Ag⁺ իոնի տրամագիծը (d_{Ag⁺}=2.52 Å) մորդենտիտի խոռոչի չափերից (σ₀=3.9 Å) փոքր է և հեշտությամբ մտնում է խոռոչի մեջ: Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրված է Շիրակի բնական և 0.02% արծաթի իոններ պարունակող Շիրակի իոնափոխանակված մորդենտիտի ադսորբցիոն հատկությունները CO₂-ի նկատմամբ: Ժամանակակից քիմիական արդյունաբերությունը և ժողովրդական տնտեսության մնացած ճյուղերը աճող տեմպերով, որպես հումք, կիրառում են զանազան գազեր: Գազերի բաժանման ազդեցատներում նախապես որպիսի է վնասակար խառնուրդը՝ ածխաթթու գազը: Հատկապես կարևոր է գազերի մաքրումը CO₂-ից տեխնոլոգիական պրոցեսների հետևյալ ճյուղերում:

1) Պաշտպանիչ մթնոլորտի ստեղծումը [1], 2) Բնական գազի մաքրումը [2], 3) էթանի, էթիլենի, պրոպանի, ջրածնի մաքրումը [3], 4) Մետալուրգիական պրոցեսներ, 5) Օդի նախապատրաստումը ադսորբցիոն և կրիոգեն բաժանման համար, 6) Սեկուսացված համակարգերում մթնոլորտի մաքրումը ածխաթթու գազից, օրինակ՝ տիեզերանավերում [4] և մրգերի ու բանջարեղենի պահեստներում [5, 6]:



Ա. 1. CO₂, O₂, Ar, H₂ գազերի սոսորբցիայի բնութագրերը Ag-սորդենտի վրա (t=20°C)

Շիրակի բնական մորդենտիտի և Ag – մորդենտիտի փորձարկումից առաջ, այն ենթարկվել է վակուումաքերմային մշակման t=450°C և P=10⁻³ մոր պայմաններում, 4 ժամ: Փորձերը կատարվել են ծավալային մեթոդով: Ա. 1.-ում բերված է CO₂-ի, O₂-ի, Ar-ի և H₂-ի ադսորբցիայի իզոթերմները: Ինչպես երևում է իզոթերմներից, CO₂-ի ադսորբցիան և՛ բնական մորդենտիտի, և՛ Ag-մորդենտիտի վրա տասնյակ անգամ գերազանցում է O₂-ի և Ar-ի ադսորբցիան: Գազերի

մաքրումը ածխաթթու գազից հիմնված է մորդենտիտի ադսորբցիոն ընտրողականության վրա: Ածխաթթու գազի մոլեկուլները բավականին փոքր են, մոլեկուլի կինետիկական տրամագիծը հավասար է d(CO₂)=3.3 Å: Իսկ մորդենտիտի պատուհանի չափերը, ինչպես արդեն նշել ենք σ_{մոր}=3.9 Å է, և CO₂-ը հեշտությամբ թափանցում է մորդենտիտի ներքին կառուցվածքի մեջ: CO₂-ի մոլեկուլը բեռնային չէ, չունի դիպոլ մոմենտ, սակայն C=O կապի բեռնայնությունը և π կապի առկայությունը բերում է էլեկտրոնների ասիմետրիկ դասավորության միջուկների նկատմամբ: Էլեկտրոնների ոչ սիմետրիկ բաշխումը քանակապես չափվում է կվադրուպոլային մոմենտով, որը CO₂-ի մոլեկուլի համար հավասար է μ(CO₂)=0.64 Å: Ածխածնի երկօքսիդի ադսորբցիայի էներգիան զգալի աճում է կվադրուպոլ – կատիոն փոխազդեցության, ինչպես նաև թթվածնի չօգտագործված էլեկտրոնային զույգի և կատիոնների փոխազդեցության հետևանքով: Կատիոնները հանդիսանում են բնորոշ ակտիվ կենտրոններ ածխածնի երկօքսիդի նկատմամբ: Ոչ մեծ լցման դեպքում ադսորբցիայի մեծությունը ուղիղ համեմատական է դեհիդրատացված ցեոլիտի միավոր զանգվածին ընկնող կատիոնների թվին: Na⁺ իոնները Ag⁺ իոններով փոխարինելիս, Ag⁺ իոնի ավելի մեծ շառավղի հետևանքով, բացի խոռոչի պատուհանի չափերի փոքրացումից թուլանում է էլեկտրական դաշտը, CO₂-ի ադսորբցիան փոքրանում է, սակայն մնալով ավելի մեծ, օրինակ՝ Ar-ի ադսորբցիայից, քանի որ վերջինս չունի կվադրուպոլային մոմենտ:

Այսպիսով բնական և Ag-մորդենտիտը հաջողությամբ կարելի է կիրառել տարբեր գազերից CO₂-ը կլանելու համար:

Գրականություն

1. Тимофеев А. П., Кабанов О. Н. // Изв. АН СССР ОХН. 1961. - N° 9. - С. 1539.
2. Келцев Н. В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1976. - С. 49.
3. Naase H. //Chem. Anlagen Verfahren//. 1970. - NS. S. 42-45.
4. Воронин Т. Н., Поливда А. Н. Жизнеобеспечение экипажей космических кораблей. - М.: Машиностроение, 1967. - С. 211.
5. Del'osso L., Winnick I. Ind. a. Eng. Chem., Process Design a. Development. 1964. - v. 8, N4. - P. 469-476.
6. Журин А. А. Диссертация. - М.: МИИХ им. Г. В. Плеханова, 1975.

ՇԻՐԱԿԻ ԲՆԱԿԱՆ ՍՈՐԴԵՆՏԻՏԻ ԵՎ Ag-ՍՈՐԴԵՆՏԻՏԻ ՎՐԱ CO₂ ԳԱՋԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ՄԵԿՆԱԲԱՆՈՒԹՅՈՒՆ ԸՍՏ ԴՈՒՔԻՆԻՆ-ՈՒՂՈՒՇԿԵՎԻՉԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ

Շ. Արսենյան, Գ. Դարոյան, Ա. Գրիգորյան, Ֆ. Գրիգորյան

Շիրակի բնական մորդենտիտի և Ag-մորդենտիտի վրա CO₂-ի ադսորբցիայի տվյալների մաթեմատիկական մշակումը կատարել ենք Դուբինին-Ուղուշկեկիչի միկրոխոռոչների ծավալային լցման տեսության համապատասխան [1]:

$$\lg a \cdot V^* = \lg W - 0.434 \frac{B}{\beta^2} \left(T \cdot \lg \tau^2 \frac{P_s}{P} \right)^2 \quad (1)$$

որտեղ

- W – ադսորբցիոն տարածության սահմանային ծավալն է (սմ³/գ),
 - V* – 1 մլմոլ/գ ադսորբատի ծավալը ադսորբված վիճակում (սմ³),
 - β – նմանության գործակից,
 - a – ադսորբցիան (մլմոլ/գ),
 - P_s – ադսորբցիայի հագեցած գոլորշիների ճնշումն է (տոր),
 - T, P – ադսորբատի հավասարակշռային ջերմաստիճանը և ճնշումը,
 - B – հաստատուն մեծություն է:
- Ադսորբցիայի բնորոշ էներգիան հավասար է՝

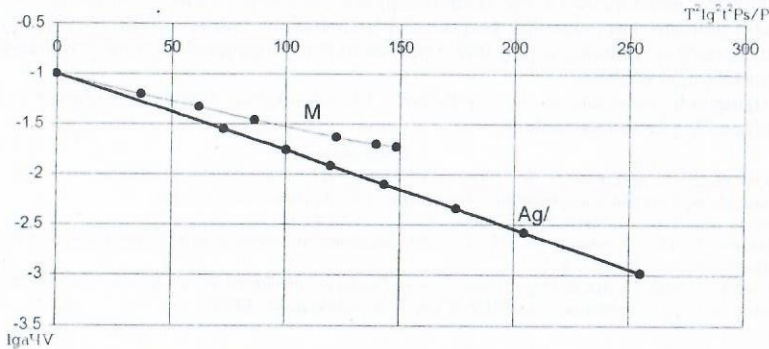
$$E = 4.574 \frac{1}{\beta} \quad (2)$$

Աղյուսակ 1-ում բերված են Շիրակի բնական և Ag-մորդենտիտի վրա CO₂-ի ադսորբցիայի տվյալները:

Աղյուսակ 1.

M				Ag/M			
P	a · 10 ³	lga · V*	[T · lq · τ · P _s /P] ² · 10 ⁴	P	a · 10 ³	lga · V*	[T · lq · τ · P _s /P] ² · 10 ⁴
4	295.4	-1.76	130.87	3	37.59	-2.99	255.29
22	511.67	-1.52	86.62	11	110.99	-2.53	204.79
68	796.22	-1.33	62.34	25	238.59	-2.19	175.18
290	1047.33	-1.21	37.03	70	403.82	-1.97	141.76
-	-	-	-	147	603.88	-1.79	119.93
-	-	-	-	300	741.48	-1.70	100.67
-	-	-	-	357	848.70	-1.64	96.09

Ակարում բերված է Շիրակի բնական և Ag – մորդենիտի վրա CO₂-ի ադսորբցիայի կորոզները Դուբինին – Ուալուշկևիչի կոորդինատներով:



Այլ Շիրակի բնական եւ Ag-մորդենիտի վրա CO₂-ի ադսորբցիայի հռոմբերները Դուբինին-Ուալուշկևիչի կոորդինատներով

Փորձարարական տվյալները $lga \cdot V^* \sim [T \cdot lq \cdot P_s/P]^2$ կոորդինատներով տալիս է ուղիղ գիծ: Այդ կախումից հաշվել ենք W₀-ն և E-ն: Աղյուսակ 2-ում բերված են այդ եղանակով հաշվարկված W₀-ի և E-ի արժեքները:

Ադսորբցիայի հավասարման հաստատունները Շիրակի բնական և Ag-մորդենիտի համար:

Ցեոլիտ	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	W ₀ , սմ ³ /գ	B	β	E, կկալ/մոլ
Շիրակի բնական մորդենիտ	6.97	0.1	2.43	1.34	2.93
Ag-մորդենիտ	6.97	0.1	3.39	1.34	2.46

Աղյուսակ 2

Աղյուսակ 2-ի տվյալներից կարելի է անել հետևյալ եզրակացությունները: Ադսորբցիոն տարածության սահմանային ծավալը և՛ Շիրակի մորդենիտի, և՛ Ag-մորդենիտի համար մնացել է նույնը: Թերևս դա կարելի է բացատրել նրանով, որ ընդամենը 0.02% իոնափոխանակություն է կատարվել: Ադսորբցիային բնորոշ էներգիան նվազել է, որովհետև թուլացել է լոկալ էլեկտրական դաշտը:

Այսպիսով, Շիրակի բնական մորդենիտը և Ag-մորդենիտը կարելի կիրառել տարբեր գազային խառնուրդներից CO₂-ը կլանելու համար:

Գրականություն

1. Дубинин М. М., Жукова З. А., Келуев Н. В. Синтетические цеолиты. М.: 1962. С. 7-17.

Շիրակի բնական սորդենիտի եւ Ag-սորդենիտի վրա CO₂ գազի ադսորբցիայի սեփականում ըստ բնական, էսեսի եւ թեթերի (ԲԷԹ) ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ Ը. Արսենյան, Յ. Յարոյան, Ա. Գրիգորյան, Ֆ. Գրիգորյան

Տվյալ աշխատանքում Շիրակի բնական մորդենիտի և Ag-մորդենիտի վրա CO₂-ի ադսորբցիայի տվյալները մշակել ենք ԲԷԹ-ի հավասարման միջոցով:

ԲԷԹ-ի տեսությունը ենթադրում է, որ բացի մոնոմոլեկուլային շերտից, առաջանում են երկրորդ և հաջորդ շերտերը: Գծային տեսքով ԲԷԹ-ի հավասարումն ունի հետևյալ [1, 2] տեսքը

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C P_s} \quad (1)$$

որտեղ a - ադսորբցիայի մեծությունն է, a_m - մոնոմոլեկուլային շերտի ադսորբցիայի մեծությունն է, P_s - հագեցած գոլորշիների ճնշումը տվյալ ջերմաստիճանում (մմ.ս.ս.), C -

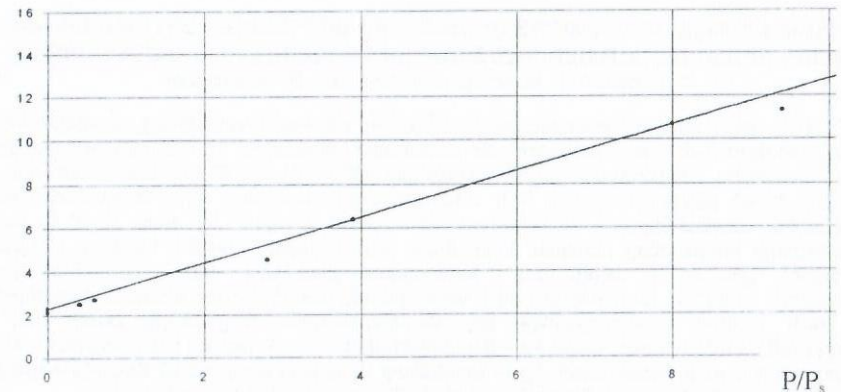
հաստատուն մեծություն է: Փորձարարական տվյալները $\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = f(P/P_s)$ կոորդինատներով ունի գծային տեսք (նկ.1.): Գծի թեքությունը հավասար է $tg \alpha = \frac{C-1}{a_m C}$, իսկ

օրդինատների առանցքից հատած հատվածը $\text{Յատվ.} = \frac{1}{a_m C}$:

Այլ 1-ից որոշել ենք tgα-ն և Յատվ.-ը, որոնց միջոցով հաշվել ենք C-ն և a_m-ն C(Ag/M)=595, a_m(Ag/M)=0.9մոլ/գ, C(M)=1258, a_m(M)=1.13 մոլ/գ:

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)}$$

Այլ 1. CO₂-ի ադսորբցիայի հռոմբերը ԲԷԹ-ի կոորդինատներով



Այս տվյալների հիման վրա հաշվել ենք ցեոլիտի տեսակարար մակերեսը [2].

$$S = a_m \cdot N \cdot \sigma \cdot 10^{-20} \quad (2)$$

որտեղ S - ադսորբենտի տեսակարար մակերեսն է (մ²/գ), a_m - մոնոմոլեկուլային շերտում ադսորբցիայի մեծությունը

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ մոլ}^{-1} \quad \omega(\text{CO}_2) = 20^\circ$$

- ⊖ - աղտորված մոլեկուլի զբաղեցրած մակերեսը աղտորենտի մակերևույթի վրա:
- Շիրակի բնական մորդենիտի համար՝ $S(M)=136.5\delta^2/գ.$
- Ag-մորդենիտի համար՝ $S(M)=115.5\delta^2/գ.$
- C - ի միջոցով որոշել ենք CO₂-ի աղտորեցիայի ջերմությունը հետևյալ բանաձևով [2]՝
 $Q_1 \cdot \lambda = RT \ln C$ (3)

Այսպիսով C հաստատունը կապված է աղտորեցիայի մաքուր մոլային ջերմության հետ, որը հավասար է առաջին շերտում աղտորեցիայի ջերմության Q₁ և աղտորատի գոլորշու մոլային կոնցենտրացիան ջերմության տարբերությանը

$$Q_1 + \lambda \cdot +4.575T \ln C \quad (4)$$

CO₂-ի մոլային կոնցենտրացիան ջերմությունը՝

$$\lambda \cdot (CO_2) = 6079 \text{ կալ/մոլ}$$

CO₂-ի մոլային կոնցենտրացիան ջերմությունը՝

$$\lambda \cdot (CO_2) = 6079 \text{ կալ/մոլ}$$

$$Q_1(Ag/M) = 6079 + 4.575 \cdot 295 \ln 595 = 9.67 \text{ կկալ/մոլ} = 40.48 \text{ կՋ/մոլ}$$

$$Q_1(M) = 6079 + 4.575 \cdot 295 \ln 1258 = 42.46 \text{ կՋ/մոլ}$$

Շիրակի բնական մորդենիտի վրա CO₂-ի աղտորեցիայի ջերմությունը PէԹ-ի մեթոդով հաշված, քիչ է տարբերվում Ag - մորդենիտի վրա աղտորեցիայի ջերմությունից:

Մորդենիտում էլեկտրոստատիկ դաշտի ֆորմալ հաշվարկը Ag⁺ իոնների շրջակայքում, ցույց է տալիս, որ այն մոտավորապես նույնն է, ինչ որ Mg²⁺ իոնի շրջակայքում: CO₂-ի փոխազդեցության հարաբերական թուլացումը Ag - մորդենիտի վրա կարող է կապված լինել ոչ միայն այն բանի հետ, որ Ag⁺ իոնը զբաղեցնում է էկրանացնող դիրք բյուրեղացանցում, այլ նաև Ag⁺ կատիոնի ուժեղ կապով թթվածնի ատոմների հետ, որպես d-տարր: [3] աշխատանքում բերված է CO₂-ի աղտորեցիայի ջերմությունը՝ փոքր լցման պայմաններում, Ag - X ցեղիտի վրա (Q=42+46կՋ/մոլ), որը քիչ է տարբերվում Ag-մորդենիտի վրա աղտորեցիայի ջերմությունից:

Գրականություն

1. Герасимов Я. Н. и др. Курс физической химии. Т. 2. - М.: Химия, 1976. - С. 424-429.
2. Келдеш Н. В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1976. - С. 44-51.
3. Yun - Yang Huang // J. Catalysis - 1974 - V. 32. N3 - D. 482

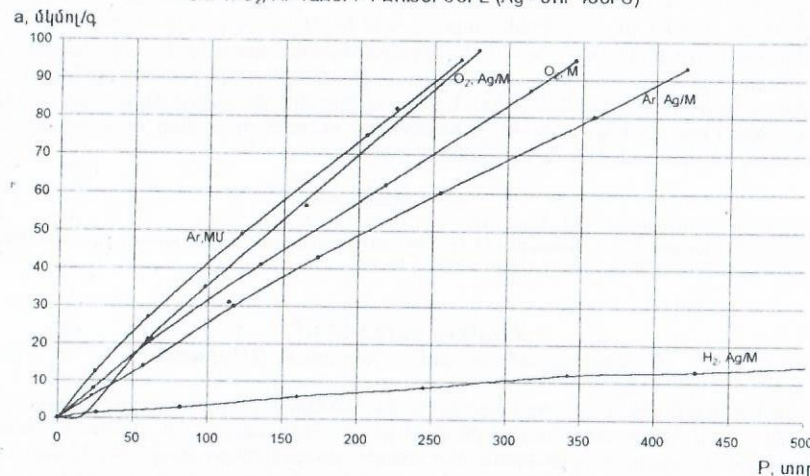
ՇԻՐԱԿԻ ԲՆԱԿԱՆ ՄՈՐԴԵՆԻՏԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ Ag-ՄՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ O₂-Ի ԵՎ Ar-Ի ԱՂՏՈՐԵՑԻԱՅԻ ՈւՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԲԱԺԱՆՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
Շ. Արսենյան, Դ. Հարոյան, Ա. Գրիգորյան, Ֆ. Գրիգորյան

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրվել է Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Ag - մորդենիտի վրա O₂-ի և Ar-ի աղտորեցիան ծավալային եղանակով: Ag - մորդենիտը փորձից առաջ ենթարկվել է ջերմավակուումային մշակման t=450 °C և P=10⁻³ նոր պայմաններում, 4 ժամ: Նկ. 1.-ում բերված է O₂-ի և Ar-ի աղտորեցիայի իզոթերմերը Ag - մորդենիտի վրա, սենյակային պայմաններում: Համեմատության համար բերված են նաև O₂-ի և Ar-ի աղտորեցիայի իզոթերմերը բնական մորդենիտի վրա: Ինչպես երևում է նկարից, բնական մորդենիտի վրա Ar -ը ավելի լավ է աղտորվում, քան O₂-ը: Ag - մորդենիտի վրա կատարվում է ռեվերս, O₂-ը ավելի լավ է աղտորվում, քան Ar-ը: Եթե բնական մորդենիտի վրա Ar-ի և O₂-ի աղտորեցիաները քիչ են տարբերվում, Ar-ը O₂-ից ավելի լավ է աղտորվում η⁺=1.26 անգամ, ապա Ag - մորդենիտի վրա O₂-ը Ar-ից լավ է աղտորվում η⁺=1.5 անգամ: O₂-ի և Ar-ի իզոթերմերը Ag - մորդենիտի վրա բավարարում են միկրոխոռչների ծավալային լցման տեսության (ՄԼՕԼՏ) Դուբինին-Ուադուզկևիչի հավասարմանը [1]:

$$\lg a \cdot b = \lg W_0 - 0.434 \frac{B}{\beta^2} \left(T \cdot \lg \tau^2 \frac{P_{\text{դո}}}{P} \right)^2$$

որտեղ՝ W₀ -ն աղտորեցիոն տարածության սահմանային ծավալն է (սմ³/գ), a - աղտորեցիան է (մլմոլ/գ), b - վան-Ղեր-Վաալսի գործակիցը՝ տվյալ աղտորատի համար, P_{դո} - աղտորատի կրիտիկական ճնշումն է, τ = T_{դո}/T, T_{դո} = կրիտիկական ջերմաստիճանն է:

Նկ. 1. O₂, Ar զԱԶԵՐԻ ԻԶՈԹԵՐՄԵՐԸ (Ag - ՄՈՐԴԵՆԻՏ)



Ag-մորդենիտի աղտորեցիոն բնութագրերը

Աղյուսակ 1

աղտորատ-աղտորենտ	W, սմ ³ /գ		B·10 ⁶ , աստ ⁻²		E, կկալ/մոլ		β	
	P>300	P<300	P>300	P<300	P>300	P<300	P>300	P<300
Ar/Մ	0.052	0.0165	2.37	2.97	0.68	0.84		
N ₂ /Մ	0.052		2.37	2.97	1			
O ₂ /Մ	0.052	0.0165	2.37	2.97	0.7	0.81		
Ar/M, Ag	0.028	0.0161	2	2.32	3.24	3	0.68	0.84
O ₂ /Մ, Ag	0.052	0.0161	3.16	1.49	2.57	3.74	0.7	0.81

Բնորոշ էներգիան հաշվել ենք հետևյալ հավասարման միջոցով՝

$$E = 4.574 \sqrt{\frac{1}{B}} : O_2\text{-ի և Ar-ի իզոթերմերը Դուբինին-Ուադուզկևիչի կոորդինատներով բավարարում են միկրոխոռչների ծավալային լցման տեսության երկանդամ հավասարմանը: Այդ կախումից որոշել ենք } W_0\text{-ն, B-ն և E-ն գծային տիրույթների համար: Աղյուսակ 1.-ում բերված են այդ տվյալները: Աղյուսակից երևում է, որ փոքր ճնշումների համար և՛ O}_2\text{-ի, և՛ Ar-ի աղտորեցիոն տարածության սահմանային ծավալը մնացել է անփոփոխ: Սակայն մեծ ճնշումների համար այն մնացել է անփոփոխ O}_2\text{-ի համար, իսկ Ar-ի համար փոքրացել է: Բնորոշ էներգիան փոքր ճնշումների համար և՛ O}_2\text{-ի, և՛ Ar-ի համար, աճել է, իսկ O}_2\text{-ի համար նվազել: Ինչպես բացատրել այս փոփոխությունները, չենք (0.02\%)} իոնափոխանակության հետևանքով: Եթե ալկալիական և հողալկալիական կատիոններն ունեն իներտ զազի էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիա (արտաքին թաղանթում s^2p^6), ապա անցումային մետաղների, օրինակ՝ Ag^+\text{-ի կատիոնը արտաքին թաղանթում ունի նաև d-էլեկտրոններ (s^2p^6d^{10}): d-էլեկտրոնները կարող են մասնակցել կապի առաջացմանը, ինչպես ցեղիտի բյուրեղացանցի, այնպես էլ աղտորված մոլեկուլների հետ: Այսպիսով, անցումային մետաղների կատիոնները ավելի անուր են կապված ցեղիտի բյուրեղի ցանցի հետ, քան ալկալիական և հողալկալիական մետաղների կատիոնները: Դա կարող է բերել աղտորեցիայի ջերմության մեծացման: Մյուս կողմից աղտորեցիայի էներգիան այդ ցեղիտների վրա արդեն չի որոշվում միայն էլեկտրաստատիկ և դիսպերսիոն ուժերով: Անցումային մետաղների d-էլեկտրոնների մասնակցությամբ փոխազդեցության ներդրումը կարող է զգալի լինել և բերել աղտորեցիայի ջերմության բավականին մեծ արժեքների [2]: O}_2\text{-ի դեպքում աղտորեցիայի ջերմության մեծացումը կարելի է բացատրել թթվածնի } \pi^+\text{-օրբիտալների և Ag}^{+1}\text{-ի լրացված d-d - օրբիտալների փոխազդեցությամբ: Փոքր ճնշումների դեպքում և՛ Ar-ի, և՛ O}_2\text{-ի մուտքը մեծ խոռոչներ չի արգելակվում և այդ պատ-$$

ճառով և՛ Ar-ի, և՛ O₂-ի համար ծավալը նույնն է (խոռոչների չափերն են 6.7x7 ժ): Փոքր խոռոչներում (3.9x4.7 ժ) Ag⁺-ի իոնի շնորհիվ Ar-ի մուտքը արգելակվում է (σ_{Ar}=3.84 ժ), իսկ O₂-ի մուտքը չի արգելակվում (σ_{O2}=2.8 ժ): Այդ պատճառով աղտոտված տարածության սահմանային ծավալը մնում է նույնը թթվածնի համար (W₀=0.052 սմ³/գ), իսկ Ar-ի համար մոտ երկու անգամ նվազում է (W₀=0.028 սմ³/գ): Այսպիսով Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Ag-մորդենիտը կարելի է կիրառել Ar-O₂ խառնուրդը բաժանելու համար օդից Ar ստանալու նպատակով, ինչպես նաև Ar-ը O₂-ից մաքրելու համար:

Գրականություն

1. Синтетические цеолиты. - М.: Изд. АН СССР, 1962. - С. 7.
 2. Жданов С. П., Хвоцев С. С., Цимухевич Н. Н. Синтетические цеолиты. - М.: Хими, 1981. - С. 206.
 3. Yates D. L. // AICHE Simp. Sez. - 1967. - N73. - P. 56.

ԲՆԱԿԱՆ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐ

Ա. Գալստյան, Ա. Դեմիրյան, Ս. Ղազարյան, Գ. Սուրադյան

Դեռևս վաղ ժամանակներից հայտնի են ցեոլիտների դերը՝ նյութերի տարանջատման և կլանման մեծ ունակությունը: Սակայն բնական ցեոլիտների պաշարներ չլինելու պատճառով տնտեսապես զարգացած երկրներում ցեոլիտային սորբենտների արդյունաբերական պահանջները բավարարվում էին արհեստական սինթեզված ճանապարհով կապված ռեակտիվ բարձրորակ վառելիքի և օրգանապես քայքայվող լվացող նյութերի ստացման հետ:

Ցեոլիտների աղտոտված և մոլեկուլյար-մաղային հատկություններով պայմանավորված դրանք կիրառվում են գազային և նավթաքիմիական արդյունաբերության մեջ գազերի մաքրման և չորացման, օդից թթվածնի և ազոտի անջատման համար, որոնք օգտագործվում են ածուխակի, ածուխակային սելիտրայի արտադրության մեջ, վակուումային տեխնիկայում գազերի աննշան քանակները որսալու եղանակով լիակատար վակուում ստեղծելու նպատակով, սառեցնող նյութերի անհրաժեշտ չորացման, բենզոլի և այլ ածխաջրածինների մաքրման համար, սինթեզված հունքը և քիմիական արդյունաբերության բաժիններից ծծմբային և միտրատային խառնուրդներից մաքրելու, ատոմային արդյունաբերության բաժիններից ռադիոակտիվ ստրոնցիումն ու ցեզիումը կլանելու համար: Ցեոլիտների կատալիտիկ հատկություններն օգտագործվում են նավթի կրիչինգի ժամանակ, կատիոնափոխանակման հատկությունները ջրերի փափկացման համար, լաբորատոր փորձերում և գունալուսանկարչության մեջ: Բնական ցեոլիտները լայն կիրառություն են գտել գյուղատնտեսության մեջ: դրանք բարձրացնում են հողի բերքատվությունը, կատիոնափոխանակման հատկությունը, նպաստում խոնավության պահպանմանը և պարարտանյութերը պաշտպանում լվացումից: Կիրառական մեծ արժեք են ներկայացնում սիլիկատային ցեոլիտները՝ մորդենիտը, կլինոպատիլոլիտը, շարագիտը, էրիոնիտը, որոնք օժտված են ազրեսիվ միջավայրի, իոնացնող ճառագայթման և բարձր ջերմաստիճանի ազդեցության նկատմամբ կայունության հատկանիշներով, որոնք կարող են կիրառվել միջուկային տեխնոլոգիայում և այլ ճյուղերում, որտեղ պահանջվում է աղտոտման կամ կատալիզատորի բարձր կայունություն:

20-րդ դարի 60-ական թվականներին ԱՄՆ-ում, ճապոնիայում և այլ երկրներում, իսկ 1972թ.-ին Ֆայաստանի Նոյեմբերյանի շրջանի տարածքում հայտնաբերվել է բնական ցեոլիտների խոշորագույն հանքավայր 800 մլն. տ. պաշարով և ցեոլիտների 70-95% պարունակությամբ: Ֆետազոտությունները հաստատել են, որ Նոյեմբերյանի հանքավայրի ցեոլիտները պիտանի են.

1. Կատալիզատորներ և դրանք կրողներ պատրաստելու համար:
2. Որպես աղտոտված նավթամթերքների մաքրման համար:
3. Ցեզիումի, ռուբիդիումի, լիթիումի, ընտրովի անջատման համար:
4. Հողի կառուցվածքը, բերքատվությունը բարելավելու համար:
5. Կարբամիդային խտանյութի պատրաստման համար:
6. Որպես աղտոտված բնական այրվող գազերի չորացման համար:
7. Արտանետվող գազերից թթու տարրերը որսալու համար:
8. Սինթետիկ մաքրող նյութեր պատրաստելու համար:
9. Սառնարաններից և այլ տեղերից տիպի հոտերը վերացնելու:

10. Որպես լցոն ռետինի և թղթի արդյունաբերության համար:

11. Հոսքաջրերի մաքրման և խմելու դարձնելու համար:

12. Ատոմային էլեկտրակայաններից արտանետվող ջրերից ռադիոակտիվ թափոնները որսալու համար:

Նշված ցեոլիտների իոնափոխանակման հատկությունների ուսումնասիրությունը բույլ է տալիս այն դիտել որպես բարձր արդյունավետության բնական կլանիչներ, որոնց օգնությամբ կարելի է տարբեր կազմության լուծույթներից ընտրողաբար կորզել և տարանջատել ցեզիումը, ստրոնցիումը, արծաթը, կապարը և այլն:

Բնական ցեոլիտները շրջակա միջավայրի մաքրման ու պահպանման նպատակներով օգտագործելու դեպքում տնտեսական արդյունքը կարող է կազմել մինչև 15 միավոր 1 միավոր ծախսի դիմաց:

Հողին բնական ցեոլիտներ ավելացնելը նպաստում է գրունտային ջրերի ու նստվածքների մեջ պարունակվող վնասակար խառնուրդներից բույսերը պաշտպանելու համար: Փորձերը ցույց են տվել, որ ռադիոակտիվ իզոտոպներով վարակված հողին կլինոպատիլոլիտ խառնելիս կանաչ զանգվածում ռադիոակտիվ ստրոնցիումի, ցեզիումի, սնդիկի, կապարի, ցինկի, կադմիումի պարունակությունները զգալի նվազում են:

Խմելու ջուրը վնասակար խառնուրդներից մաքրելը պայմանավորված է բնական ցեոլիտների թունահարույց հատկություներից՝ ֆտորի, մկնղեղի, սնդիկի, կապարի և կադմիումի պարունակությունները թուլատրելի սահմաններից շատ ցածր են:

Բնական ցեոլիտները վողուց ի վեր բավական մեծ արդյունավետությամբ կիրառվում են բժշկության մեջ բուժելով ամենատարբեր տեսակի 30 հիվանդություններ:

Բնական ցեոլիտների կիրառությունը կօգնի լուծել ամենակենսական խնդիրներից մեկը՝ աղտոտումից շրջակա միջավայրի մաքրումը:

Առանձնահատուկ տեղ են զբաղեցնում ատոմակայաններից հեռացող ջրերի մաքրումը ամենամանջան քանակի ռադիոակտիվ թափոններից, հատկապես ցեզիում-137 և ստրոնցիում-90 իզոտոպների շատ ակտիվ կլանիչներ են: Ֆետաբար հայկական ատոմակայանի թափոնները, որ պարտադրված ենք պահել (թաղել) սեփական տարածքում՝ Երևանից մոտ 20կմ հեռավորության վրա, վնասազերծման համար «թափոնագերեզմանը» անհապաղ պետք է փաթաթել փշրված և մանրացված ցեոլիտների հաստ (3մ) շերտով և ատոմակայանի գործունեության դադարեցումից հետո նույն կարգով փաթաթել բոլոր այն ռեակտորները, որոնց մեջ որևէ քանակի վառելիք է մնացել: Այս առումով Նոյեմբերյանի ցեոլիտների շահագործումը կապված Մեծամորի ատոմակայանի աշխատանքի հետ, ձեռք է բերում առաջին աստիճանի հրատապություն:

Նոյեմբերյանի հանքավայրի բնական ցեոլիտների հիման վրա սինթեզված ցեոլիտների ինքնարժեքը կազմում է մոտավորապես 100 միավոր մաքուր օբսիդներից (Na_2O, Al_2O_3, SiO_2) սինթեզված ցեոլիտների 500 միավոր ինքնարժեքի համար: Եթե Նոյեմբերյանի հողակապ բնական ցեոլիտների հունքի վրա կազմակերպվի նոր տիպի ցեոլիտների գործարանային սինթեզում (տարեկան գոնե 80-100 հազ. տ. արտադրողականությամբ) կարելի է սսել, որ այդ ձեռնարկության օգուտները կարող են կազմել տարեկան 200-300 մլն. ԱՄՆ դոլար: ԱՄՆ «Ալդրիչ» քիմիական ընկերության 1990թ. կատալոգում (էջ 1053-1054) սինթետիկ ցեոլիտի 100գ-ոց մեկ փաթեթը արժե 10.9 դոլար: