

CHEMICAL SERIES

784-7
1977



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE GEORGIAN SSR

37

ჰიპოპის

სერია
СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1977 N1 - თბილისი - ТБИЛИСИ - ТБИЛИСИ - 8080 - TOM - VOL.

3



საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
 ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 3, № 1
 Том 3, № 1

43561

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
 Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1977
 ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕЦНИЕРЕБА“ ТБИЛИСИ 1977

ქ. შატავის სსრ. აკადემია
 სხვადასხვა რესპუბლიკა
 ბიბლიოთეკა

სარედაქციო კოლეგია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ქ. არე-
შიძე, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ი. გვერდწითელი, პ. გოგორიშვილი,
ფ. თავაძე, ნ. ლანდია, ლ. მელიქაძე, ნ. ფიცხალავა, ე. ქემერტელიძე, კ. ქუთა-
თელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტო-
რის მოადგილე).

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андроникашвили (зам. редактора),
Х. И. Арешидзе, Ф. И. Броучек (ученый секретарь), И. М. Гвердцители,
П. В. Гогоршвили, К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемерте-
лидзе, К. С. Кутателадзе, Н. А. Ландия, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцха-
лава, Ф. Н. Тавадзе, Г. В. Цицишвили (редактор), П. Д. Цискаришвили.

Ответственный секретарь В. В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

R. I. Agladze, A. Sh. Avaliani, T. G. Andronikashvili (Associate Edi-
tor), Kh. I. Areshidze, F. I. Brouchek (Scientific Secretary), I. M. Gverdtshi-
teli, P. V. Gogorishvili, K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemer-
telidze, K. S. Kutateladze, N. A. Landia, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskha-
lava, F. N. Tavadze, G. V. Tsitsishvili (Editor), P. D. Tsiskarishvili.

Executive Secretary V. V. Shubladze

ჟურნალი გამოდის 3 თვეში ერთხელ
Журнал выходит раз в 3 месяца

შინაარსი

ორბანული ძიება

- კორშაკი ვ., პავლოვა ს., გრიბოვა ბ., ცირლილაძე მ., პანკრატო-
ვი ვ., ვინოგრადოვა ს., ცისკარიშვილი პ., პაპავა გ. სხვადასხვა
აგებულების მქონე პოლიციანტების დესტრუქციის პროცესების კვლევა 14
- ორლოვი ვ., პაპიაშვილი ი., ლავრუშინი ვ., ბუზიაშვილი ი. ზო-
გიერთი მანანაცვლებული ქალონების ინფრა-წითელი სპექტრები და დიპოლუ-
რი მომენტები 19

ფიზიკური ძიება

- ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., ბანახი ო., სტრილჩუკი ლ.
ნახშირჟანგისა და ოლეფინების ელუირება Y ტიპის ვერცხლისშემკველ
ცეოლითებზე 27
- ქიპაშვილი დ., სვეტიცხოველი ლ., ტეპლიხი ვ., პლანენოვი ბ., ევ-
სევი ვ. სამრეწველო ფურლის ფისის Φმ-2 კარბონიზაციის პროცესის
შესწავლა 35
- ერისთავი ვ., ქაშაკაშვილი ლ. ანიონების კარბონატული ფორმის გამოყე-
ნება სკანდიუმის, იტრიუმისა და ლანთანის ანალიზურ ქიმიკაში 40
- ცომაია ნ., ბიქიაშვილი ა., ნანობაშვილი ე. ზეჟანგური ტიპის რადიკა-
ლები დასხივებულ მ-მეთილმენტანში 77 K-ზე 45

ბიქნოლოგია

- გელეიშვილი თ., სახვაძე ლ., ჩოჩია ლ., ქართველიშვილი ლ.
ქემო-ბოლნისის სპილენძის მადნის გადამუშავების შესაქლებლობა ბექტე-
რიალური მეთოდით 53
- ერაძე ლ., გვასალია ლ., ზედგინიძე ი., ბუჩუკური ი. ნახშირჟანგის
დამალტემპერატურული კონვერსიის ოპტიმიზაცია სპილენძ-ქრომ-მანგანუმთან
კატალიზატორზე 59
- დიდიძე ა., ბექაური ნ., შაქარაშვილი თ., პეტროვი ა. საქართველოს
ნავთობების ნორის, შირზანისა და სართიქალის ნაჭერი ნახშირწყალბადების
ინდივიდუალური შედგენილობის განსაზღვრა HK—200°C ფრაქციაში 70
- სიხარულიძე ვ., გაბადაძე თ., ნიკიტინა ლ., ლარიონოვა ზ. პოლი-
ვინილაცეტატიანი ემულსიის დამატების გავლენა ალუნიტთან გაფართოებად ცე-
მენტის ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე 75

გოგლი წერილები

- ჯაფარიძე ლ., ლდიძე ნ., შაქარიშვილი ა. თუთიის იონების გავლენა მან-
განუმის ელექტროლიზური ორჟანგის მიღების პროცესზე 79
- მამუდოვი ი., ციციშვილი გ., ანდრონიკაშვილი თ., გალსტიანი რ.
შჩეგოლი შ. ბუნებრივი კლინობილოლითის გამოყენება პიროგაზის
გასაწრობად 83
- ლუღუშაური ვ., ბროუჩეკი ფ., სხირტლაძე ნ. ლამონტიზე ზოგიერ-
თი გარდამავალი ლითონების იონების სორბციის პროცესების გამოკვლევა 85
- ჯაფარიძე ლ., კაკური ა. ლ., აბაშიძე ე., ჩაგუნაძე რ. ელექტროლიზური
მანგანუმის ორჟანგის წყლით გამოტუტვა 90
- სიხარულიძე ვ., გაბადაძე თ. ალუნიტთან დამბავ ცემენტებზე დამზადებულ
ბეტონის ნარევის ძვრადობისა და სიხისტის გამოკვლევა ბორის მჟავისა და სულ-
ფიტოსპირტული ბარდის დანამატებით 93

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Циргиладзе М. В., Папкратов В. А., Виногоградсва С. В., Цицкаришвили П. Д., Папава Г. Ш. Исследование процессов деструкции глицианатов различного строения 7
- Орлов В. Д., Папиашвили И. З., Лаврушин В. Ф., Бузиашвили И. Ш. ИК-спектры и дипольные моменты некоторых 3-замещенных халконов 16

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Банах О. С., Стрильчук Л. В. Элюирование окиси углерода и олефинов на серебросодержащих цеолитах типа Y 22
- Чипашвили Д. С., Севрюгов Л. Б., Теплых В. Ф., Плаченев Б. Т., Евсеев В. В. Исследование процесса карбонизации промышленной фурфуроловой смолы ФЛ-2 29
- Эристави В. Д., Кашакашвили Л. Л. Применение карбонатных форм анионитов в аналитической химии скандия, иттрия и лантана 38
- Цомая Н. Н., Бичашвили А. Д., Нанобашвили Е. М. Радикалы перекисного типа в облученном 3-метилпентаге при 77 К 43

ТЕХНОЛОГИЯ

- Гелешвили Т. П., Сахвадзе Л. И., Чочиа Л. Ш., Картвелишвили Л. Г. Изучение возможности бактериального выщелачивания медноколчеданной руды Квемо-Болнисского месторождения 48
- Эрадзе, Л. Д., Гвасалия Л. И., Зедгицидзе И. Г., Бучукури Я. Г. Оптимизация процесса низкотемпературной конверсии окиси углерода на медно-хромом-марганцевом катализаторе 55
- Дидадзе А. В., Бекаури Н. Г., Шакарашвили Т. С., Петров Ал. А. Определение индивидуального состава насыщенных углеводородов во фракции НК-200° нефтей грузинских месторождений Норйо, Мирзаани и Саргачала 62
- Сихарулидзе В. Г., Габададзе Т. Г., Никитина Л. В., Ларионова Э. М. Влияние добавок поливинилацетатной эмульсии (ПВАЭ) на физико-механические свойства глинитового расширяющегося цемента 72

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Джапаридзе Л. Н., Лагидзе Н. И., Шакаришвили А. Г. Влияние ионов цинка на процесс получения ЭДМ-2 77
- Мамедов И. И., Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Галстян Р. А., Щеголь Ш. С. Применение природного клиноптилолита для осушки пирогаза 81
- Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Схиртладзе Н. И. Исследование процессов сорбции ионов некоторых переходных металлов на ломоните 84
- Джапаридзе Л. Н., Какурия Л. Ш., Абашидзе Э. И., Чагунава Р. А. Выщелачивание электролитической двуокиси марганца водой 88
- Сихарулидзе В. Г., Габададзе Т. Г. Исследование подвижности и жесткости бетонной смеси, изготовленной на алуанитовом напрягающем цементе с добавками борной кислоты и сульфатно-спиртовой барды 92

ХРОНИКА

CONTENTS

ORGANIC CHEMISTRY

Korshak V. V., Pavlova S. A., Gribkova P. N., Tsirghiladze M. V., Pankratov V. A., Vinogradova S. V., Tsiskarishvili P. D., Papava G. Sh. Studies of the destruction processes of polycyanates of different structure	14
Orlov V. D., Papiashvili I. Z., Lavrushin V. F., Buziashvili I. Sh. IR-spectra and dipole moments of some 3-substituted chalcones	20

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Banakh O. S., Strilchuk L. V. Elution of carbon monoxide and olefins on silver containing type Y zeolites	27
Chipashvili D. S., Sevryugov L. B., Teplikh Z. F., Plachenov B. T., Evseev V. V. Studies of the carbonization process of the industrial furfuryl alcohol resin FL-2	36
Eristavi V. D., Kashakashvili L. L. Use of carbonate forms of anionites in analytical chemistry of scandium, yttrium and lanthanum	41
Tsomaya N. N., Bichiashvili A. D., Nanobashvili E. M. Radicals of peroxide type in the irradiated 3-methylpentane AT 77K	46

TECHNOLOGY

<i>Geleishvili T. P., Sakhvadze L. I., Chochia L. Sh., Kartvelishvili L. G.</i> Studies of a possible bacterial leaching of copper pyrite in the deposit <i>Kvemo-Bolnisi</i>	54
Eradze L. D., Gvasalia L. I., Zedginidze I. G., Buchukuri Ya. G. Optimization of the process of low temperature conversion of carbon monoxide on copper chromium-manganese catalyst	60
Dididze A. V., Bekauri N. G., Shakarashvili T. S., Petrov A. A. Determination of the composition of the saturated hydrocarbons in the fraction SB—200°C of the oils from the Georgian deposits Norio, Mirzaani, Sartichala	70
Sikharulidze V. G., Gabadadze T. G., Nikitina L. V., Lario-nova Z. M. Influence of addition of polyvinyl acetate emulsion (PVAE) on physico-chemical properties of alunite expanding cement (AEC)	75

SHORT COMMUNICATIONS

Japaridze L. N., Lagidze N. I., Shakarishvili A. G. Influence of zinc ions on the process of EMD-2 production	80
Mamedov J. J., Tsitsishvili G. B., Andronikashvili T. G., Galshtyan R. A., Schegol Sh. S. The use of nature clinoptilolyte for pyrogas drying	83
Gudushauri Ts., Broucek F. I., Skhirtladze N. I. Study of sorption processes ions of some transition metals on lomontite	86
Japaridze L. N., Kakuria L. Sh., Abashidze E. I., Chagunava R. V. Leaching of electrolytic manganese dioxide by water	90
Sikharulidze V. G., Gabadadze T. G. Studies of mobility and hardness of a concrete mixture prepared with alynite straining cement with some addition of boric acid and sulphite-alcohol grain stillage	93

CHRONICLE



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:536.4

В. В. КОРШАК, С. А. ПАВЛОВА, П. Н. ГРИБКОВА, М. В. ЦИРГИЛАДЗЕ,
 В. А. ПАНКРАТОВ, С. В. ВИНОГРАДОВА, П. Д. ЦИСКАРИШВИЛИ,
 Г. Ш. ПАПАВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЦИАНАТОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Полимеры, содержащие в своей структуре s-триазиновые группировки, уже давно привлекают внимание исследователей. В последнее время интерес к этим полимерам значительно возрос. Это связано с тем, что большинство подобных полимеров обладает повышенной термостойкостью, обусловленной устойчивостью s-триазинового цикла.

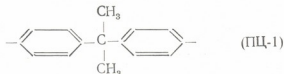
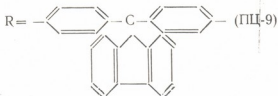
Несмотря на то, что в последние годы широким фронтом проводятся работы по синтезу термостойких полимеров, содержащих симметричные s-триазиновые циклы [1—2], число работ, посвященных изучению процессов деструкции таких полимерных систем, сравнительно невелико [3].

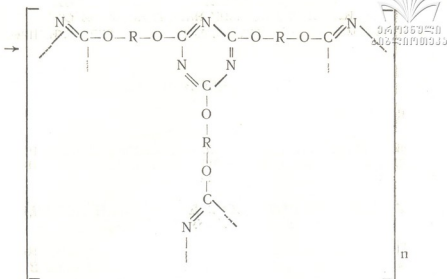
Настоящая работа посвящена изучению закономерностей термической, гидролитической и термоокислительной устойчивости ряда полицианатов, содержащих в основной цепи s-триазиновые циклы.

В качестве объектов исследования были выбраны высокоструктурированные полицианаты, полученные реакцией полициклотримеризации дициановых эфиров бисфенолов различного строения [4]:



где:





Для углубленного понимания процессов, происходящих при разложении полиицианатов, была изучена термическая, термоокислительная и гидролитическая деструкция соединения, моделирующего основ-

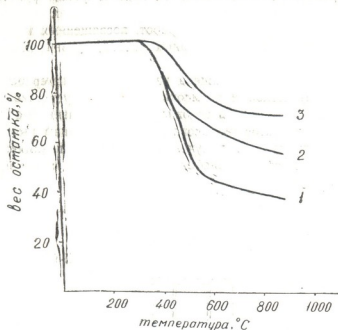


Рис. 1. Результаты динамического термогравиметрического анализа полиицианатов ПЦ-9 (1), ПЦ-4 (2), ПЦ-1 (3) в среде азота. Скорость нагревания 5 град/мин

ные фрагменты полимерной цепи, — трифенилцианурата. Процессы деструкции, в основном, изучали в изотермических условиях нагревания в широком диапазоне температур (от 250 до 600°) в вакууме, в атмосфере насыщенных паров воды, а также в среде чистого кислорода. Продукты разложения анализировали на хроматографе «Цвет

4,64», термолизованные остатки исследовали методом элементного анализа и ИК-спектроскопией.

С целью оценки общей термической устойчивости был проведен динамический термогравиметрический анализ, результаты которого показали, что исследуемые полимеры в инертной среде начинают разлагаться при температурах 330—380° (рис. 1). При этом оказалось, что полицианат ПЦ-1 обладает наименьшей термической устойчивостью в ряду исследуемых полимеров. Очевидно, это связано с наличием в нем дифенилпропановых группировок (рис. 1).

Аналогичные данные были получены и при исследовании термической деструкции полицианатов ПЦ-9, ПЦ-4, ПЦ-1 в вакууме в изотермических условиях нагревания (рис. 2).

Из данных рис. 2 видно, что с большей скоростью идет разложение полимера ПЦ-1 с дифенилпропановой группировкой, и наиболее термически устойчивым оказался полицианат ПЦ-9, уменьшение в весе которого не превышает 20% при 600° после 1 часа нагревания, в то время, как полицианат ПЦ-1 в тех же условиях уменьшается в весе на 57%.

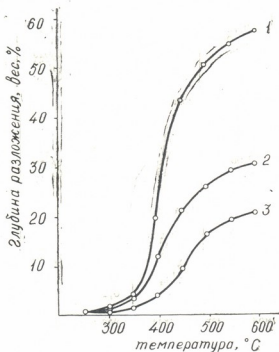


Рис. 2. Глубина разложения полицианатов ПЦ-1 (1), ПЦ-4 (2) и ПЦ-9 (3) в вакууме в течение 1 часа нагревания при каждой температуре

Разложение полимеров сопровождается выделением твердых, жидких и газообразных продуктов деструкции.

Среди низкомолекулярных продуктов разложения полицианатов были обнаружены вода, фенол, бисфенолы, бензол, циануровая кислота и ряд неидентифицированных веществ.

Количество низкомолекулярных продуктов распада полицианатов с повышением температуры деструкции выше 350—400° быстро возрастает (табл. 1). В этом же температурном интервале происходит заметное выделение газообразных продуктов деструкции, основ-

ным из которых являются окислы углерода. Кроме того, были обнаружены водород, метан, цианистый водород.

Можно предполагать, что заметные количества CO_2 и CO из полицианатов выделяются за счет разложения эфирной связи. Действительно, рассмотрение ИК-спектров деструктурированных образцов полицианата ПЦ-9 показывает, что интенсивность полос поглощения $1235\text{--}1160\text{ см}^{-1}$, характерных для эфирной группы [4], заметно уменьшается, а затем при 500° исчезает совсем.

Таблица

Состав продуктов термической деструкции полицианатов в вакууме в течение 1 часа нагревания при каждой температуре

Температура деструкции, $^\circ\text{C}$	Общие потери веса, %	Колич-во низкомолекулярных продуктов, вес. %	Колич-во газообразных продуктов, вес. %	Газообразные продукты деструкции, моль/основа моль*			
				CO_2	CO	H_2	CH_4
Полимер ПЦ-9							
250	0,35	0,35	—	—	—	—	—
300	0,83	0,75	0,08	0,008	—	—	—
400	3,68	1,39	2,29	0,201	—	—	—
450	8,10	3,26	4,84	0,426	0,020	0,007	—
500	16,40	9,75	6,65	0,589	0,024	0,016	—
600	20,50	14,97	5,53	0,363	0,155	0,870	—
Полимер ПЦ-4							
250	0,62	0,62	—	—	—	—	—
300	1,20	1,09	0,11	0,010	—	—	—
400	12,06	7,53	4,50	0,242	—	—	—
450	19,52	12,03	8,69	0,455	следи	0,001	—
500	25,50	16,35	9,15	0,477	0,022	0,005	—
600	30,02	22,55	7,47	0,376	0,036	0,042	—
Полимер ПЦ-1							
250	0,70	0,70	следи	следи	—	—	—
300	1,27	0,80	0,47	0,03	—	—	следи
400	19,21	13,64	5,57	0,337	следи	0,003	0,037
450	43,10	35,90	7,20	0,420	0,019	0,005	0,060
500	50,49	43,05	7,44	0,381	0,041	0,022	0,168
600	57,52	50,97	6,55	0,218	0,126	0,231	0,288

* За моль/основа моль принят молекулярный вес мономера.

Изменяется и элементный состав пиролизированных остатков полицианатов, с ростом температуры деструкции происходит постепенное увеличение содержания углерода и резкое снижение содержания кислорода. Например, если содержание углерода в исходном полицианате ПЦ-9 составляет 79,01%, а кислорода — 8,0%, то после термообработки при 400° содержание углерода увеличивается до 86,25%, а количество кислорода снижается до 3,84%.

Эти данные подтверждают правильность высказанных выше предположений о том, что деструкция полицианатов начинается с разложения эфирной группировки. Следует также отметить, что скорость образования CO_2 и CO в исследуемом интервале температур не одинакова. Как показывает анализ экспериментальных данных, скорость образования двуокиси углерода с ростом температуры деструкции быстро возрастает, достигая максимального значения при $425\text{--}450^\circ$; даль-

нейшее повышение температуры приводит к снижению скорости выделения CO_2 , однако при этом наблюдается образование CO (табл. 1).

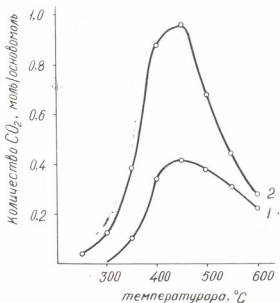
Величины эффективных энергий активации, вычисленные для процесса образования двуокиси углерода при деструкции полимеров ПЦ-9, ПЦ-4 и ПЦ-1, составляют 26, 23 и 19 ккал/моль соответственно.

Сравнительно низкие значения эффективной энергии активации позволяют полагать, что образование CO_2 при разложении полицианатов связано с гетеролитическим расщеплением эфирной связи.

Наличие гидrolитических превращений при термической деструкции полицианатов подтверждают такие продукты распада, как фенол, бисфенол, а также циануровая кислота. Образование же в процессе деструкции окиси углерода обусловлено, по всей вероятности, гомолитическим распадом >C-O-R -связи.

С целью подтверждения протекания гетеролитического распада эфирной группы были поставлены специальные опыты в атмосфере насыщенных паров воды. Опыты показали, что присутствие влаги в полимерах оказывает существенное влияние на характер и глубину их разложения. Например, скорость распада полимеров в атмосфере насыщенных паров воды увеличивается, в частности, это хорошо прослеживается на примере полимера ПЦ-1.

Рис. 3. Количество двуокиси углерода, образующейся при деструкции полицианата ПЦ-1 в течение 1 часа нагревания при каждой температуре. 1—в вакууме, 2—в присутствии паров воды



Так, если образование CO_2 в полимере ПЦ-1 при нагревании в вакууме наблюдается при температуре 300°, то в присутствии паров воды заметные ее количества обнаружены уже при 250°, и скорость образования CO_2 вплоть до 425—450° возрастает почти в два раза (рис. 3).

Исследование термической деструкции трифенилцианурата показало, что процессы распада модельного соединения и полимеров носят сходный характер. Так, например, образование основных газообразных продуктов деструкции (CO_2 и CO) трифенилцианурата и полицианатов в вакууме наблюдается в близкой области температур; так же, как и для полимеров, скорость разложения трифенилцианурата заметно увеличивается в присутствии воды.



Как видно из рис. 4, двуокись углерода в тщательно высушенном образце в заметных количествах появляется при температуре 400° (кривая 1), а в присутствии влаги — при 300° (кривая 2), причем,

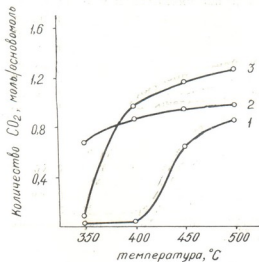


Рис. 4. Количество двуокиси углерода, образующейся при деструкции трифенилцианурата в течение 1 часа нагревания при каждой температуре. 1—в вакууме, 2—в присутствии паров воды, 3—в среде чистого кислорода

как и в случае деструкции полимеров, скорость образования двуокиси углерода в присутствии влаги заметно выше скорости образования CO_2 в вакууме в интервале температур 300—400°.

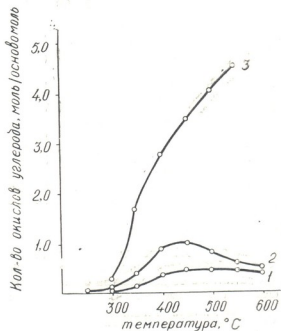


Рис. 5. Количество окислов углерода, образующихся при деструкции полиакрилата ПЦ-1 в течение 1 часа нагревания при каждой температуре. 1—в вакууме, 2—в присутствии паров воды, 3—в среде чистого кислорода

Эти данные свидетельствуют о легкости протекания реакции гидролиза эфирной связи (фенил-кислород-триазинный цикл).

Таким образом, изложенное выше позволяет заключить, что наиболее «слабой» связью в полицианатах является эфирная группа, ко-

торая при температурах от 250 до 450°, в основном, распадается по гетеродиффузионному механизму (выше 450° увеличивается доля гомодиффузионного литического распада).

Поскольку в реальных условиях эксплуатации на полимерные материалы, кроме температуры и влаги, оказывает влияние и кислород, то мы сочли необходимым провести исследования старения полимеров и в присутствии кислорода.

Сравнительное исследование кинетических закономерностей термоокислительной деструкции полимеров ПЦ-9 и ПЦ-1 позволило вычислить эффективные энергии активации суммарного процесса их разложения. При этом оказалось, что наибольшей термической устойчивостью обладает полимер ПЦ-9, эффективная энергия активации процесса его разложения составляет величину 33 ккал/моль, а наименьшей устойчивостью — полимер ПЦ-1, энергия активации которого равна 20 ккал/моль.

Исследование процессов термоокислительной деструкции полицианатов в замкнутой системе в среде чистого кислорода при давлении 150 мм рт. ст. (что соответствует 4 молям/моль стр. ед. полимера) показало, что при температурах 300—350° кислород заметно поглощается, причем его поглощение сопровождается выделением значительных количеств окислов углерода.

На рис. 5 представлена зависимость образования окислов углерода от температуры деструкции полимера ПЦ-1 при трех факторах воздействия. Из рисунка видно, что скорость образования окислов углерода в среде кислорода (кривая 3) выше скорости их образования в вакууме и в атмосфере насыщенных паров воды.

Аналогичные данные были получены и при исследовании термоокислительной деструкции модельного соединения — трифенилцианурата.

Как видно из данных рис. 4, где представлена зависимость образования двуокиси углерода от температуры деструкции трифенилцианурата при трех факторах воздействия, выше 400° наиболее интенсивно образование двуокиси углерода протекает при разложении трифенилцианурата в среде кислорода.

Таким образом, из рассмотренных вышеприведенных данных видно, что полицианаты представляют собой термически устойчивые полимерные системы. Сравнительное исследование процессов деструкции полицианатов, различающихся природой заместителя у центрального углеродного атома, показывает, что наибольшей термической устойчивостью обладает полимер ПЦ-9, содержащий флуореновую группировку между узлами полимерной сетки. Устойчивость рассмотренных полицианатов падает в ряду ПЦ-9 > ПЦ-4 > ПЦ-1.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что присутствие влаги в полимерах оказывает существенное влияние на характер и глубину разложения; в присутствии кислорода скорость деструкции полимеров возрастает; наиболее слабым звеном в исследованных полицианатах при всех факторах воздействия является эфирная связь, которая и определяет в целом устойчивость полимерной системы.

Институт элементоорганических соединений АН СССР
Институт физической и органической химии
им. П. Г. Мелкишивили АН ГССР

Поступило 18.XII.1975



ვ. კორშაკი, ს. პავლოვა, პ. გრიბკოვა, მ. ცირგილაძე, ვ. პანკრატოვი,
ს. ვინოგრადოვა, პ. ცისკარიშვილი, გ. პაპავა

**სხვადასხვა აგებულების მქონე პოლიციანატების დესტრუქციის
პროცესების კვლევა**

რეზიუმე

შესწავლილია 9,9-ბის-(4-ციანატოფენილ) ფლუორენის (ПЦ—9), 4,4-დი-
ციანატოდიფენილის (ПЦ—4), 2,2-ბის-(4-ციანატოფენილ) პროპანის (ПЦ—1)
და მოდელური ნაერთის ტრიფენილციანურატის თერმული, ჰიდროლიზური და
თერმოჟანგვითი დესტრუქცია ტემპერატურის ფართო ინტერვალში (250—600°),

გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ განხილული პოლიციანატები წარმოადგენენ
თერმულად მდგრად პოლიმერულ სისტემებს, ამასთან აღსანიშნავია, რომ სი-
ნესტისა და ჟანგბადის თანყოფნა მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს პოლიციანა-
ტების დაშლის სიღრმესა და ხასიათზე.

ცენტრალური ნახშირბადის ატომთან ჩანაცვლებული ჯგუფების ბუნებით
განსხვავებული პოლიციანატების დესტრუქციის პროცესების შედარებითმა
კვლევამ გვიჩვენა, რომ უფრო მაღალი თერმომდგრადობით ხასიათდება პოლი-
მერი ПЦ—9, რაც უთუოდ გაპირობებულია პოლიმერული ბადის კვანძებს შო-
რის ფლუორენული დაჯგუფებების არსებობით.

დადგენილია, რომ შესწავლილ პოლიმერულ სისტემებში დესტრუქციის
სამივე ზემოთ აღნიშნული ფაქტორის ზემოქმედებისას ყველაზე არამდგრადია
ეთერული ბმა, რომელც 300—450°-ზე ძირითადად იშლება პეტეროლი-
ზური მექანიზმით, ხოლო 450°-ზე მაღლა დაშლა მიმდინარეობს პომოლიზური
მექანიზმით.

V. V. KORSHAK, S. A. PAVLOVA, P. N. GRIBKOVA, M. V. TSIRGHILADZE,
V. A. PANKRATOV, S. V. VINOGRADOVA, P. D. TSISKARISHVILI, G. Sh. PAPAUA

**STUDIES OF THE DESTRUCTION PROCESSES OF POLYCYANATES
OF DIFFERENT STRUCTURE**

Summary

The thermal, hydrolytic and thermal-oxidative destruction of polycya-
nates 9,9-bis-(4-cyanatophenyl) fluorene (PC-9), 4,4 dicyanatodiphenyl (PC-4),
2,2-bis-(4-cyanatophenyl) propane (PC-1) and a model compound-triphenyl
cyanurate were studied in a wide temperature range (250—600°C).

The investigation has shown that the examined polycyanates were
thermal stable polymer systems, but the presence of moisture and of oxygen
considerably influenced the character and the depth of their decomposition.
The comparative study of destruction processes of polycyanates differing by
the nature of the substituent at the central carbon atom has shown that
the polymer (PC-9) was characterized by the highest thermal stability,
undoubtedly connected with the presence of the fluorene group between
the sites of the polymer lattice.



It was established that the "weakest" link in the studied polymer systems, at the influence of all three factors, was an etheral bond which in the main decays according to the heterolytic mechanism at the temperatures 300—450°C; while higher than 450°C the decay went on according to the homolytic mechanism.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. «Наука», М., 1969, 315.
2. Панкратов В. А., Виноградова С. В. Успехи химии, **41**, 117 (1972).
3. Коршак В. В., Грибкова П. Н., Дмитренко А. В., Пучин А. Г., Панкратов В. А., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. **16**, 15 (1974).
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А., Пучин А. Г. ДАН СССР, **202**, 350 (1972).

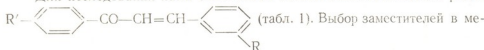
УДК 541.67+535.33+547.572.

В. Д. ОРЛОВ, И. З. ПАПИАШВИЛИ, В. Ф. ЛАВРУШИН,
 И. Ш. БУЗИАШВИЛИ

ИК-СПЕКТРЫ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ ХАЛКОНОВ

В настоящее время со всей очевидностью следует, что при обсуждении свойств карбонильных соединений, необходимо прежде всего решать вопрос о геометрии их молекул. Получить надежный ответ на этот вопрос можно лишь при комплексном физико-химическом исследовании, хотя в значительной мере это достижимо с помощью изучения ИК-спектров и дипольных моментов.

Для исследования нами были взяты кетоны систематического ряда:



та-положении определялся их электронным эффектом: Cl-, NO₂- и NH₂-группы характеризуют различные участки шкалы σ-параметров. Разрозненные данные о некоторых интересующих нас кетонах содержатся в [1—3].

Таблица 1

Некоторые характеристики ИК-спектров и дипольные моменты кетонов
 общей формулы: $R - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{R})$

№	R	R'	KBr		CCl ₄		CHCl ₃		μ _{эксп.}	μ _{расч.}		
			ν _{C=O}	ν _{C=C}	ν _{C=O}		ν _{C=O}			син	анти	1:1
					S-цис	S-транс	S-цис	S-транс				
I	Cl	H	1668	1615	1674	1654	1669	1645	3,12	4,04	1,40	3,02
II	Cl	OCH ₃	1665	1620	1668	1648	1665	1637	3,56	3,34	3,65	3,50
III	Cl	N(CH ₃) ₂	1652	1618	1659	1639	1656	—	4,76	5,35	3,68	4,59
IV	Cl	Cl	1666	1619	1672	1652	1667	1643	3,50	2,58	4,07	3,41
V*	Cl	NO ₂	1695 1672	1610	—	—	1697	1676	3,56	4,62	3,50	4,09
VI*	NO ₂	H	1670	1614	—	—	—	—	4,38	7,01	3,61	5,57
VII*	NH ₂	H	1667	1607	—	—	—	—	3,11	2,65	3,79	3,27

Примечания: *—из-за низкой растворимости кетонов измерения в растворах CCl₄ и CHCl₃ не проводились; μ кетонов I—IV, VI, VII измерялись в бензоле, μ кетона V—в диоксане.



Анализируя ИК-спектры соединений I—VII (табл. 1), можно отметить характеристическую полосу в области 980 см^{-1} , принадлежащую неплоскостным деформационным колебаниям транс-размещенных атомов водородов виниленовой группы. Эта полоса поглощения подтверждает транс-геометрию исследуемых молекул и хорошо иллюстрирует стереоспецифичность реакции кротеновой конденсации [4], с помощью которой эти вещества были получены.

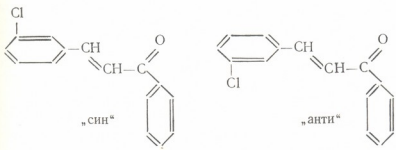
В твердой фазе (таблетки КВг) в ИК-спектрах наблюдается лишь одна полоса карбонильного поглощения (табл. 1). Это же относится и к полосе валентных колебаний виниленовой группировки.

Соотношение интенсивностей этих полос (карбонильные полосы имеют меньшую интенсивность) позволяет сделать заключение об S-цис-размещении пропенового фрагмента. В этом отношении исследуемые кетоны подобны незамещенному халкону, геометрия которого была установлена рентгеноструктурным анализом [5]. В растворе эти соединения частично изомеризуются в S-транс-форму, образуя равновесную смесь S-цис- и S-транс-конформеров, что следует из появления в спектре дублета карбонильных полос.

Для интерпретации $\nu_{\text{C=O}}$ кетонов по методу [6] применяют два растворителя — CCl_4 и CHCl_3 . Последний, образуя водородную связь с атомом кислорода карбонильной группы, вызывает понижение ее частоты, более существенное по сравнению с остальными частотами. Такое смещение для соединений I—IV составляет для S-цис-форм $\sim 3,5\text{ см}^{-1}$, а для s-транс $\sim 9\text{—}11\text{ см}^{-1}$. Кроме того, в ИК-спектрах, измеренных в растворах CHCl_3 , интенсивность полосы карбонильного поглощения S-транс-конформера заметно возрастает по сравнению с таковой в случае растворов в CCl_4 (рис. 1). Это может быть следствием более высокой основности S-транс-формы, обуславливающей повышение стабильности Н-комплекса на ее основе и смещение конформационного равновесия в ее сторону при переходе к раствору в CCl_4 .

Особенностью мета-замещения в ароматическом ядре халконов является удвоение числа возможных конформеров за счет различной ориентации в плоскости молекул арильного радикала. Как известно [5], молекула халкона в целом достаточно планарна (двугранный угол, образуемый плоскостями ароматических ядер составляет $\sim 4^\circ$), поэтому становятся возможными ориентации типа «син» и «анти» (например, для S-цис-формы):

13562



Рассмотрение моделей Бриггслеба-Стюарта показывает, что существенных различий в стерических эффектах этих форм не наблюдается. Электронные взаимодействия в этих системах вследствие удаленности друг от друга полярных групп должны быть также достаточно равноценными. Поэтому естественно предположить существование равновесной смеси с соотношением «син»:«анти» равным 1:1. Из этого

ქ. ზორჯიანი ხ.ხ. სპ. სსსს
 საქართველოს რესპუბლიკა
 1972 წ. 10.20



же следует, что ИК-спектральные характеристики этих молекул должны быть существенно равноценны, и, следовательно, эти конформеры неразличимы.

Однако конформеры типа «син» и «анти» должны отличаться полярностью молекул в целом вследствие различной ориентации метазаместителей. Поэтому для экспериментальной проверки предполагаемого соотношения был использован метод дипольных моментов.

Ранее отмечалось [7], что в расчете дипольных моментов халконов учесть S-дис-, S-транс-поворотную изомерию молекул затруднительно из-за близости валентных углов к 120° . Введение инкрементов, как это делалось в [8], хотя и является полезным, однако сохраняет приближенный характер расчета. Учитывая то, что заместитель в мета-положении практически не влияет на соотношение S-дис-, S-транс-конформеров (как это можно приближенно оценить из ИК-спектров), мы произвели расчет μ , используя $\mu_{C=O}$ равное 3,0 Д, т. е. равное μ незамещенного халкона [7]. Это позволило учесть не только конформацион-

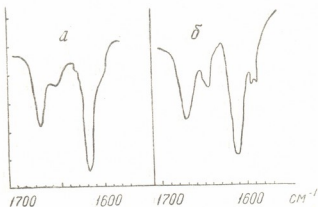


Рис. 1. ИК-спектры м-хлорхалкона (I), измеренные в растворах CCl_4 (а) и $CHCl_3$ (б)

ные особенности молекулы, но и влияние фенила и стирила на карбонильную группу. Из-за низкого трансмиссионного коэффициента стирильного фрагмента (0,24 [9]) электронное влияние заместителя даже в пара-положении не столь существенно для основного состояния молекулы; тем более это справедливо для мета-заместителей. Поэтому применение в данном случае векторной аддитивной схемы в расчете μ , по нашему мнению, является целесообразным. Как показывает такой расчет (табл. 1), в подавляющем большинстве случаев $\mu_{расч.}$ для «син» и «анти»-форм согласуется с экспериментом лишь в предположении соотношения 1:1 ($\mu_{расч.}^2 = 0,5\mu_{син}^2 + 0,5\mu_{анти}^2$). Исключение составляют NO_2 -производные (V и VI), однако это явление закономерно и обусловлено сильным контрполяризующим эффектом NO_2 -группы, учесть который в расчете трудно.

Как видно из табл. 1, значения $\nu_{C=O}$ весьма чувствительны к электронному характеру вводимого в молекулу халкона (в пара-положение) заместителя. При этом отчетливо прослеживается симбатность в росте $\nu_{C=O}$ с усилением акцепторных свойств заместителя. Ранее



[7] была показана корреляция величин $\nu_{C=O}$ с σ -параметрами мета; аналогичная тенденция прослеживается и в исследованном нами ряду соединений, хотя из-за ограниченного числа кетонов получить надежную зависимость не представляется возможным. Атом хлора в мета-положении дальнего от карбонильной группы фенила оказывает слабое акцепторное влияние ($\nu_{C=O}$ кетона в CCl_4 повышено по сравнению с $\nu_{C=O}$ халкона — 1671 и 1650 cm^{-1} [7]), столь же слабо выражен характер NO_2 - и NH_2 -групп в этом ароматическом кольце.

Халконы I—VI получены методом кротоновой конденсации в спирто-водной среде в присутствии щелочного катализатора; соединение VII — восстановлением кетона VI с помощью $SnCl_2$ и HCl ; вещества очищены кристаллизацией из метанола или бензола, их характеристики представлены в таблице 2.

Таблица 2
Кетоны общей формулы $P'-R'-C_6H_4-CO-CH=CH-C_6H_4-R-m$

N	R	R'	Т. пл.		Сырько	Выход, %	брутто-формула	Данные анализа		
			эксп.	литер.				%	вычислено	найдено, %
I	Cl	H	74—5°	73—5°	10	89	—	—	—	—
II	Cl	OCH ₃	113—4	—	—	50	C ₁₆ H ₁₂ ClO ₂	Cl	12,96	13,00
III	Cl	N(CH ₃) ₂	151—2	—	—	79	C ₁₇ H ₁₆ ClO	Cl	12,40	12,35
IV	Cl	Cl	94—5	—	—	84	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ O	Cl	25,68	25,70
V	Cl	NO ₂	103—10	—	—	65	C ₁₅ H ₁₀ ClO ₂	Cl	4,86	4,80
VI	NO ₂	H	147—8	148	10	83	—	—	—	—
VII	NH ₂	H	158—9	159	10	91	—	—	—	—

ИК-спектры получены в твердой фазе (2 мг вещества на 100 мг KBr) и в растворах CCl_4 и $CHCl_3$ (концентрация $\sim 10^{-2}$ моль/л и толщина слоя 0,1 см) на спектрофотометре UR-20.

Дипольные моменты кетонов измерены в бензоле (для кетона V в диоксане) при 25° аналогично [11] с погрешностью не более $\pm 0,03$ Д. В расчете μ по векторной аддитивной схеме моменты полярных групп взяты согласно [12], за исключением, как указывалось выше, $\mu_{C=O}$ группы. Валентные углы в пропененовом фрагменте принимались равными 120°.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького
Кутаисский политехнический институт

Поступило 28.XII.1975

3. ოსლოში, ი. პაპიშვილი, 3. ლავრუშინი, ი. ბუზიაშვილი

ზოგიერთი მ-ანაცვლებული ძალკონების ინფრა-წითელი სპექტრები და დიპოლური მომენტები

რეზიუმე

კვლევისათვის აღებულია კეტონების სისტემატური რიგი. ჩამნაცვლებლების შერჩევა მეტა-მდგომარეობაში განისაზღვრა მათი ელექტრონული ეფექტი: Cl-, NO₂- და NH₂- ჯგუფი ზასიათდება სვეტის სხვადასხვა σ -პარამეტრიანი მონაკვეთებით.



ქალონები მიღებულია კროტონური კონდენსაციის მეთოდით სპირტის არეში და ტუტოვანი კატალიზატორის თანაობისას მდგომარეობაში. მიღებულია მეთა-ქლორქალონები, რომლებიც პარა-მდგომარეობაში შეიცავენ H-, OCH₃, -N(CH₃)₂, -Cl, -NO₂ ჯგუფებს, აგრეთვე მ-NO₂ და NH₂-ქალონებს. მიღებული ნაერთები სუფთავდებოდა ვადაკრისტალებით. გადაღებულია მათი ინფრა-წითელი სპექტრები როგორც მყარ ფაზაში, ასევე ხსნარებშიც. დიპოლური მომენტები გამოთვლილია ბენზოლში (ზოგიერთისათვის დიოქსანში) 25°. ვალენტური კუთხეები პროპენის ფრაგმენტში მიღებულია 120°-ის ტოლად.

გამოთქმულია მოსაზრება მიღებული ნაერთების კონფორმაციული მდგომარეობის შესახებ მყარ ფაზასა და ხსნარებში. ნაჩვენებია, რომ ჰარბობს S-ცის-კონფორმერი სინ-ანტი-ფორმების შეფარდებით 1:1.

V. D. ORLOV, I. Z. PAPIASHVILI, V. F. LAVRUSHIN, I. Shi. BUZIASHVILI

IR-SPECTRA AND DIPOLE MOMENTS OF SOME 3-SUBSTITUTED CHALCONES

Summary

At the consideration of properties of carbonyl compounds first of all the problem of their structure features must be solved. That is reached only in the complex use of physicochemical methods.

We have taken systematical row of the ketones for studies. Selection of substituents in the metha-position was determined by their electron effect: Cl, NO₂ and NH₂ groups characterize different portions of the scale of the σ -parameters.

Chalcones were obtained by the method of croton condensation in the alcohol-aqueous medium in the presence of alkaline catalyst. Metha-chlorine chalcones containing in the para-position H-, -OCH₃, -N(CH₃)₂, -Cl, -NO₂, groups and also m-NO₂ and NH₂-chalcones were synthesized. Substances were purified by crystallization from methanol or benzene. IR-spectra were produced in the solid phase and in the solutions. Dipole moments were measured in benzene (for some substances in dioxan) at 25°C with the error not higher than 0.03D. In the μ calculations by the vector additive scheme the moments of the polar groups were taken according to V. K. Minkin et al. data [12] except μ of CO group. The valent angles in propene fragment were taken as 120°.

After the analysis of the IR-spectra and calculations of the dipole moments of the obtained compounds their conformation state was discussed. It was shown that S-cis-conformer is predominant with the ratio of «*syn-anti*»-forms of 1:1.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Perjessy A. Chem. zvesti. **23**, 905 (1969).
2. Silver N. L., Boykin D. W. Gr. J. Org. Chem. **35**, 759 (1970).
3. Яновская Л. А., Умирзаков Б., Яковлев И. П., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР, сер. хим., 2666 (1972).



0610060000
0000000000

4. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. Изд. «Мир», М., 295 (1965).
 5. Rabinovich D. J. Chem. Soc. (B) 11 (1970)
 6. Bellamy L. Spectrochim. Acta., 16, 30 (1960)
 7. Цукерман С. В., Суров Ю. Н., Лаврушин В. Ф. ЖОХ, 38, 524 (1968).
 8. Савин В. И., Флегонтов С. А., Китаев Ю. П. ХГС, 1331 (1972).
 9. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. РГУ, Ростов-на-Дону (1966).
 10. Davey W., Gwilt J. R. J. Chem. Soc. 1008 (1957).
 11. Цукерман С. В., Орлов В. Д., Лаврушин В. Ф. ЖОХ, 10, 263 (1969).
 12. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Изд. «Химия», Л., 79 (1968).
-



УДК 543.544

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, О. С. БАНАХ,
 Л. В. СТРИЛЬЧУК

ЭЛЮИРОВАНИЕ ОКСИ УГЛЕРОДА И ОЛЕФИНОВ НА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА У

Катионы некоторых металлов, обладающих заполненными d- и свободными sp-орбиталями (Ag^+ , Cd^{2+} и др.), склонны прочно связываться с молекулами, содержащими π-связи, дипольные и квадрупольные моменты. Поэтому названные молекулы необратимо фиксируются на катионах Ag^+ в полостях цеолитов типа X [1,2]. Вследствие более низкой плотности катионов в элементарной ячейке цеолитов типа У, в отличие от цеолитов типа X, можно ожидать разделения газовых смесей, содержащих СО и олефины. Это предположение полностью подтвердилось на образцах цеолита $AgNaY$, особенно для невысоких степеней замещения катионов Na^+ на Ag^+ .

Методика приготовления образцов и изучения их хроматографических свойств приведена в работе [3].

Для серебросодержащих образцов, в отличие от других катионных форм, температура колонок изменялась в нисходящем порядке (от 300 до 0°C), а разделению подвергались сначала модельные смеси алканов без СО и олефинов, а потом вторично элюировались смеси, содержащие эти компоненты. В обоих случаях получались практически одинаковые результаты, что служило подтверждением независимости адсорбционно-хроматографических свойств $AgNaY$ от присутствия олефинов и СО. Некоторые характеристики исследованных серебросодержащих образцов приведены в табл. 1, из которой видно, что по мере увеличения содержания серебра в цеолите сильно повышается плотность его гранул как в гидратированном, так и в дегидратированном состоянии. Величины последней использованы для расчета [4] удерживаемых объемов V_u , приходящихся на единицу объема дегидратированных (активированных) гранул цеолита.

На образце 0,08 $AgNaY$ удалось получить хроматограммы (рис. 1) разделения смесей, содержащих C_2H_4 и C_2H_6 , при температуре выше 200°. На этом же образце при 300° элюируется и бутулен, однако, пик на хроматограмме характеризуется определенной растянутостью.

Таблица 1
 Некоторые характеристики Ag -цеолитов

Образцы цеолитов	Ca_{Ag} , ат. %	плотность г/см ³	
		гидр.	дегидр.
NaY	0,0	1,95	2,72
0,08 $AgNaY$	8,5	2,00	2,96
0,17 $AgNaY$	16,9	2,05	2,98
0,34 $AgNaY$	34,1	2,15	3,16
0,47 $AgNaY$	46,8	2,25	3,29
0,54 $AgNaY$	53,5	2,26	3,28
0,60 $AgNaY$	60,4	2,3	3,36
0,70 $AgNaY$	69,8	2,36	3,40
0,93 $AgNaY$	92,6	2,47	3,61
0,97 $AgNaY$	97,4	2,49	3,57
AgY	100	2,50	3,64

Если на серебросодержащих формах цеолитов типа X олефины, CO и H₂ фиксируются необратимо [2], то на цеолитах AgNaY с высокой степенью замещения возможно их разделение. При этом даже пик этилена становится вполне симметричным (рис. 1) при температуре 300°, что указывает на действие в этих условиях обычных адсорб-

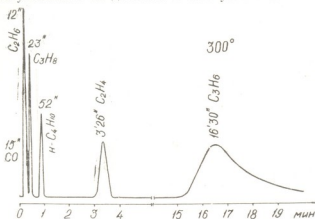


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси алканов C₂—C₄, CO, C₂H₄ и C₃H₆ при 300°C на образце 0,08 AgNaY

ционных сил при контакте молекул C₂H₄ с цеолитом типа Y. Причиной такого поведения образцов 0,08 AgNaY является низкая заселенность элементарных ячеек цеолита типа Y катионами Ag⁺, которые при низкой степени замещения находятся в наиболее экранированных S₁-позициях цеолитной ячейки [5] и лишены возможности очень сильно влиять на молекулы адсорбата. Газообразный H₂ при температурах ниже 80° способен частично элюироваться из колонок, заполненных цеолитами, в которых до 50% катионов Na⁺ замещены серебром. Наблюдаемые пики H₂ имеют при этом небольшую высоту, а с повышением температуры и степени замещения серебром (C_{Ag}) они исчезают совсем. Значит, водород восстанавливает катионы Ag⁺ в Ag⁰ на образцах AgNaY, как и на цеолитах типа X [2].

Время выхода CO из колонок и ее место на хроматограмме сильно зависят как от температуры, так и от содержания катионов Ag⁺ в цеолите (на образце 0,08 AgNaY пик CO при — 120° находится после пропана, а при 180° — уже впереди него).

Повышение величины C_{Ag} также резко увеличивает удерживаемые объемы V_v олефинов и CO даже при сравнительно высоких температурах нагрева колонки (рис. 2). Даже при 300° объем V_v для CO в 400 раз выше на образце AgY, чем на исходном цеолите NaY. А для этилена аналогичное повышение V_v обеспечивается замещением в исходном образце 17% катионов Na⁺ на Ag⁺. Столь резкий скачок величин V_v с ростом количества катионов серебра в цеолите указывает на возникновение термически неустойчивых π-комплексов [6] между ними и сорбатом.

Образование прочных связей отражается уже на первичной стадии хроматографирования — возникновении хроматографических пелос, регистрируемых в виде пиков, по ширине которых можно судить о кинетических и диффузионных процессах при постоянной скорости газа-носителя. На рис. 3 показана зависимость ширины пиков μ, измеренной на половине их высоты, от температуры колонки (а) и от роста содержания ионов Ag⁺ в цеолите (б). Сужение пиков C₂H₄ при нагре-

вании колонки, заполненной гранулами 0,08 AgNaY, характерно для случая уменьшения содержания ионов Ag^+ в цеолитах. Расщепление пиков с ростом величины C_{Ag} связано, по-видимому, с задержкой массообмена — одной из составляющих процесса диффузии хроматографируемых молекул в полостях цеолита. Эта задержка обусловлена повышенным сродством катионов Ag^+ к молекулам

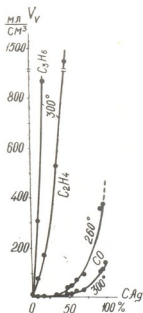


Рис. 2. Зависимость удерживаемых объемов V_V для CO , C_2H_4 и C_3H_6 от степени замещения C_{Ag}

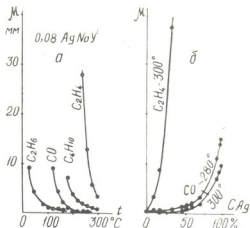


Рис. 3. Влияние температуры колонки t° (а) и степени замещения C_{Ag} (б) на ширину пиков CO и C_2H_4

CO и олефинов. Следует указать на большое сходство кривых зависимости объемов V_V (рис. 2) и ширины соответствующих пиков (рис. 3,б) от степени замещения C_{Ag} , что является результатом взаимодействия катионов Ag^+ с π -электронами молекул C_2H_4 и CO в хроматографической колонке. Необходимо также отметить, что ионы серебра в образцах с высоким замещением оказывают заметное влияние даже на молекулы CH_4 и N_2 , сильно искажая симметричность их пиков при пониженных температурах. Для этих условий нами рассчитаны [7] коэффициенты асимметрии пиков (v) (табл. 2).

Таблица 2
Коэффициенты асимметрии пиков (v) для N_2 и CH_4

t° колонки $^\circ C$	Образец			
	0,93 AgNaY		AgY	
	N_2	CH_4	N_2	CH_4
	величина v			
0	2,9	5,1	3,7	—
20	2,1	3,0	3,3	4,7
40	1,0	1,2	2,5	3,1
60	1,0	1,0	1,1	1,7
80	1,0	1,0	1,0	1,0

ментарных ячеек образцов с высоким замещением уже занимают наиболее доступные S_{II} и S_{III} позиции [5] и легко поляризуют молекулы CH_4 и N_2 .



Инверсия последовательности элюирования окиси углерода в разделяемой смеси в зависимости от температуры колонки

Серебросодержащие формы цеолитов типа У позволяют регулировать последовательность элюирования СО в смесях с насыщенными углеводородами путем изменения температуры колонки. Если на исходном образце NaУ изменение температуры приводит к инверсии последовательности элюирования смесей C_3H_8 —

— C_2H_4 и C_4H_{10} — C_3H_8 , то появление даже небольших количеств ионов Ag^+ в этом цеолите резко удерживает молекулы олефинов и хорошо разделяет эти смеси только в указанной последовательности даже при высоких температурах колонки. Затем наблюдается интересное поведение окиси углерода, которая при определенных условиях может не выделяться даже из таких бинарных смесей как СО— C_2H_6 , СО— C_3H_8 , СО— C_4H_{10} , а при изменении температуры можно наблюдать полное разделение с указанной и обратной последовательностью вымывания СО. Прямые линии на рис. 4 показывают плавный переход коэффициента селективности разделения K_c [8] через точки пересечения с осью температур $0-t^\circ$, которые соответствуют неразделимости смесей СО-алкан. Верхние точки линий 1—4 соответствуют хорошему разделению в последовательности алкан-СО. Нижние точки на тех же прямых иллюстрируют разделение смесей с обратной последовательностью элюирования. При температурах, приближающихся к $300^\circ C$, происходит полное отделение окиси углерода, которая первой покидает колонку, вследствие температурного ослабления специфических сил связи ее молекул с катионами Ag^+ . Повышенные содержания катионов Ag^+ в цеолите сдвигает начало инверсионного разделения смеси СО— C_3H_8 в область более высоких температур (точки пересечения линий 1 и 3 с осью $0-t^\circ$, рис. 4).

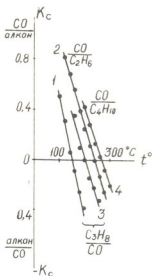


Рис. 4. Зависимость коэффициентов селективности K_c от температуры колонки при разделении бинарных смесей. Образцы: 1—0,08 $AgNaY$, СО— C_2H_6 ; 2—0,08 $AgNaY$, СО— C_3H_8 ; 3—0,17 Ag_2NaY , СО— C_3H_8 ; 4—0,54 $AgNaY$, СО— C_4H_{10} .

Инверсия последовательности элюирования окиси углерода в зависимости от ее содержания в исследуемой пробе

Серебросодержащие формы также вызывают инверсию последовательности элюирования при изменении количества окиси углерода в бинарных смесях СО—алкан при температурах, соответствующих точкам пересечения линий 1—4 (рис. 4) с осью $0-t^\circ$. Если, кроме этого, в тех же условиях изотерма распределения СО отклоняется от линейности и время удерживания окиси углерода заметно зависит от величины ее пробы, то инверсия наблюдается непременно. Исходя из рис. 4, следует ожидать инверсию от величины объема пробы СО в смеси с пропаном на образце 0,08 $AgNaY$ при t° около 150° (линия 1), а на образце 0,17 $AgNaY$ эта смесь инверсионна уже при 200° (точка пересечения линии 3 с осью температур).

На рис. 5 приведены хроматограммы разделения смеси C_3H_8 и CO в зависимости от величины объема пробы CO . При минимальном объеме пробы (0,02 мл CO) эта смесь полностью разделяется в указанной последовательности. При увеличении дозы CO до 0,1 мл эта

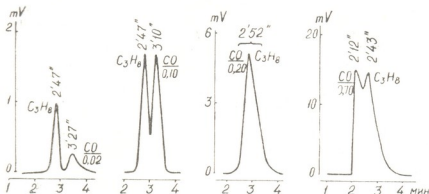


Рис. 5. Хроматограммы разделения смесей $CO-C_3H_8$ при изменении количества CO в анализируемой пробе. (Образец 0,08 $AgNaY$, температура колонки $140^\circ C$; в знаменателе под формулой CO указан ее объем в мл)

смесь разделяется примерно наполовину, а при 10-кратно увеличенном объеме CO (0,2) мл она уже не разделяется совсем. Если доза CO возрастает на 1,5—2 порядка, то наблюдается частичное разделение смеси с обратным порядком элюирования компонентов.

По параметрам полученных отдельно пиков CO при той же температуре ($140^\circ C$) на образце 0,08 $AgNaY$ нами были рассчитаны [7] их коэффициенты асимметрии γ и удерживаемые объемы V_V в зависимости от величины объема пробы v (табл. 3).

Таблица 3

Коэффициенты асимметрии пиков γ и удерживаемые объемы V_V для CO при различных величинах объема пробы (v)

v , мл:	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,50	1,00	1,20
γ	1,1	1,2	1,3	1,4	1,8	2,5	4,0	4,3
V_V , мл/см ³	102,0	99,0	96,8	91,8	86,5	80,0	53,7	46,6

Из табл. 3 видно, что с увеличением объема пробы CO асимметрия пиков увеличивается, а не уменьшается, как это можно было ожидать по аналогии с этиленом на цеолитах $LiNaY$ [9]. Такая картина вызвана неодинаковыми скоростями движения фронта и тыла хроматографического пика, особенно на половине его высоты. При увеличивающихся объемах пробы CO очень быстро поднимается фронт пика, а его нисходящая ветвь начинает растягиваться, что можно объяснить запаздыванием стадии десорбции CO при движении хроматографической зоны в колонке, как результат действия специфических сил между молекулами CO и катионами Ag^+ . Для пропана в этих условиях образуются вполне симметричные пики, а удерживаемый объем практически постоянный (81,4 мл/см³), зато для CO величина V_V изменяется более, чем в 2 раза.



Таким образом, специфические свойства серебросодержащих форм цеолитов типа У позволяют рекомендовать их для количественного извлечения из газовых смесей (при комнатных температурах) окиси углерода и олефинов, которые при нагревании можно десорбировать для дальнейшего использования.

Институт физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Лущий ОФФ ордена Ленина Львовского
политехнического института

Поступило 23.IX.1975

ბ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, ო. ბანახი, ლ. სტრილჩუკი

ნახშირბადისა და ოლეფინების ელუირება Y ტიპის ვერცხლისშემცველ ცეოლითზე

რეზიუმე

ნაჩვენებია Y ტიპის ვერცხლისშემცველ ცეოლითზე, X ტიპისაგან განსხვავებით, არა მარტო ნახშირბადის, არამედ C₂—C₃ ოლეფინების ელუირების შესაძლებლობაც, რომელიც უმჯობესდება Na⁺ კათიონების Ag⁺ იონებზე ჩანაცვლების ხარისხის შემცირებისა (C_{Ag}) და ტემპერატურის გაზრდის დროს.

ნაოვნია პიკების სიგანის, აგრეთვე CO, C₂H₄ და C₃H₆ შეკავებითი მოცულობების მკვეთრი ზრდა C_{Ag}-ის გადიდებასა და t°-ის შემცირებასთან ერთად, რაც გაპირობებულია ამ მოლეკულებსა და Ag⁺ კათიონებს შორის π-კომპლექსების წარმოქმნით. ნაჩვენებია აგრეთვე სორბატის მოლეკულებზე ვერცხლის იონების ძლიერი პოლარიზაციული მოქმედება, რაც გამოიხატება პიკების ასიმეტრიით ისეთი გაზებისთვისაც კი, როგორცაა CH₄ და N₂ 60°-ზე უფრო დაბალი ტემპერატურის დროს.

მოყვანილია მონაცემები ელუირების თანმიმდევრობის ინვერსიის ორი სახის წარმოქმნის პირობების შესახებ: t°-ის ცვლილებისაგან და C₂—C₄ ალკანებთან ბინარულ ნარევებში CO-ის სიჩვის სიდიდისაგან. ნაჩვენებია განსაზღვრული ტემპერატურისა და C_{Ag}-ის არსებობა, რომლის დროსაც ეს ნარევები არ იყოფიან.

რეკომენდირებულია Y ტიპის Ag-შემცველი ცეოლითების უნიკალური თვისებების პრაქტიკაში გამოყენება აირადი ნარევებიდან ოლეფინებისა და CO-ს გამოყოფისათვის.

G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI, O. S. BANAKH, L. V. STRILCHUK

ELUTION OF CARBON MONOXIDE AND OLEFINS ON SILVER CONTAINING TYPE Y ZEOLITES

Summary

Possible elution not only of carbon monoxide, but also of the olefins C₂—C₃ was shown with silver containing Type Y zeolites, unlike Type X, elution is improved at a decrease of the extent of substitution (C_{Ag}) of Na⁺ cations by Ag⁺ and at an increase of temperature (t°).

A sharp increase of the peak widths and of the retention volumes was found for CO, C₂H₄ and C₃H₆ at increasing C_{Ag} and lowering of t^o, caused by formation of π-complexes between these molecules and Ag⁺ cations. A strong polarizing action of silver ions on scrubate molecules is shown, that finds its reflection in asymmetry of peaks even for such gases as CH₄ and N₂ at t^o lower than 60°C.

The data on the conditions of two types of inversion of the elution sequence is given: on changes of t^o and on the CO probe size in its binary mixtures with alkanes C₂-C₄. The existence of the certain t^o and C_{Ag}, at which these mixtures are not separated, was found.

It is recommended to utilize the unique properties of Ag⁺ containing Type Y zeolites in practice for extraction of olefins and CO from gaseous mixtures.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Janak J. Vapour Phase Chromatography, Butterworths Scientific Publ., London, 235, 1957.
2. Андроникашвили Т. Г., Сабелашенили Ш. Д., Цицишвили Г. В. Нефтехимия, 2, 2, 248 (1962).
3. Андроникашвили Т. Г., Банах О. С. Сообщения АН ГССР, 76, 2, 365 (1974).
4. Адлард Э., Кан М., Уитхем Б. Тр. III Междунар. симпоз. по газ. хроматографии в Эдинбурге, «Мир», М., 334, 539, 1964.
5. Eulenberger G. R., Schoemaker D. P., Keil I. G. J. Phys. Chem., 71, 1812 (1967).
6. Уилкинсон Дж., Коттон Ф. Успехи химии, 31, 7, 838 (1962).
7. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография, М., Химия, 53, 1972.
8. Жуховицкий А. А. Тр. III Всесоюзн. конфер. по газ. хроматографии, М., 6, 1964.
9. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Банах О. С. Сообщения АН ГССР 74, 2, 545 (1974).

УДК 678.6.621.384.8:772.96

Д. С. ЧИПАШВИЛИ, Л. Б. СЕВРЮГОВ, В. Ф. ТЕПЛЫХ, Б. Т. ПЛАЧЕНОВ,
Б. В. ЕВСЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ФУРИЛОВОЙ СМОЛЫ ФЛ-2

Ранее была показана возможность получения на основе промышленной фуриловой смолы ФЛ-2 углеродных адсорбентов с направленно регулируемой пористой структурой, высокой селективностью и повышенными динамическими характеристиками процесса адсорбции паров и газов [1, 2]. Описано также применение фуриловых полимеров для получения окисленных и химических модифицированных углеродных адсорбентов [3, 4], стеклоуглерода, углеграфитовых и волокнистых углеродных материалов [5—8].

Технологический процесс получения углеродных и углеграфитовых продуктов на основе фуриловых смол связан с их превращением в пространственно-сетчатые полимеры под действием кислых катализаторов на холоду или при нагревании с карбонизацией отвержденного полимера в свободной от кислорода среде при различной скорости нагревания и до различных конечных температур. В зависимости от назначения конечного продукта твердые углеродные остатки, полученные в той или другой форме, либо подвергают в дальнейшем процессу парогазовой активации при 700—950° для развития пористой структуры, либо термообработывают в вакууме или в инертной среде при температурах 1000—3000° для изготовления непористых материалов.

Изучены особенности процесса отверждения фуриловых смол в присутствии ряда кислых катализаторов [9—11] в отдельные аспекты механизма карбонизации фуриловых смол, термоотвержденных в присутствии различных по природе катализаторов отверждения и по различным температурно-временным режимам [12—14].

В связи с использованием отечественной промышленной фуриловой смолы ФЛ-2 для получения малозольных углеродных адсорбентов с направленно регулируемой природой поверхности и пористой структурой практический интерес представляет детальное изучение особенностей карбонизации отвержденной смолы в температурном диапазоне, наиболее приближенном к применяющемуся на практике.

В задачу работы входило изучение особенностей процесса карбонизации промышленной фуриловой смолы ФЛ-2 (СТУ-110-21-288-64), являющейся продуктом поликонденсации фурилового спирта в присутствии воды и малеинового ангидрида [11], определение состава газов и летучих продуктов карбонизации, динамики выделения летучих, газобразных продуктов и твердого углеродного остатка по мере повышения конечной температуры процесса карбонизации.

В исходной смоле определяли: средний молекулярный вес — криоскопическим методом из ацетонового раствора, содержание сухого остатка — термостатированием навесок смолы при $100 \pm 2^\circ\text{C}$; содержание влаги — при азеотропной перегонке с бензолом; скорость жела-

тинизации — на плитке при 250°C; содержание гидроксильных групп — ацетилированием; бромное число.

Основные показатели использованной фуриловой смолы ФЛ-2 приведены в таблице 1.



Таблица 1
Основные характеристики использованной фуриловой смолы ФЛ-2

Показатели	Величины показателей
Средний молекулярный вес	490
Содержание сухого остатка, вес. %	84,2
Содержание влаги, вес. %	6,4
Содержание гидроксильных групп, %	21,5
Бромное число,	202
Скорость желатинизации, с.	350

Таблица 2
Степень предельного отверждения смолы ФЛ-2 в присутствии различных количеств кислого катализатора (бензолсульфокислоты—БСК)

Образец	Содержание экстрагируемых веществ, вес. %	Степень предельного отверждения, %
Смола ФЛ-2, термоотвержденная в присутствии 1 вес. % БСК	9,2	90,8
Смола ФЛ-2 термоотвержденная в присутствии 2,5 вес. % БСК	6,3	93,7
Смола ФЛ-2, термоотвержденная в присутствии 5,0 вес. % БСК	5,8	94,2

Процесс термоотверждения фуриловой смолы проводили в присутствии 1—5 вес. % кислого катализатора — бензолсульфокислоты (БСК) по следующему режиму: выдержка смолы после совмещения с катализатором при комнатной температуре — 48 часов, подъем температуры с 20 до 60°C — 4 часа, с 60 до 80°C — 5 часов, с 80 до 100°C — 6 часов, со 100 до 120°C — 6 часов, со 120 до 140°C — 6 часов, со 140 до 160°C — 6 часов, со 160 до 180°C — 3 часа, со 180 до 200°C — 2 часа, выдержка при 200°C — 4 часа. Использованный ступенчатый режим термообработки обеспечивал получение литого продукта с минимальным содержанием микроскопически распределенной воды, фурилового спирта и низкотемпературных продуктов конденсации, обладающего плотной пространственно-сетчатой структурой и минимальным содержанием структурных дефектов и неоднородностей.

В таблице 2 приведены содержание экстрагируемых веществ и степень предельного отверждения фуриловой смолы ФЛ-2 в присутствии различных количеств кислого катализатора. Содержание экстрагируемых веществ определяли экстракцией навесок измельченной термоотвержденной смолы в течение 10 часов в аппарате Соклета смесью бензол-этиловый спирт (1:1). Представленные данные показывают, что использованный режим термообработки обеспечивает высокую степень отверждения смолы ФЛ-2 в присутствии 2,5—5,0 вес. % кислого катализатора БСК.



Проведение термообработки фуриловой смолы ФЛ-2, совмещенной с 1, 2,5 и 5,0 вес. % кислого катализатора БСК, приводит к соответствующему снижению содержания в смоле свободных гидроксильных групп, соответственно до 6,5; 6,3 и 4,9%. Уменьшение содержания гидроксильных групп в смоле с повышением температуры обработки связывается с их взаимодействием с атомами водорода, находящимися в α -положении у ближайших фурановых гетероциклов [9]. Закономерное снижение (до 57, 48 и 37 соответственно) бромных чисел смолы ФЛ-2 по мере увеличения времени ее выдержки с 1,0; 2,5 и 5,0 вес. % кислого катализатора и повышения температуры обработки объясняется протеканием в смоле реакций полимеризации за счет двойных связей фурановых гетероциклов, приводящих к постепенному переходу смолы в неплавкое и нерастворимое состояние [9].

Для изучения состава газообразных и летучих продуктов карбонизации фуриловой смолы ФЛ-2 (2,5 и 5,0 вес. % БСК) и динамики изменения этого состава по мере повышения конечной температуры обработки смолы в работе проводился масс-спектрометрический анализ выделяющихся веществ. С этой целью карбонизацию смолы осуществляли в изотермическом режиме в пиролитической приставке к модифицированному магнитному масс-спектрометру МС-1 при нагреве в диапазоне температур 250—900° и вакууме 10^{-4} мм рт. столба. Выдержка при заданных температурах карбонизации составляла 2 часа.

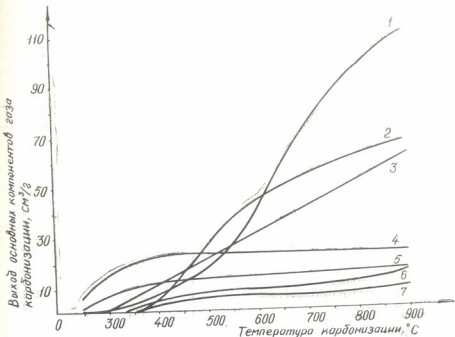


Рис. 1. Выход основных компонентов газа карбонизации по мере повышения температуры изотермической обработки фуриловой смолы ФЛ-2 (2,5 вес. % БСК) в вакууме. 1—водород; 2—метан; 3—окись углерода; 4—водяной пар; 5—двуокись углерода; 6—этан; 7—этилен

На рис. 1 представлена динамика изменения выхода основных компонентов газа карбонизации по мере повышения температуры изотермической обработки смолы ФЛ-2 (2,5 вес. % БСК). В табл. 3

приведен состав газообразных и летучих продуктов карбонизации смолы ФЛ-2 (2,5 вес.% БСК) при ее изотермическом нагреве при 400 и 800°.

Полученные данные показывают, что состав газа карбонизации фуриловой смолы определяется температурой изотермического нагрева. Основными компонентами газа карбонизации являются: водяной пар, двуокись и окись углерода, метан, водород, этан и этилен, содержание которых при температурах 400 и 800° составляет 79 и 87 вес.% от общего количества выделившихся газообразных и летучих продуктов. Кроме этого, в составе газообразных и летучих продуктов карбонизации смолы ФЛ-2 обнаружены: пропилен, бутилен, ацетон, фурфурол, 2-метил-фуран, 2,5-диметилтетрагидрофуран, дигидрофуран, фуриловый спирт, бензол, толуол, циклопентен, этанол. Содержание этих продуктов в составе суммарного газа карбонизации с повышением температуры карбонизации от 250 до 900° уменьшается с 11,0 до 2,9 объемн.%. Повышение температуры изотермической обработки смолы ФЛ-2 в диапазоне температур 250—400° сопровождается значительным увеличением выхода из смолы водяного пара (до 21,2 см³/г) и двуокиси углерода (до 13,7 см³/г). При этом наиболее интенсивное выделение воды наблюдается при карбонизации смолы в диапазоне 250—340°, а двуокиси углерода — при 300—400°. Выше 400° выход водяного пара и двуокиси углерода — с увеличением температуры обработки смолы изменяется незначи-

Таблица 3
Состав газообразных и летучих продуктов карбонизации фуриловой смолы ФЛ—2 (2,5 вес. % БСК) по данным масс-спектрометрического анализа

Компоненты	Содержание компонентов (вес. %) от общего количества летучих при температурах карбонизации, °С	
	400	800
Вода	18,7	7,6
Водород	0,7	4,0
Окись углерода	16,7	30,3
Двуокись углерода	29,5	15,4
Метан	4,1	19,0
Этан	2,6	4,6
Этилен	6,9	6,4
Пропилен	0,9	1,5
Бутилен	1,7	0,8
Ацетон	3,8	2,4
Фурфурол	1,9	1,0
Фуран	0,6	0,3
2-метилфуран	1,8	0,9
2,5 диметилтетрагидрофуран	0,4	0,2
Дигидрофуран	0,3	0,2
Фуриловый спирт	1,2	0,5
Бензол	1,1	0,8
Толуол	0,2	0,4
Циклопентен	0,7	0,4
Этанол	0,5	0,2
Прочие соединения	5,7	3,1
Итого	100,0	100,0

тельно. Увеличение температуры карбонизации фуриловой смолы от 250 до 300° сопровождается снижением объемного содержания водяного пара и двуокиси углерода в суммарном газе, соответственно с 51,2 до 6,7% и с 24,9 до 5,4%.



Выход окиси углерода из карбонизируемой смолы с повышением температуры изотермического нагрева от 250 до 900° последовательно увеличивается (до 60,2 см³/г). Наиболее интенсивное выделение окиси углерода наблюдается при температурах 340—450° и 700—900°. Объемное содержание окиси углерода в газе карбонизации увеличивается лишь до 450°, после чего вплоть до 900° (19,4%) изменяется незначительно. Повышение температуры изотермической обработки смолы ФЛ-2 от 250 до 900° сопровождается последовательным увеличением количества выделившегося водорода (до 110,5 см³/г). Наиболее интенсивное выделение водорода происходит при температурах карбонизации 500—800°. Объемное содержание водорода в составе суммарного газа карбонизации смолы ФЛ-2 с повышением температуры обработки до 900° непрерывно увеличивается (до 35,5%).

Увеличение температуры карбонизации смолы ФЛ-2 с 250 до 900°С приводит к последовательному возрастанию выхода метана (до 58,4 см³/г), этана (до 8,7 см³/г) и этилена (до 10,2 см³/г). При этом наиболее интенсивное выделение метана наблюдается в диапазоне температур 400—600°, этана — 400—500°, этилена — 300—400°. Объемное содержание метана, этана и этилена в суммарном газе карбонизации увеличивается соответственно до 600° (25,6%), 450° (4,4%) и 400° (6,9%).

Общее суммарное количество газа, выделившегося при изотермической карбонизации смолы ФЛ-2 (2,5 вес.% БСК) в вакууме при 250—900°, составляет 311 см³/г. Скорость выделения суммарного количества газа карбонизации с ростом температуры нагрева смолы до 360° возрастает, после чего несколько снижается и остается постоянной вплоть до 760°. При температурах 760—900° наблюдается заметное снижение скорости выделения суммарного количества газа карбонизации. Увеличение скорости выделения суммарного количества газа при температурах до 360° связывается нами с преимущественным выделением на низкотемпературной стадии карбонизации кислородсодержащих продуктов, главным образом, паров воды и двуокиси углерода.

Увеличение количества кислого катализатора БСК при термическом отверждении фуриловой смолы ФЛ-2 с 2,5 до 5,0 вес.% не приводит к уменьшению выхода и существенному изменению объемного состава суммарного количества газа карбонизации при изотермической обработке смолы в вакууме при температурах вплоть до 900°. Последнее свидетельствует о незначительном изменении термостойкости пространственно-сетчатой структуры фуриловой смолы ФЛ-2 при проведении ее термоотверждения в присутствии от 2,5 до 5,0 вес.% БСК.

γ -облучение термоотвержденной смолы ФЛ-2 (2,5 вес.% БСК) на радиационно-химической установке МРХ- γ -20 мощностью 200 рад/сек. до дозы 3,67·10⁸ рад приводит при карбонизации в вакууме в диапазоне 400—900°С к определенному увеличению скорости выделения суммарного количества газа карбонизации и к существенному изменению его состава. Происходит увеличение объемного содержания в газе карбонизации двуокиси углерода, окиси углерода и водорода и уменьшение содержания водяного пара, метана, этана и этилена. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе γ -облучения термоотвержденной фуриловой смолы ФЛ-2 до дозы 3,67·10⁸ рад наблюдается определенная деструкция отдельных фрагментов трехмерной структуры отвержденной смолы, приводящая к снижению ее термостойкости.

Для оценки зависимости выхода летучих, газообразных продуктов и твердого углеродного остатка от температуры карбонизации



фуриловой смолы ФЛ-2 в условиях динамического программированного нагрева в работе использовали дериватограф системы Паулик, Паулик и Эрден, фирмы МОМ, Венгрия. Карбонизацию смолы проводили в атмосфере очищенного азота (250—300 мл/мин) при скорости подъема температуры 300°C/час.

На рис. 2 приведены интегральные кривые выхода летучих и газообразных веществ в процессе карбонизации смолы ФЛ-2, термоотвержденной 2,5 и 5,0 вес. % БСК, и образца смолы, термоотвержденной 2,5 вес. % БСК и облученной γ -лучами до дозы $3,67 \cdot 10^8$ рад. В таблице 4 представлены для сравнения данные по выходу углеродных остатков из рассматриваемых образцов смолы ФЛ-2 при их карбонизации в условиях динамического нагрева в атмосфере азота и при изотермическом нагревании в вакууме.

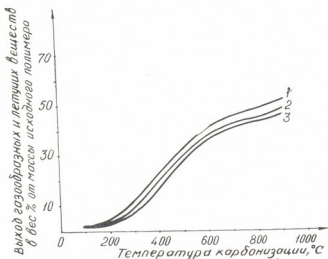


Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ фуриловой смолы ФЛ-2, термоотвержденной 2,5 вес. % БСК, облученной на γ -установке до дозы $3,67 \cdot 10^8$ рад (1); термоотвержденной в присутствии 2,5 вес. % БСК (2); термоотвержденной в присутствии 5,0 вес. % БСК (3)

Из полученных данных видно, что в условиях динамического программированного нагрева до 800°C выход газообразных и летучих продуктов при карбонизации смолы ФЛ-2 (2,5 вес. % БСК) составляет 45 вес. % от массы исходного полимера. Увеличение количества каталитора (БСК) при термическом отверждении смолы ФЛ-2 до 5 вес. % незначительно влияет на характер образующейся трехмерной структуры отвержденной смолы, в результате чего выход газообразных и летучих продуктов карбонизации в условиях динамического нагрева до 800°C изменяется мало. Проведение γ -облучения термоотвержденной смолы ФЛ-2 (2,5 вес. % БСК) до дозы $3,67 \cdot 10^8$ рад приводит к ощутимым нарушениям в структуре исходной смолы, в результате чего суммарный выход из смолы газообразных и летучих веществ в процессе динамической карбонизации до 800°C увеличивается до 49 вес. % от массы исходного полимера. Скорость выделения летучих и газообразных продуктов в условиях динамического процесса карбонизации смолы ФЛ-2, термоотвержденной в присутствии 2,5 и 5,0 вес. % БСК, постепенно увеличивается, достигая максимальных значений в области температур 400—420°, после чего снижается, достигая минимальных значений при 600—750°. Выход углеродного остатка из

смолы ФЛ-2, термоотвержденной 2,5—5,0 вес. % БСК, при динамическом нагреве в токе очищенного азота до температуры 800°C, составляет 55—56 вес. %. Близкие величины выходов углеродных остатков (52—56 вес. %) наблюдаются и при карбонизации фуриловой смолы ФЛ-2 в вакууме в условиях изотермического нагрева при 800°C в течение 2 часов. Полученные данные по выходам углеродных остатков из фуриловой смолы ФЛ-2 достаточно хорошо согласуются с имеющимися в литературе результатами определения выхода углеродных остатков из различных образцов фуриловых полимеров [12—14].

Таблица 4

Выход углеродных остатков при карбонизации термоотвержденной фуриловой смолы ФЛ-2

Исходный полимер	Выход углеродного остатка, вес. % от массы исходного полимера при температурах, °С											
	Динамический нагрев в атмосфере азота						Изотермический нагрев в вакууме					
	300	400	500	600	700	800	300	400	500	600	700	800
Смола ФЛ-2 (2,5 вес. % БСК)	90	80	69	61	58	55	87	72	60	54	53	52
Смола ФЛ-2 (5,0 вес. % БСК)	93	83	71	63	59	56	87	73	64	57	56	56
Смола ФЛ-2 (2,5 вес. % БСК) облученная	88	77	67	58	54	51	83	69	54	54	52	51

Таким образом, приведенные выше экспериментальные материалы вскрывают особенности карбонизации термоотвержденной промышленной фуриловой смолы ФЛ-2 в условиях изотермического и динамического нагрева. Полученные данные представляют интерес для разработки физико-химических основ направленного формирования пористой структуры углеродных остатков в процессе карбонизации фуриловой смолы ФЛ-2. Установленное наличие в составе суммарного количества газа карбонизации смолы ФЛ-2 вредных для здоровья человека веществ требует проведения специальных мероприятий по их обезвреживанию. Высокое содержание в составе выделяющихся продуктов карбонизации горючих газов и низкомолекулярных летучих органических веществ свидетельствует о возможности осуществления процесса обезвреживания продуктов термического разложения фуриловой смолы путем их непосредственного дожигания на стадии карбонизации.

Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН ГССР.
Ленинградский технологический ин-т им. Ленсовета

Поступило 23.III.1976

დ. ჰიკაშვილი, ლ. სავრიშვილი, ვ. ბაქალიძე, ბ. კლავნიძე, ვ. მესხიანი

სამეცნიერო ფურტილის ფისის ფლ-2 კარბონიზაციის პროცესის შესწავლა

რეზიუმე

შრომში მოცემულია სამრეწველო ფურტილის ფისის ფლ-2 (СТУ110-21-288-64) კარბონიზაციის პროცესის თავისებურებანი. ფურტილის ფისი წარმოადგენს ფურტილის სპირტის პოლიკონდენსაციის პროდუქტს წყლისა და მალეინის ანჰიდრიდის თანაობისას.

ფურილის ფისის თერმული გამყარება ხდებოდა 1—5% მყავური ნატორის — ბენზოსულფომეჰის (BCK) თანაობისას. ჩატარებული პროდუქტების გამოსავალი და გამყარებული ფისებისათვის ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

ფურილის ფისის $\Phi\Pi-2$ კარბონიზაციის აირადი და აქროლადი პროდუქტებისა და ფისის დამუშავების საბოლოო ტემპერატურის გაზრდით ამ პროდუქტების ცელილების დინამიკის შესწავლის მიზნით გამოყენებული იყო მას-სპექტრომეტრული ანალიზი. ფისის კარბონიზაცია მიმდინარეობდა იზოთერმული რეჟიმით ($250-900^{\circ}$ ტემპერატურულ ინტერვალში) პირობის სისტემაში, რომელიც უშუალოდ დაკავშირებული იყო მოდიფიცირებულ მაგნიტურ მას-სპექტრომეტრთან MC-1.

ფურილის ფისის კარბონიზაციის აირადი პროდუქტების შედგენილობა განისაზღვრა იზოთერმული გასურების ტემპერატურით. კარბონიზაციის ძირითადი აირადი კომპონენტებია: წყლის ორთქლი, ნახშირჰანგი და ნახშირორჰანგი, მეთანი, წყალბადი, ეთანი და ეთილენი. გარდა ამ კომპონენტებისა, აირადი და აქროლადი პროდუქტების შემადგენლობაში შედის პროპილენი, ბუთილენი, აცეტონი, ფურფუროლი, 2-მეთილფურანი, 2,5-დიმეთილტეტრაჰიდროფურანი, ფურილის სპირტი, ბენზოლი, ტოლუოლი, ციკლოპენტენი, ეთანოლი და სხვა ნაერთები.

აირადი და აქროლადი პროდუქტების და მყარი ნახშირბადოვანი ნარჩენის გამოსავლის დამოკიდებულება ფურილის ფისის კარბონიზაციის ტემპერატურისაგან პროგრამირებული გასურების პირობებში შესწავლილია უნგრულ დერივატოგრაფზე (სისტემა — პაულიკი, პაულიკი, ერდეი).

ფურილის ფისის $\Phi\Pi-2$ თერმული გამყარების რეაქციაში მყავე კატალიზატორის BCK-ს რაოდენობის გაზრდა 2,5—5%-მდე უმინშენლოდ მოქმედებს გამყარებული ფისის თერმულ მდგრადობასა და წარმოქმნილი სამგანზომილებიანი სტრუქტურის ხასიათზე. γ -გასხივების პროცესში შეინიშნება გამყარებული ფისის ზოგიერთი ფრაგმენტის გარკვეული დესტრუქცია, რაც იწვევს მისი თერმული სტაბილობის შემცირებას.

D. S. CHIPASHVILI, L. B. SEVRUGOV, Z. F. TEPLIKH, B. T. PLACHENOV,
V. V. EVSEEV

STUDIES OF THE CARBONIZATION PROCESS OF THE INDUSTRIAL FURFURYL ALCOHOL RESIN FL-2

Summary

The paper deals with the studies of the carbonization process of hardened industrial furfuryl alcohol resin FL-2 (STU-110-21-288-64) which is the product of furfuryl alcohol polycondensation in the presence of water and maleic anhydride.

The process of furfuryl alcohol resin hardening took place in the presence of 1—5 wt% of the acid catalyst-benzosulfonic acid (BSA). Thermally hardened resin FL-2 (2.5 wt% of BSA) was irradiated to the dose of 3.67×10^8 rad. The main physico-chemical indices of the original and hardened resins are given.

Mass-spectroscopic analysis of the separated substances was used to study the composition of gaseous and volatile products furfuryl alcohol resin

FL-2 and the dynamics of this composition changes with increasing final temperature of the resin processing. The resin carbonization was carried out in the isothermal regime in a pyrolytic attachment to the modified magnetic mass-spectrometer MS-1 at heating in the temperature range from 250° to 900°C.

The composition of the gas of the furfuryl alcohol resin carbonization was determined by the temperature of the isothermal heating. The main components of the carbonization gas were water vapours, carbon dioxide and monoxide, methane, hydrogen, ethane, ethylene. In addition, there were found propylene, butylene, acetone, furfural, 2-methylfuran, benzene, toluol, cyclopentane and ethanol in the composition of gaseous and volatile products of the resin carbonization.

The dependence of the yield of volatile, gaseous products and the solid carbon residue on the temperature of the furfuryl alcohol resin FL-2 carbonization, under the conditions of the programming of heating was studied on a derivatograph of the system Paulik, Paulik and Erdey, the firm MCM, Hungary.

An increase of the amount of acid catalyst at the thermal hardening of furfuryl alcohol resin FL-2 from 2.5 to 5.0 wt% slightly affects the thermal stability and the character of the formed three dimensional structure of the hardened resin. Certain destruction of different fragments of the hardened resin structure was observed in the process of γ -irradiation of the thermally hardened furfuryl alcohol resin FL-2, leading to a decrease of its thermal stability.

Л И Т Е Р А Т У Р А — REFERENCES

1. Плаченев Т. Г., Гурьянов В. В., Севрюгов Л. Б., Карельская В. Ф. Журнал прикладной химии, XLIV, 10, 2246 (1971).
2. Плаченев Т. Г., Гурьянов В. В., Севрюгов Л. Б., Мусакии Г. А. Журнал прикладной химии, XLIV, II, 2498 (1971)
3. Siedlewski J., Rychlicki G. Koks., smola, gaz, II, 326, (1970).
4. Siedlewski J., Rychlicki G. Chem. stosow., XVIII, 2, 253 (1974).
5. Чеканова В. Д., Фиалков А. С. Успехи химии, 5, 777 (1971).
6. Fitzer E., Shēfer W. S. Jemada. Carbon. 7, 643 (1969).
7. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, Химия, М., 1974.
8. Walker P. L. Carbon, 10, 369 (1972).
9. Фискина Р. Я., Бродский Г. С. Сб. Применение полимеров в антикоррозионной технике, Машгиз, М., 75 (1962).
10. Орбаченко Е. В., Прянишников Н. Н. Фурановые смолы. Киев, Гостехиздат, 1963.
11. Маматов Ю. М. Фурановые смолы, производство и применение, ОНТИ ТЭИ микробиопром, М., 1974.
12. Fitzer E., Mueller K., Schaefer W. Chemistry and Physics of Carbon, Ed. P. L. Walker, vol. 7, 237, Marcel Dekker, N. Y. (1971).
13. Ozanne N., Bonnetain V. Bulletin de la Société Chimique de France, 6, 1971 (1972).
14. Лавина Н. А., Островский В. С., Каменский Н. В. Высокомолекулярные соединения, II, 9, 2073 (1969).

УДК 546.631

В. Д. ЭРИСТАВИ, Л. Л. ҚАШАҚАШВИЛИ

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ФОРМ АНИОНИТОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ СКАНДИЯ, ИТРИЯ И ЛАНТАНА

Совместное присутствие в анализируемой пробе скандия, иттрия и лантана затрудняет определение микроколичеств этих элементов любыми из известных химических и физико-химических методов анализа, так как вследствие близости их химических свойств обычно условия их определения одинаковы [1, 2]. Кроме того определению этих элементов мешают также медь (II), цинк, алюминий, кадмий, вольфрам (VI), молибден (VI), торий (IV), цирконий (IV) и железо (III), часто сопутствующие им в природных и промышленных объектах. Поэтому возникает необходимость их предварительного отделения. Для разработки хроматографического метода разделения вышеперечисленных элементов исследовалось сорбционное поведение (сорбция и десорбция) катионов *Sc*, *Y*, и *La* на карбонатных формах анионитов АВ-17, АВ-16, и ЭДЭ-10. Сорбционное поведение ионов *Cu* (II), *Zn*, *Al*, *Cd*, *W* (VI), *Mo* (VI), *Th* (IV), *Zr* (IV) и *Fe* (III) на указанных сорбентах изучено ранее [3—8].

Для установления механизма сорбции были сняты ИК-спектры образцов анионитов в CO_3 -форме, насыщенных сорбируемым элементом. ИК-спектры снимались на спектрометре UR-20 в области 400—1800 см^{-1} . Использовали методику прессования образцов с КВг в виде таблеток. С помощью ИК-спектрограмм, а также путем снятия изотерм сорбции и их соответствующей обработки было установлено, что сорбция указанных элементов на карбонатных формах анионитов протекает в основном по механизму осадочной хроматографии за счет образования труднорастворимых карбонатов [9].

Сорбцию элементов изучали динамическим методом путем фильтрации растворов, содержащих ион соответствующего металла (с концентрацией 0,2 $\mu\text{г}/\text{мл}$ по металлу, рН 2,5), с различными скоростями фильтрации (1, 5 и 10 $\text{мл}/\text{мин}$) через колонки, с соответствующими анионитами (диаметр колонки 1,6 см, диаметр зерна сорбента 0,25—1,0 мм, высота слоя сорбента 4,5 см). Сорбцию контролировали путем отбора фракций по 10 мл, в которых определялось содержание несорбированного количества изучаемого элемента фотометрическими или полярографическими методами [1, 10]. Эти исследования позволяли установить оптимальные условия данного процесса, а также эффективность использования изучаемых сорбентов (АВ-17 > АВ-16 > ЭДЭ-10).

С целью выявления оптимальных условий хроматографического разделения вышеперечисленных элементов исследовали (в динамических условиях) процессы их десорбции из анионитов АВ-17 элюентами различной химической природы и концентрации.

В качестве элюентов применялись растворы NH_4OH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 и HCl .

Десорбцию элементов исследовали путем фильтрации растворов элюентов через сорбционные колонки (с различными скоростями

фильтрации — 1; 5 или 10 мл/мин), на которых предварительно сорбировали от 1—5 мг изучаемого элемента, отбора фракций по 10 мл и определения в них количества десорбируемого элемента.

Как показали эксперименты, наиболее оптимальной скоростью фильтрации элюентов является скорость, равная 5 мл/мин, выше которой происходит заметное размывание фронта десорбции.

Было установлено, что скандий, иттрий и лантан 5N раствором гидроксида аммония не вымываются. В отличие от скандия, иттрий и лантан растворами гидроксида натрия не десорбируются. Скандий количественно вымывается 220 мл 10N раствора NaOH. 3N растворы карбоната натрия количественно элюируют все три элемента, причем для полной десорбции скандия достаточно 150 мл, для лантана — 170 мл и для иттрия — 200 мл. Растворы карбоната аммония в качестве десорбентов не пригодны, так как 0,5N раствор карбоната аммония не вымывает Sc, Y и La, а начиная с 1N раствора и выше десорбция этих элементов осуществляется незначительно. Растворы соляной кислоты количественно десорбируют все три элемента.

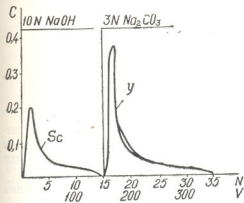


Рис. 1. Разделение Sc и Y на анионите АВ-17 в CO₃-форме

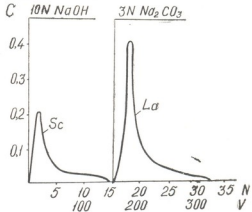


Рис. 2. Разделение Sc и La на анионите АВ-17 в CO₃-форме

Сопоставление этих данных с данными по десорбции Cu (II), Zn, Cd, W (VI), Mo (VI), Th (IV), Zr (IV) и Fe (III) [4—6, 11, 12] позволило установить оптимальные условия их хроматографического разделения.

Возможные варианты разделения ионов металлов, а также используемые для этих целей элюенты и последовательность элюирования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Возможные варианты и условия разделения и отделения катионов металлов на карбонатной форме анионита АВ-17

№№ п/п	Разделяемые элементы	Объем, концентрация элюента и последовательность элюирования
		3
1	Sc—Y	220 мл 10 N NaOH (Sc)—200 мл 3 N Na ₂ CO ₃ (Y)
2	Sc—La	220 мл 10 N NaOH (Sc)—170 мл 3 N Na ₂ CO ₃ (La)
3	Sc—Fe	150 мл 3 N Na ₂ CO ₃ (Sc)—50 мл 1,5 N HCl (Fe)
4	Sc—W, Mo	640 мл 0,5 N (NH ₄) ₂ CO ₃ (Mo, W)—150 мл 3 N Na ₂ CO ₃ (Sc)

1	2	3
5	Sc—Th, Zr	160 მლ 0,5 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Th, Zr)—150 მლ 3 N Na_2CO_3 (Sc)
6	Sc—Cu, Zn, Al, Cd	170 მლ 3 N NH_4OH (Cu, Zn, Cd, Al)—150 მლ 3 N Na_2CO_3 (Sc)
7	Y—Fe	200 მლ 3 N Na_2CO_3 (Y)—50 მლ 1,5 N HCl (Fe)
8	Y—W, Mo	640 მლ 0,5 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (W, Mo)—200 მლ 3 N Na_2CO_3 (Y)
9	Y—Th, Zr	160 მლ 0,5 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Th, Zr)—200 მლ 3 N Na_2CO_3 (Y)
10	Y—Cu, Zn, Cd, Al	170 მლ 3 N NH_4OH (Cu, Zn, Cd, Al)—200 მლ 3 N Na_2CO_3 (Y)
11	La—Fe	170 მლ 3 N Na_2CO_3 (La)—50 მლ 1,5 N HCl (Fe)
12	La—W, Mo	640 მლ 0,5 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (W, Mo)—170 მლ 3 N Na_2CO_3 (La)
13	La—Th, Zr	160 მლ 0,5 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Th, Zr)—170 მლ 3 N Na_2CO_3 (La)
14	La—Cu, Zn, Cd, Al	170 მლ 3 N NH_4OH (Cu, Zn, Cd, Al)—170 მლ 3 N Na_2CO_3 (La)

Результаты проверки ряда этих разделений на модельных смесях приведены на рисунках 1—2, где C — концентрация элементов во фракциях элюата (мг/10 мл); V — объем элюата, мл; N_2 — номер фракции.

Полученные данные указывают на перспективность применения разработанных нами хроматографических методов разделения элементов в химическом анализе.

Грузинский политехнический институт имени В. И. Ленина.

Поступило 25.I.1976

3. ბრისტავი, ლ. ქაზაგაშვილი

ანიონიტების კარგონაბული ფორმის გამოყენება სკანდიუმის, იტრიუმისა და ლანთანის ლანთანის ანალიზურ მეთოდში

რეზიუმე

შესწავლილია AB—16, AB—17 და ЭДЭ—10 ანიონიტების კარბონატული ფორმის გამოყენების შესაძლებლობა სკანდიუმის, იტრიუმისა და ლანთანის ქრომატოგრაფიული დაყოფისათვის, ასევე აღნიშნული ელემენტების Cd, Zn, Cu (II), Al, Fe (III), Th (IV), Zr (IV), W (VI), Mo (VI)-საგან დაცილებისათვის, რომლებიც ხელს უშლიან მათ ფორტომეტრიულ განსაზღვრას.

Sc, Y, La-ის კათიონების სორბციული ქცევა (სორბცია და დესორბცია) შესწავლილია დინამიკური მეთოდის საშუალებით — შესაბამისი ხსნარების ფილტრაციით სვეტებში ანიონიტების AB-16, AB-17 და ЭДЭ-10-ის CO_3 -



ფორმაზე (სვეტის დიამეტრი 1,6 სმ, სორბენტის მარცვლის დიამეტრი 0,25-1,0 მმ, სორბენტის ფენის სიმაღლე 4,5 სმ). ფილტრატი გროვდებოდა 10 მმ-ის რაოდენობით და მასში ისაზღვრებოდა საკვლევი ელემენტი.

დესორბციის შესწავლისას ელუენტებად გამოყენებული იყო სხვადასხვა კონცენტრაციის NH_4OH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 და HCl -ის ხსნარები.

ჩატარებული გამოკვლევების შედეგად მიღებული მონაცემების შედარება Cd , Cu (II), Zn , Al , Fe (III), Th (IV), Zr (IV), W (VI), და Mo (VI)-ის სორბციული ქცევის შედეგებთან გვაძლევს მათი ქრომატოგრაფიული დაცილების პირობების შერჩევის საშუალებას.

სამუშაოში წარმოდგენილია მეტალთა იონების დაცილების შესაძლო ვარიანტები ანიონიტ AB-17-ის კარბონატულ ფორმაზე, ამ მიზნებისათვის გამოყენებული ელუენტები და ელუირების თანმიმდევრობა.

დამუშავებული მეთოდები შემოწმებულია მოდელურ ნარევეებზე დადებით შედეგებით.

V. D. ERISTAVI, L. L. KASHAKASHVILI

USE OF CARBONATE FORMS OF ANIONITES IN ANALYTICAL CHEMISTRY OF SCANDIUM, YTTRIUM AND LANTHANUM

Summary

A possibility of the use of carbonate forms of anionites for chromatographic separation of scandium, yttrium and lanthanum, and also for these elements isolation from Cd , Cu (II), Zn , Al , Fe (III), Th (IV), Zr (IV), W (VI) and Mo (VI), preventing their determination by photometric methods, has been studied.

Sorption behaviour (sorption and desorption) of scandium, yttrium and lanthanum was studied by the dynamical method by means of filtration of the corresponding solutions through the columns with anionites AB-17, AB-16 and EDE-10 in the CO_3 -form (the diameter of the column was 1.6 cm, the diameter of the sorbent grain was 0.25-1.0 mm, the height of the sorbent layer was 4.5cm), by taking fractions by 10 ml and determination of the studied element in them. While studying desorption NH_4OH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 and HCl solutions of different concentrations were investigated as the eluents.

The comparison of the data of the carried out studies with those of the sorption behaviour of Cd , Cu (II), Zn , Al , Fe (III), Th (IV), Zr (IV), W (VI), and Mo (VI) permitted to establish the differences in their elution and to choose the conditions for their chromatographic separation.

Possible variants of metal ion separation on the anionite AB-17 in CO_3 -form are given as well as the eluents used for these purposes and the sequence of elution.

The developed methods were verified on model mixtures. The results of the verification were positive.



1. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. Изд. «Мир», М., 1971, 313, 367.
 2. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. Изд. «Наука», М., 1960, 187—199.
 3. Эристави Д. И., Эристави В. Д., Данелия А. Г. Сообщения АН ГССР, т. 55, 3, 1969.
 4. Эристави Д. И., Эристави В. Д., Кутателадзе Г. Ш. Сообщения АН ГССР, 58, 2, 1970.
 5. Эристави Д. И., Эристави В. Д., Кекелия Ш. А. Сообщения АН ГССР, 59, 2, 1970.
 6. Эристави В. Д., Куциана Н. А., Кекелия Р. А. Журнал аналитической химии, т. XXIX, вып. I, 1974.
 7. Эристави Д. И., Эристави В. Д., Данелия А. Г. Сообщения АН ГССР, 60, 1, 1970.
 8. Эристави В. Д., Мгалоблишвили М. Г., Кекелия Р. А., Кашакшвили Л. Л., Махароблишвили Н. Г., Кучулория Т. В. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, 5 (153), 1972.
 9. Кашакшвили Л. Л., Данелия А. Г., Вардишвили М. А., Эристави В. Д. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, 4 (177), 43 (1975).
 10. Крюкова Г. А., Сиякова С. И., Арефьева Т. Е. Полярографический анализ, ГХИ, М., 1959.
 11. Эристави Д. И., Эристави В. Д., Данелия А. Г. Сообщения АН ГССР, т. 55, 1 (1969).
 12. Эристави Д. И., Эристави В. Д., Данелия А. Г. Труды ГПИ им. В. И. Ленина, 4, (1970).
-

УДК 541.15

Н. Н. ЦОМАЯ, А. Д. БИЧИАШВИЛИ, Е. М. НАНОБАШВИЛИ

РАДИКАЛЫ ПЕРЕКИСНОГО ТИПА В ОБЛУЧЕННОМ 3-МЕТИЛПЕНТАНЕ ПРИ 77 К

Радикалы перекисного типа образуются во многих системах при их облучении в присутствии кислорода. В одной из последних работ [1] отмечается, что при облучении 2,3,5-триметилгексана, изопентана, 3-метилпентана-2 в присутствии кислорода сигнал перекисного радикала наблюдается непосредственно после облучения при 77 К.

В связи с этим представляло интерес исследование условий образования перекисных радикалов в 3-метилпентане (3-МП), не содержащем двойной связи в отличие от 3-метилпентенов. В настоящей работе облучение образцов 3-МП проводилось при различных дозах в воздушной среде, а также в атмосфере гелия γ -лучами, в качестве источника которых использовался Co^{60} .

В облученном 3-метилпентане в отсутствие кислорода при 77 К наблюдали спектр ЭПР 3-метилпентильного радикала (3-МП), состоящий из шести линий [2]. Образцы же, из которых не был удален кислород, при облучении малыми дозами давали искаженный спектр ЭПР радикала 3-МП (рис. 1а). Искажение заключается в том, что на правой крайней линии, а также в центре спектра обнаруживается наложение другого поглощения.

Под действием видимого света наблюдаемый спектр подвергается превращению (рис. 2). Через 3 с (рис. 2б) относительная интенсивность первого компонента становится больше второго. Через 3 мин спектр изменен в большей степени, хотя в основном представляет собой секстет радикала 3-МП (рис. 2 г). При хранении образца в течение двух дней в темноте при 77 К относительный вклад радикала 3-МП резко уменьшается (рис. 2д), а последующее действие видимого света до трех часов вызывает почти полное исчезновение секстета (рис. 2е). В этом спектре, записанном при большем усилении (рис. 1б), хорошо заметно наложение неинтенсивного спектра 3-МП на асимметричную одиночную полосу; такой же спектр получается гра-

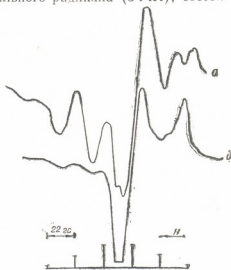


Рис. 1. Спектры ЭПР 3-МП, облученного γ -лучами Co^{60} дозой 0,8 Мрад в воздушной среде. а—непосредственно после γ -облучения, б—после хранения при 77 К в течение двух суток и действия видимым светом с экспозицией 3 часа



фическим вычитанием спектра 3-МП из спектра, приведенного на рис. 1а. По своей форме этот спектр представляет собой синглетное поглощение при наличии осевой симметрии в анизотропии g -фактора. Для аксиальной и перпендикулярной величин g -фактора получены следующие значения:

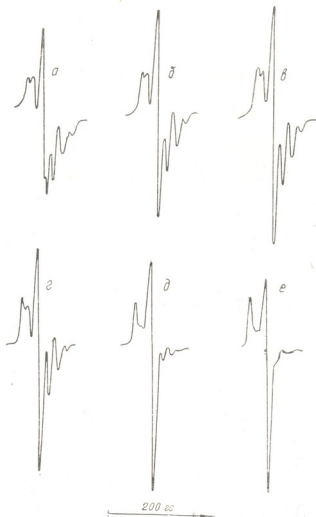


Рис. 2. Действие видимого света и выдерживания образца при 77 К на спектр γ -облученного дозой 1,6 Мрад 3-МП, содержащего кислород а— непосредственно после облучения; б, в, г— после действия видимым светом в течение 3с, 22с и 3 мин, соответственно; д— после хранения образца в течение двух суток в темноте при 77 К; е— после дальнейшего действия видимым светом на образец в течение трех часов

щие значения: $g_{||}=2,016$ и $g_{\perp}=2,001$. Этот асимметричный спектр можно приписать радикалу перекисного типа $ROO\cdot$, возникающему путем присоединения молекулы кислорода к радикалу 3-МП. При этом общая концентрация парамагнитных частиц остается неизменной, что указывает на количественное превращение радикалов 3-МП в перекисные радикалы.

Естественно, что образование радикала $ROO\cdot$ требует допущения диффузии кислорода в облученном 3-МП. Этому, по-видимому, спо-



собствует низкая вязкость 3-МП ($9,4 \cdot 10^{11}$ пуаз при 77 К [3]). Интересно отметить, что перекисный радикал наблюдается в спектрах ЭПР в случае образцов, облученных низкими дозами (~ 16 Мрад). В спектрах же образцов, облученных сравнительно большими дозами (~ 27 Мрад), перекисный радикал появляется в виде одиночной, интенсивной по сравнению с секстетов, центральной линии. Это объясняется недостатком кислорода для всех радикалов 3-МП. Действительно, расчет показывает, что число молекул кислорода в ампуле $\text{No}_2 \approx 10^{19}$, число же радикалов 3-МП в образце можно определить по формуле $N_R = 10^{-2} \text{GDR}$, где G—выход радикалов на 100 эВ поглощенной энергии. D—поглощенная энергия в эВ/г, а R — вес образца. Принимая $G=1,6/4$, получаем, что для образцов, облученных дозой 1,6 Мрад, $N_R=1,1 \cdot 10^{16}$ ($2,10^{18} \text{г}^{-1}$), а для образцов, облученных дозой 27 Мрад, $N_R=2,2 \cdot 10^{18}$ ($4,10^{19} \text{г}^{-1}$). Как видно из этого расчета, для образования перекисного радикала при дозе 27 Мрад почти все молекулы кислорода, находящиеся в ампуле, должны диффундировать к радикалам 3-МП, что, безусловно, представляется маловероятным. Что касается малых доз, то количество молекул кислорода, имеющееся в ампуле, оказывается достаточным для превращения радикалов 3-МП в перекисные. Это согласуется с данными работы [5], в которой показано, что в дициклогексил-4-декане и 1,2-дициклогексилдодекане стабилизированные алкильные радикалы окисляются полностью, если их концентрация не превышает 10^{18} на грамм. В цитируемой работе реакция окисления радикалов проходила при нагревании образца. В нашем же случае эта реакция протекает при 77 К и стимулируется действием видимого света, как это видно из рис. 2. Механизм фотостимулирования не ясен, хотя его можно свести к разогреву, так как нагрев даже на несколько градусов образца 3-МП, имеющего низкую вязкость, будет влиять на процесс диффузии кислорода. Авторы [6] наблюдали нагрев метанольного раствора хлорида меди на $\sim 30^\circ$, при освещении его полным светом лампы ДРШ-250. В нашем случае 3-МП освещался видимой областью спектра, и образец, по видимому, нагревался лишь настолько, чтобы облегчить диффузию кислорода к захваченным радикалам и не вызвать рекомбинацию радикалов 3-МП, хотя последнее имеет место уже при 90 К.

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР.

Поступило 16.II.1976

Б. ცოხანია, ბ. ბიჭიაშვილი, მ. ნანობაშვილი

ზეთაგური ტიპის რადიკალები დასხივებულ 3-მეთილპენტანში 77K-ზე

რეზიუმე

ელექტრონულ-პარამაგნიტური რეზონანსის მეთოდით იდენტიფიცირებულია სხვადასხვა ტიპის რადიკალების წარმოქმნა γ-სხივებით დასხივებულ 3-მეთილპენტანში.

დადგენილია, რომ 77K-ზე γ-სხივებით დასხივებული 3-მეთილპენტანის ნიმუში იძლევა ეპრ-სპექტრს, რომელიც 3-მეთილპენტანის სექსტეტისა და ცალკეული ასიმეტრიული ხაზის ზედღებას წარმოადგენს. ეს უკანასკნელი თავისი ფორმით წარმოადგენს სინგლეტურ შთანთქმას ღერძული სიმეტრიისა გ-ფაქტორის ანიზოტროპიით, განსაზღვრულია გ-ფაქტორის აქსიალური და პერპენდიკულარული მნიშვნელობები: $g_{\parallel}=2,016$ და $g_{\perp}=2,001$. ამ მნიშვნელობებ-



ბის მიხედვით ასიმეტრიული ხაზი შეიძლება მიეწეროს ზეჟანგური ტიპის რადიკალს, რომელიც წარმოიქმნება ჟანგბადის მოლეკულის მიერთების შედეგად პენტანის რადიკალთან.

აღნიშნული მოვლენა განპირობებულია 3-მეთილპენტანის დაბალი სიბლანტით 77K-ზე, რის გამოც ჟანგბადის მოლეკულები ადვილად დიფუნდირებენ 3-მეთილპენტანის რადიკალებისაკენ. 3-მეთილპენტანის მცირე დოზით (1,6 მრადი) დასხივებულ ნიმუშებზე ხილული სინათლის მოქმედებით, და მათი შემდგომი დაყოვნებით თხევად აზოტში 48 საათის განმავლობაში, 3-მეთილპენტანის რადიკალები მთლიანად გარდაიქმნება ზეჟანგური ტიპის რადიკალებად.

3-მეთილპენტანის დიდი დოზით (17 მრადი) დასხივებისას შეზღუდულია 3-მეთილპენტანის რადიკალების ზეჟანგური ტიპის რადიკალებად გარდაქმნა, რაც აიხსნება აღნიშნული პროცესისათვის ჟანგბადის მოლეკულების უკმარისობით. ამასთანავე უჟანგბადო არეში გასხივებული 3-მეთილპენტანის ნიმუშებში ზეჟანგური ტიპის რადიკალი არ შეიმჩნევა.

N. N. TSOMAYA, A. D. BICHIASHVILI, E. M. NANOBASHVILI

RADICALS OF PEROXIDE TYPE IN THE IRRADIATED 3-METHYLPENTANE AT 77K

Summary

The radical of peroxide type was found in the γ -irradiated 3-methylpentane using the method of electron paramagnetic resonance.

It has been established that EPR spectra of the γ -irradiated 3-methylpentane are superpositions of a single asymmetric line on the sextet of the 3-methylpentyl radical.

By its shape this line is a singlet absorption of the axial symmetry with the anisotropy of the g -factor. The axial and perpendicular values of the g -factor were obtained: $g_{\parallel} = 2.016$ and $g_{\perp} = 2.001$. By the obtained values of the g -factor the singlet can be attributed to the radical of the peroxide type RCO: The radical is formed as a result of the adding of the molecular oxygen to the 3-methylpentyl radical.

The observed phenomenon is caused by the low viscosity of the 3-methylpentane at 77K, as a result oxygen molecules easily diffuse to the 3-methylpentyl radicals.

When keeping the 3-methylpentane samples, irradiated by small doses (1.6 Mrad), for 48 hours at 77K and under the action of the visible light 3-methylpentyl radicals are completely transformed into radicals of peroxide type.

Irradiation of the 3-methylpentane by large doses (27 Mrad) leads only to their partial transformation into radicals of peroxide type, that can be explained by the deficiency of oxygen diffusing to the 3-methylpentyl radicals. In the vacuumed samples no formation of the peroxide radical is observed.

1. Зими́на Г. М., Кара́сев А. Л., Бах Н. А. Химия высоких энергий, 5, 176 (1971).
 2. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милничук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, изд. «Химия», М., 158, 1972.
 3. Mittal S. P., Hamill W. H. J. Am. Chem. Soc. 89, 5749 (1967).
 4. Shirom M., Willard J. E. J. Phys. Chem., 72, 1702 (1968).
 5. Никольский В. Г., Чхеидзе И. И., Бубен Н. Я. В сб.: Элементарные процессы химии высоких энергий, изд. «Химия», М. (1965).
 6. Рогинский В. А., Червоненко В. С., Выбойщиков Ф. П. Химия высоких энергий, 4, 364 (1970).
-



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.3.053.4.094

Т. П. ГЕЛЕИШВИЛИ, Л. И. САХВАДZE, Л. Ш. ЧОЧИА,
Л. Г. КАРТВЕЛИШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНОКОЛЧЕДАННОЙ РУДЫ КВЕМО-БОЛНИССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В настоящее время наиболее реальным путем решения проблемы расширения сырьевой базы Маднеульского горнообогатительного комбината является вовлечение в эксплуатацию Квемо-Болнисского и Давид-Гареджинского месторождений медноколчеданных и баритополиметаллических руд. Кроме того, в районе этих месторождений имеется целый ряд проявлений низкосортных медноколчеданных руд, использование которых в промышленном производстве способствовало бы повышению общей эффективности освоения недр Болнисского рудного района.

Однако обычные способы переработки забалансовых руд не позволяют получить высокие технико-экономические показатели. В этом направлении за последнее время с успехом используют гидрометаллургические процессы, в том числе и микробиологический метод выщелачивания цветных металлов [1, 2].

В некоторых странах (США, Канада, Чили, Испания и др.) этот способ применяют в промышленных условиях для выщелачивания меди, урана и других металлов из руд. Что же касается нашей страны, то за последнее время значительно расширились исследования в этой области, в результате чего определена целесообразность применения бактериального метода для промышленной переработки ряда отвалных и забалансовых руд цветных металлов [1—3].

Следовательно исследование микрофлоры Маднеульского и Квемо-Болнисского месторождений, выделение тионовых микроорганизмов и изучение возможности бактериального выщелачивания меди из медноколчеданной руды Квемо-Болнисского месторождения представляют определенный интерес, тем более, что эти исследования проводятся впервые.

В результате проведенных микробиологических исследований образцов руд и рудничных вод установлено, что наиболее распространенными микроорганизмами являются тионовые бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* и *Thiobacillus thiooxidans*, встречаются также *Thiobacillus thioparus*. Полученные данные систематизированы в таблице 1, согласно которой процессы микробиологического окисления сульфидных минералов и последующие процессы естественного выщелачивания меди и железа широко представлены по всему месторождению.

Выделение чистой культуры тионовых бактерий проводилось через накопительную культуру, которую получали путем заражения пита-

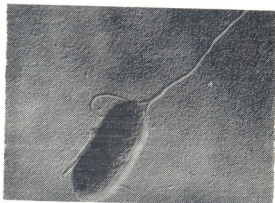
тельной среды Сильвермана и Люндгрена пробами рудничной
Инкубация проводилась в термостате при температуре 28°C.

Таблица 1
Некоторые свойства рудничных вод и распространение в них
тионовых микроорганизмов

Наименование объекта	pH	Eh	gh ₂	Медь, мг/л	Наличие железа		Число клеток бактерий в 1г или 1мл		
					Fe ²⁺	Fe ³⁺	Автотрофные тионовые микроорганизмы		
							Th. ferro- oxidans	Th. thio- oxidans	Th. thio- pharus
Водная вытяжка руд старых выработок Кв. Болнисского месторождения	4,5	477	15,4	—	+	+	10 ⁴	0	10 ⁴
Правый приток Хачинчая в виде маленького ручейка	3,2	617	27,6	114,0	+	+	10 ⁷	10 ⁶	0
Рудничная вода в районе штольни №10 Маднеульского месторождения	6,7	532	31,7	5	—	—	10 ²	0	10 ²
Рудничная вода штольни №10 Маднеульского месторождения	3,7	522	25,4	50	—	—	10 ⁷	10 ⁶	0
Рудничная вода с горизонта 975 карьера Маднеульского ГОК	2,5	617	26,2	188	+	+	10 ⁷	10 ⁷	0
Шамаы штольни №10 карьера Маднеульского ГОК	3,3	717	31,3	152	+	+	10 ⁷	10 ⁴	10 ²
Шамаы и рудничные воды штольни №12 карьера Мадне- ульского ГОК	3,5	692	30,8	22	+	+	10 ⁷	10 ³	10 ²

Чистая культура Th. ferrooxidans, выделенная из рудничной воды Маднеульского месторождения, представляет собой короткую палочку с закругленными концами (рис. 1) размером 0,4×1—2 мкм.

Рис. 1. Клетка Th. ferrooxidans со
жгутиком (четырёхсуточная культу-
ра), x11000



Роль этого микроорганизма в окислении сульфидов сводится, с од-
ной стороны, к непосредственному окислению сульфидов и, с другой
4. Химическая серия, т. 3, № 1



стороны, — к образованию сернокислого окисного железа, которое, как известно, является сильным окислителем сульфидных минералов. $Fe_2(SO_4)_3$ вступает в реакцию с сульфидами и восстанавливается до сернокислого закисного железа, которое опять может быть окислено бактериальным путем [4].

Эта физиологическая способность была изучена у выделенных нами штаммов.

В колбы с раствором сульфата закиси железа (Fe^{2+} — 7,4 г/л), находившиеся в стационарных условиях, вводилась культуральная жидкость, и ежедневным контролем остаточного количества Fe^{2+} в растворе определялась скорость и степень окисления железа.

Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что наибольшей активностью характеризуется штамм № 308.

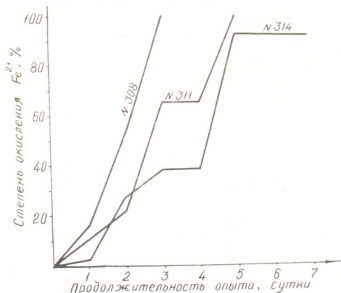


Рис. 2. Скорость бактериального окисления железа в стационарных условиях (308, 311, 314—номера штаммов)

С использованием последнего в течение трех суток удалось полностью окислить закисное железо. Что же касается аналогичных опытов, проведенных в условиях перемешивания содержимого в колбах с реакционной средой на двухъярусной шарнирно-маятниковой качалке КДМ-1, оказалось, что процесс бактериального окисления железа протекает интенсивнее, чем в стационарных условиях и полностью заканчивается за сутки.

В контрольных опытах, в которых отсутствовали микроорганизмы, как в стационарных условиях, так и при перемешивании, окисление Fe^{2+} не наблюдалось*.

Таким образом, штамм № 308, выделенный из маднеульских кислых рудничных вод, по всем признакам соответствует известному микроорганизму *Th. ferrooxidans*.

Исследованию подвергалась медноколчеданная руда Квемо-Болнисского месторождения, которая относится к средне- и мелкозернистым разновидностям (до 5 мм).

* Химические анализы выполнены М. И. Имнадзе и К. В. Кодуа в лаборатории технологии рудного минерального сырья КИМС.

Представлена она вкрапленными, прожилково-вкрапленными и шпильными типами руд. Главными рудослагающими минералами являются пирит и халькопирит. Из вторичных минералов присутствуют борнит, халькозин, ковеллин. Жильные нерудные минералы представлены кварцем, карбонатом (сидерит, кальцит) и редко — баритом.

Исследуемая проба руды характеризовалась следующим химическим составом (%): Cu—0,67; SiO₂—57,65; Al₂O₃—8,33; Fe₂O₃—8,61; MgO—2,13; TiO₂—0,25; MnO—0,1; CaO—1,13; P₂O₅—0,09; SO₃—8,94; S²⁻—4,01; Na₂O—0,25; K₂O—2,0; влага — 0,71; ППП—5,13.

Исследование процесса бактериального выщелачивания медной руды проводилось в лабораторном аэролифтном перколяторе (рис. 3), который представляет собой стеклянную трубку диаметром 40 мм, высотой 260—270 мм.

В нее сбоку впаяна тонкая трубка с боковым тубусом, через который поступает воздух. На дне перколятора находится перфорированный диск из оргстекла, покрытый слоем стеклянной ваты.

В каждый аэролифтный перколятор помещали 75 г измельченной до —3,0+0,5 мм руды, которую заливали питательным раствором Летена (75 мл) и культуральной жидкостью со штаммом № 308 *Th. ferrooxidans*. Во всех случаях культуральный раствор добавляли в количестве 10% от объема питательного раствора. Последний имел следующий состав: сернистый аммоний — 0,15 г/л, хлористый калий — 0,05 г/л; сернистый магний — 0,5 г/л, калий фосфорнокислый однозамещенный — 0,1 г/л, азотнокислый кальций — 0,01 г/л и 10 мл 10% раствора FeSO₄, подкисленного до pH—3,5.

Подачу воздуха осуществляли круглосуточно микрокомпрессором типа МК-Л.

Такая схема обеспечивала многократную перколяцию раствора через слой руды и обогащение среды O₂ и CO₂, необходимыми для жизнедеятельности микроорганизмов.

В течение всего эксперимента температура окружающей среды составляла 25—30°C.

Через каждые 7 суток циркулирующие растворы дренировали, руду без раствора выдерживали от 1 до 7 суток. Цикл завершался орошением руды в течение 7 суток теми же растворами.

После каждого цикла растворы дренировали и в них определяли содержание меди.

Контроль эффективности бактериального процесса осуществлялся путем проведения сравнительных опытов в стерильных условиях.

Как видно из данных, представленных в таблице 2, эффект участия микроорганизмов *Th. ferrooxidans* в процессе окисления сульфидных минералов наблюдается во всех опытах, кроме контрольного.

За 98 суток в стерильном опыте извлечение меди составляет 2,6%, тогда как в опытах с бактериями в раствор извлекается 22—40% меди.

Продолжительность выдержки руды без выщелачивающего раствора благоприятно влияет на скорость извлечения меди в раствор. При непрерывной перколяции руды в раствор за 7 циклов переходит 24,6% меди, тогда как при трехсуточной выдержке этот показатель достигает

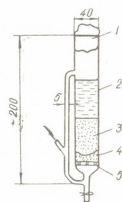


Рис. 3. Лабораторный аэролифтный перколятор: 1—пробка; 2—питательный раствор; 3—руда; 4—стеклянная вата; 5—перфорированный диск

Таблица 2

Результаты бактериального выщелачивания медной руды

Крупность порошка руды, мм	К-во руды, г	К-во шпательной ср. Лейбля, мл	К-во культур- Р-ра № 308 Тр. ferrooxidans, мл	Используемый шпатель	Т:Ж	рН	Продолжи- тельность шпата,	Выщелачивание меди за шпата, %							Средн. суточн. показание, %	
								1	2	3	4	5	6	7		
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
3,0±0,5	75	67,5	7,5	Thiobacillus ferrooxidans, шпатель № 308	1:1	2,2	7+1+7	11,64	15,80	17,17	19,95	21,51	21,95	22,05	0,21	
•	•	•	•		•	•	2,0	7+2+7	14,68	20,92	26,34	29,25	30,12	31,17	31,17	0,27
•	•	•	•		•	•	2,2	7+3+7	15,57	24,15	31,27	35,03	36,61	37,40	39,24	0,32
•	•	•	•		•	•	2,3	7+4+7	15,24	23,04	26,75	28,56	29,40	30,60	—	0,28
•	•	•	•		•	•	2,0	7+5+7	13,77	22,95	26,55	27,54	29,79	30,15	—	0,26
•	•	•	•		•	•	2,0	7+6+7	18,20	23,60	24,80	25,50	27,95	28,85	—	0,23
•	•	•	•		•	•	2,0	7+7+7	12,24	23,84	25,24	26,60	28,75	—	—	0,25
•	•	•	•		•	•	2,14	7+0+7	1,77	3,97	11,52	14,00	19,42	22,84	24,10	0,23
•	•	•	•		•	•	4,04	7+0+7	0,6	0,95	1,23	1,66	1,84	1,94	2,57	0,02



40%. Это явление объясняется тем, что более обильное снабжение кислородом воздуха сульфидных минералов руды при наличии на их поверхности бактерий, оставшихся после дренирования раствора, создает благоприятные условия для активации протекающих процессов окисления сульфидов. После трехсуточной выдержки наблюдается определенный спад активности бактериального процесса извлечения меди. Это явление, по-видимому, объясняется постепенным испарением влаги из микротрещин руды и повышением концентрации металлов в растворе, а, как известно, высокое содержание ионов меди оказывает токсичное действие и отрицательно влияет на жизнедеятельность микроорганизмов.

Таким образом, в результате изучения микрофлоры Квемо-Болнисского и Маднеульского месторождения доказано, что из тисновых бактерий самыми распространенными по всему месторождению являются микроорганизмы *Th. ferrooxidans* и *Th. thiooxidans*. Технологические испытания подтвердили возможность бактериального выщелачивания медноколчеданной руды Квемо-Болнисского месторождения и целесообразность продолжения исследований в этом направлении.

Кавказский институт минерального сырья.

Поступило 24.III.1976

თ. გელმეიშვილი, ლ. სახვაძე, ლ. ჩოჩია, ლ. ჯარბელიძე

კვემო-ბოლნისის სპილენძის მადნის გადამუშავების უმსაქმლოვთა პრაქტიკული მეთოდით

რეზიუმე

საქართველოში პირველად ჩატარდა კვლევები ქვემო-ბოლნისისა და მდნეულის სპილენძის ლარიბი მადნების ბაქტერიული მეთოდით გადამუშავების შესაძლებლობის დასადგენად. მდნეულისა და ქვემო ბოლნისის საბადოთა სულფიდურ მადნებში გავრცელებული ძირითადი მიკროორგანიზმები წარმოადგენენ რკინისა და გოგირდის დამყანველ ბაქტერიებს *Th. ferrooxidans* და *Th. thiooxidans*. მადნიდან (Cu—0,67%; Fe—6,1%; S—4%) სპილენძის ბაქტერიული მეთოდით გამოტუტვის შესასწავლად ლაბორატორიული ცდები ტარდებოდა აეროლიფტურ პერკოლატორებში, ლეტენის საკვებ არეზე კულტივირებულ *Th. ferrooxidans*-ის გამოყენებით.

აღნიშნულ მიკროორგანიზმების გამოყენების შედეგად 98 დღის განმავლობაში მადნიდან გამოწვლილულია 22%-მდე სპილენძი, მაშინ, როდესაც ბაქტერიების გამოუყენებლად ეს მაჩვენებელი მხოლოდ 2,6%-ს შეადგენდა.

ბაქტერიული გამოტუტვამდე მადნის წინასწარმა სამდლიანმა დაყოვნებამ საშუალება მოგვცა სპილენძის გამოწვლილის მაჩვენებელი გავეზარდა 40%-მდე.

მიღებული შედეგების საფუძველზე დადგენილია ქვემო ბოლნისის სპილენძის მადნის ბაქტერიოლოგიური მეთოდით გადამუშავების შესაძლებლობა და ამ მიმართულებით საკვლევადიებო სამუშაოების გაგრძელების პერსპექტივა.

STUDIES OF A POSSIBLE BACTERIAL LEACHING OF COPPER PYRITE IN THE DEPOSIT KVEMO-BOLNISSI

Summary

The studies of a possible bacterial leaching of poor copper ores were carried out first in Georgia in the deposits Kvemo-Bolnissi and Madneuli.

It has been shown by the studies of the microflora of the above-mentioned deposits that most widely spread thion microorganisms are *Th. ferrooxidans* and *Th. thiooxidans*.

The studies of a possible bacterial leaching of copper from the ore (Cu-0.67%, Fe-6.1%, S-4%) were made in a laboratory aer-lift perculator with the use of *Th. ferrooxidans* cultured in the medium.

Using the above-mentioned microorganisms ~ 22% of copper were extracted from the ore during 98 days, while in sterile experiments that index was 2.6%.

Three day keeping of the ore without the leaching bacterial solution allows to increase the index of copper extraction to 40%.

Technological tests have confirmed that it is possible to carry out leaching of copper pyrite from the Kvemo-Bolnissi deposit and the expediency of the continuation of the work in this direction.

შიგნებები — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Иванов В. И., Степанов Б. А. Применение микробиологических методов в обогащении и гидрометаллургии, ЦИИЦМ, М., 1960.
2. Каравайко Г. И. Сб. Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд, М., 1968.
3. Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзик Т. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд, изд. «Наука», М., 1972.
4. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений, изд. АН СССР, 1955.

УДК 66.097.3 (088.8)

Л. Д. ЭРАДЗЕ, Л. И. ГВАСАЛИЯ, И. Г. ЗЕДГИНИДЗЕ,
Я. Г. БУЧУКУРИ

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА МЕДНО-ХРОМО-МАРГАНЦЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В последние годы в промышленности для конверсии окиси углерода все более широко применяются низкотемпературные катализаторы, работающие при температурах 180—250°C [1—3]. Использование этих катализаторов исключает дорогостоящую очистку синтез-газа от окиси углерода.

Нами разработан низкотемпературный медно-хромо-марганцевый катализатор [4] для конверсии окиси углерода и изучены условия его работы.

Испытания низкотемпературного медно-хромо-марганцевого катализатора конверсии окиси углерода с водяным паром проводились на проточной установке [4].

Активность катализатора оценивалась остаточным содержанием окиси углерода в конвертированном газе и степенью превращения окиси углерода в двуокись углерода.

Насыщение газовой смеси водяным паром осуществлялось в сатураторе. Соотношение пар:газ рассчитывалось по формуле:

$$\Pi = \frac{P_0 \cdot X}{P_{\text{общ}} - P_0 X}, \quad (1)$$

где P_0 — упругость водяного пара над жидкостью, мм рт. ст.,

$P_{\text{общ}}$ — общее сопротивление системы, мм рт. ст.,

X — коэффициент насыщения газа водяным паром (определялся экспериментально для каждой температуры, при одинаковом сопротивлении системы).

В зависимости от температуры воды в сатураторе менялось соотношение пар:газ.

Анализ газа после реактора осуществлялся с помощью хроматографа с катарометрическим датчиком марки «Griffin». Контрольные анализы газа проводились с помощью аппарата ВТИ-2.

Была исследована активность медно-хромо-марганцевого катализатора как функция температуры (T), объемной скорости газового потока (V) и соотношения пар:газ в паро-газовой смеси (n).

Для изучения активности было применено математическое планирование эксперимента. На первом этапе для линейного описания степени конверсии окиси углерода был использован полный факторный

Таблица 1

Условия планирования эксперимента				
Факторы	-1	0	+1	Интервал варьирования, p _i
T	170	180	190	10
V	300	450	600	150
p	0,20	0,45	0,70	0,25

За исходную точку исследования была принята точка с координатами: T₀=180°C, V₀=450 ч⁻¹, p₀=0,45.

Для составления матрицы планирования был осуществлен переход от натуральных переменных T, V и p к безразмерным кодированным X₁, X₂ и X₃ согласно условиям кодирования.

$$X_1 = \frac{T-180}{10}, \quad X_2 = \frac{V-450}{150}, \quad X_3 = \frac{p-0,45}{0,25} \quad (2)$$

План эксперимента в кодированных переменных приведен в таблице 2. Опыты рандомизировались во времени. Результаты опытов приведены в столбце y° таблицы 2.

Таблица 2

План эксперимента в кодированных переменных				
Опыт	X ₁	X ₂	X ₃	y°, %
1	-1	-1	-1	45,4
2	-1	-1	+1	59,4
3	-1	+1	-1	46,3
4	-1	+1	+1	62,8
5	+1	-1	-1	60,1
6	+1	-1	+1	79,9
7	+1	+1	-1	62,8
8	+1	+1	+1	83,2

По данным полного факторного эксперимента типа 2³, были оценены коэффициенты линейного регрессионного уравнения в кодированных переменных:

$$y = 62,49 + 9,01 X_1 + 1,29 X_2 + 8,84 X_3 \quad (3)$$

Проверка полученного уравнения регрессии на адекватность осуществлялась по F-критерию. Оценка дисперсии опыта S²{y}, вычисленная по данным четырехкратного повторения опытов в центре плана, равнялась 0,42. Так как вычисленное значение F_p=8,2 меньше критического F_{0,05}(4,3)=9,12, то уравнение было признано адекватным [5]. Все коэффициенты этого уравнения значимы, так как по абсолютной величине превышают величину доверительного интервала Δv=0,73.

Из уравнения (3) следует, что с увеличением уровней всех трех факторов степень превращения будет увеличиваться.

Для увеличения степени конверсии СО и наибольшей точностью реализует, по данным уравнения (3), крутое восхождение. Расчет на-



правления крутого восхождения производится согласно известной методике (6) и приведен в верхней части таблицы 3.

Экспериментальная проверка четырех точек линии крутого восхождения показала, что наилучший результат достигается в третьей точке при $T=240^{\circ}\text{C}$, $V=570 \text{ ч}^{-1}$ и $n=1,65$ и равен 93,2.

Таблица 3
Реализация крутого восхождения

	T	V	n	у. %
Исходные уровни факторов	180	450	0,45	67,45
Коэффициенты регрессии, b_i	+9,01	+1,29	+8,84	
Интервалы варьирования, p_i	10	150	0,25	
$b_i \times p_i$	+90,1	+193,5	+2,21	
Шаг, соответствующий изменению n на 0,4 единицы	+20	+35	+0,4	
Округление	+20	+44	+0,4	
Шаги: 1	200	490	0,85	86,77
2	220	530	1,25	92,96
3	240	570	1,65	93,20
4	260	610	2,05	93,10

Полученная наилучшая точка была принята за центр нового плана, условия для кодирования которого приведены в таблице 4, а сам план — в таблице 5.

Таблица 4
Условия планирования для переопределения направления крутого восхождения

Факторы	-1	0	+1	Интервал варьирования, P_i
T	230	240	250	10
V	540	570	600	30
n	1,5	1,65	1,8	0,25

Таблица 5
План второй серии опытов и результаты опытов

Опыт	X_1	X_2	X_3	у. %
1	-1	-1	-1	95,6
2	-1	-1	+1	95,9
3	-1	+1	-1	96,0
4	-1	+1	+1	96,8
5	+1	-1	-1	92,0
6	+1	-1	+1	92,5
7	+1	+1	-1	92,6
8	+1	+1	+1	92,8

По данным этого плана была определена зависимость степени превращения от температуры, объемной скорости и соотношения пар:газ в окрестности третьей точки линии крутого восхождения:

$$y = 94,28 - 1,80X_1 + 0,28X_2 + 0,22X_3 \quad (4)$$

Это уравнение адекватно описывает экспериментальные данные, однако коэффициенты $b_2=0,28$ и $b_3=0,22$ незначимы, по величине доверительного интервала. Это вовсе не означает, что объемная скорость и соотношение пар:газ не влияют вообще. Просто в интервале изменения (540—600) $ч^{-1}$ и 1,5—1,8 для p это влияние не заметно.

Поэтому уравнение регрессии может быть записано следующим образом:

$$y = 94,28 - 1,80 X_1 \quad (5)$$

По всей видимости, исходная точка для переопределения направления кругового восхождения находится в почти стационарной области, для описания которой был реализован равномер-работатабельный центральный композиционный план второго порядка: к реализованному на предыдущем этапе полному факторному эксперименту добавлены звездные точки в центре плана. План второго порядка и результаты опытов приведены в таблице 6.

Таблица 6

План второго порядка и результаты опытов

Опыт	X_1	X_2	X_3	$y, \%$
1	-1	-1	-1	95,6
2	-1	-1	+1	95,9
3	-1	+1	-1	96,0
4	-1	+1	+1	96,8
5	+1	-1	-1	92,0
6	+1	-1	+1	92,5
7	+1	+1	-1	92,6
8	+1	+1	+1	92,8
9	+1,682	0	0	92,6
10	-1,682	0	0	93,5
11	0	+1,682	0	93,2
12	0	-1,682	0	93,3
13	0	0	+1,682	93,3
14	0	0	-1,682	93,2
15	0	0	0	93,2
16	0	0	0	94,0
17	0	0	0	92,4
18	0	0	0	93,5

По данным этого плана, согласно известным формулам (6), были рассчитаны коэффициенты регрессионного уравнения второй степени:

$$y = 93,23 - 1,16 X_1 + 0,17 X_2 + 0,14 X_3 - 0,05 X_1 X_2 - 0,05 X_1 X_3 + 0,025 X_2 X_3 + 0,18 X_1^2 - 0,25 X_2^2 + 0,25 X_3^2 \quad (6)$$

В полученном уравнении незначимыми оказались все коэффициенты регрессии кроме $a_1 = -1,16$, поэтому оно может быть записано в следующем виде:

$$y = 93,23 - 1,16 X_1 \quad (7)$$

Так как полученная ранее модель (5) более правильно описывала экспериментальные данные в области точки 3, то в качестве модели была принята формула:

$$y = 94,28 - 1,80 X_1$$



Поверхностями отклика в данном случае являются плоскости, перпендикулярные оси X_1 .

Для оптимизации степени превращения было реализовано однократное факторное крутое восхождение, результаты которого сведены в таблице 7.

Таблица 7

Оптимизация степени превращения окиси углерода

Опыт	T	V	n	у. %
1	240	570	1,65	93,3
2	236	570	1,65	95,4
3	233	570	1,65	96,82
4	230	570	1,65	96,78
5	227	570	1,65	96,75

Таким образом, была исследована активность низкотемпературного медно-хром-марганцевого катализатора по отношению к реакции конверсии окиси углерода с водяными парами, как функция температуры реакционной зоны (T), объемной скорости (V) и соотношения пар:газ в парогазовой смеси (n). В результате исследований была найдена оптимальная точка низкотемпературной конверсии окиси углерода с координатами: T=233°C, V=570 ч⁻¹ и n=1,65.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 4.XII.1975

ლ. მრამბ, ლ. გვასალია, ი. ზიგინიძე, ი. ბუჩუკაძე

ნახშირქანვის დაბალტემპერატურული კონვერსიის ოპტიმიზაციის სპილენძ-ქრომ-მანგანუმთან კატალიზატორზე

რეზიუმე

შესწავლილია დაბალტემპერატურული სპილენძ-ქრომ-მანგანუმის კატალიზატორის აქტივობა, როგორც სარეაქციო ზონის ტემპერატურის, ვშრალი აირის ნაკადის მოცულობითი სიჩქარისა და აირ-ორთქლის ნარევეში ორთქლ: აირის თანაფარდობის ფუნქცია.

პირველ საფეხურზე ნახშირქანვის კონვერსიის ხარისხის წრფივი ასახვისათვის გამოყენებულია 2³ ტიპის სრული ფაქტორული ექსპერიმენტი. საწყისი წერტილი და ვარიაციების ინტერვალი განსაზღვრულია წინასწარ ჩატარებული ცდების საფუძველზე. მიღებული წრფივი რეგრესიის განტოლებიდან გამომდინარე სპილენძ-ქრომის დონეთა ზრდით იზრდება გარდაქმნის ხარისხი.

ნახშირქანვის კონვერსიის ხარისხის ასამაღლებლად დაგეგმილია ცდების სერია ამოახილის ზედაპირზე უსწრაფესი ასვლის მიმართულების განსაზღვრისათვის. ამ გეგმის მიხედვით მოცულობითი სიჩქარის ცვლილება 600 სთ⁻¹-მდე და ორთქლ:აირის თანაფარდობის ცვლილება 1,5 ზევით ნახშირქანვის გარდაქმნის ხარისხზე უმნიშვნელოდ მოქმედებს. მათემატიკური დამუშავების შედეგად დადგენილია, რომ უსწრაფესი ასვლის მიმართულების მსაზღვრელი საწყისი წერტილი თითქმის სტაციონარულ არეშია.



თითქმის სტაციონარული არის ასახვისათვის რეალიზებულია კონვერსიის უნიფორმ-როტატაბელური კომპოზიციური ვეგმა, რომლის მონაცემებს მიხედვით მიღებულია მოდელი $Y = 94,28 - 1,80X_1$. ამოძახილის შედაპირები ამ შემთხვევაში წარმოადგენენ X_1 ღერძის პერპენდიკულარულ სიბრტყეებს. გარდაქმნის ხარისხის ოპტიმიზაციისათვის რეალიზებულია ერთფაქტორიანი უსწრაფესი ასვლა.

ჩატარებული კვლევის საფუძველზე დადგენილია სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე ნახშირყანვის კონვერსიის ოპტიმალური წერტილი შემდეგი კოორდინატებით: სარეაქციო ზონის ტემპერატურა $T = 233^{\circ}$, მშრალი აირის მოცულობითი სიჩქარე $V = 570$ სთ⁻¹, თანაფარდობა ორთქლ:აირისა $n = 1,65$.

L. D. ERADZE, L. I. GVASALIA, I. G. ZEDGINIDZE, Ya. G. BUCHUKURI

OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF LOW TEMPERATURE CONVERSION OF CARBON MONOXIDE ON COPPER-CHROMIUM-MANGANESE CATALYST

Summary

The activity of the copper-chromium-manganese catalyst was studied as a function of temperature (T), of the volume speed of the gas flow (V) and of the ratio vapour: gas in the vapour-gas mixture (n).

At the first stage the full factor experiment of the type 2³ was used for the linear description of the degree of CO conversion. The initial point and the range of variation were determined on the basis of the preliminary experiments. It follows from the equation of regression that with an increase of the levels of all the three factors the degree of conversion increases.

To increase the degree of CO conversion a series of experiments was planned for redetermination the direction of steep ascension. According to this plan data the change of the volume speed to 600 h⁻¹ and of the ratio vapour: gas in the vapour-gas mixture above 1.5 slightly influence the degree of CO conversion. It was established on the basis of the mathematical development that the initial point for the redistribution of the direction of the deep ascension is in the almost stationary region. To describe the almost stationary region the uniform-rotatable central composition plan of the second order was realized, the data of which were used to obtain the model: $Y = 94.28 - 1.80X_1$.

The response surfaces in a given case are the planes normal to the axis X_1 .

To optimize the extent of the conversion single factor steep ascension was realized. As a result of studies the optimum point of low temperature conversion of carbon monoxide, with the coordinates: $T = 233^{\circ}$.C. $V = 570$ h⁻¹ and $n = 1.65$, was found.

1. Костров В. В., Кириллов И. П., Смирнов В. А. Вопросы кинетики и катализа, 1, 99 (1973).
2. Будкина О. Г., Кузнецов Б. Ф., Семенова Т. А., Маркина М. И. Кинетика и катализ, 12, 2, 528 (1971).
3. Патент ФРГ № 1542180, от 05.01. (1972).
4. Гвасалия Л. И., Эрадзе Л. Д. Известия АН ГССР, серия химическая, 1, 3, 272 (1975).
5. ზედგინიძე ი. ტექნოლოგიური პროცესების ოპტიმიზაცია. „მეცნიერება“, თბილისი, (1969).
6. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экспериментальных экспериментов., М., «Наука» (1965).



УДК 665.613

А. В. ДИДИДЗЕ, Н. Г. БЕКАУРИ, Т. С. ШАКАРАШВИЛИ, Ал. А. ПЕТРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ВО ФРАКЦИИ НК-200° НЕФТЕЙ ГРУЗИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НОРИО, МИРЗААНИ И САРТИЧАЛА

Исследование особенностей строения нефтяных углеводородов является наиболее важным этапом решения общей проблемы происхождения нефти и газа. Для того, чтобы правильно оценить геохимические пути образования нефтяных углеводородов в природе, следует уяснить, что представляет собой нефть и углеводородный газ, каков их качественный состав и каковы соотношения содержащихся в них углеводородных компонентов.

Нами исследовалась бензиновая фракция (с пределами выкипания НК-200°С) нефтей грузинских месторождений Норйо, Мирзаани, Сартичала, которые территориально расположены недалеко друг от друга.

В работе показаны соотношения углеводородов в указанной фракции, найдены содержание и соотношения н. (нормальных) и изоалканов.

Методика определения компонентного состава бензинов в широкой фракции (НК—200°С) была разработана в лаборатории геохимии нефти ИГ и РГИ при МНП и АН СССР под руководством Ал. А. Петрова в 1971 году.

От образца каждой нефти отгоняли фракцию НК-200°С, включающую насыщенные углеводороды C_5 — C_{11} . После деароматизации (с использованием силикагеля марки АСМ) анализ насыщенных углеводородов проводили на хроматографе с линейным программированием температуры — «Цвет-2». Оптимальными условиями анализа были: неподвижная фаза — сквалан, длина колонки 100 м, диаметр капилляра (медь) — 0,5 мм, начальная температура анализа 50°С, давление на входе 0,5 ати; газ-носитель — водород; скорость подъема температуры 1°/мин. Температура колонки в момент выхода последнего углеводорода (н. ундекана) 150°. Весь анализ занимает время, равное 10 минутам. Соответственно н. декан элюировался при 130° ($\pm 2^\circ$), а н. нонан при 110° ($\pm 2^\circ$). Хроматограмма сартичальской нефти типична для большинства парафинистых нефтей, например «Сургут» (Западная Сибирь), Ромашкинская, Грозненская. Расшифровка бензинов нафтеновых нефтей, к которым можно отнести норийскую и мирзаанскую нефти, особенно сложна (схожая хроматограмма с нефтью Анастасиевско-Троицкого месторождения, Краснодарский край) [1]. Они содержат те же углеводороды, что и бензины парафинистых нефтей, однако, в совершенно различных соотношениях.

На таблицах 1—3 показано распределение алканов во фракции НК-200°С норийской, мирзаанской и сартичальской нефтей. Из таблиц, так же как и из хроматограмм, ясно видны различия соотношений н. алканов и изоалканов бензиновых фракций исследуемых нефтей.



Углеводороды в бензинах распределены не одинаково, а основная масса бензиновой фракции состоит из сравнительно малого числа изомеров, среди которых преобладают термодинамически устойчивые изомеры. Среди алканов основную долю составляют нормальные и монозамещенные углеводороды. Увеличение числа и длины заместителей снижает концентрацию н. углеводородов. С увеличением молекулярного веса углеводорода растет содержание дизамещенных изомеров и понижается доля н. алканов. Эта закономерность была обнаружена в России, Майэром, Стрейфом [2]. По их данным, для углеводородов с одинаковым числом атомов углерода в молекуле при переходе от C_6 к C_8 относительное содержание н. парафинов снижается. Например, парафинистая сартичальская нефть подчиняется этой закономерности. Относительное распределение в ней н. парафинов при переходе от C_6 к C_8 снижается и соответственно составляет 45,1; 44,3 и 26,36%, тогда как в нафтеновых нефтях Норю и Мирзаани эта закономерность отсутствует.

Высокая концентрация 2,6-диметилгептана (ДМГп) (для Норю — 10,91; Мирзаани — 6,2; Сартичала — 6,3) указывает на присутствие изопреноидных структур в нефтематиринском веществе. Эти изопреноидные структуры были обнаружены и в исследуемых нами нефтях.

Установлено, что из циклопентановых углеводородов в наибольшем количестве находится метилциклопентан (МЦП) [3]. Это ясно видно и из наших таблиц, МЦП Норю — 98,52; МЦП Мирзаани — 43,53; МЦП Сартичала — 24,34%. На основании проведенных исследований нефтей Татарской АССР [4, 5] были получены некоторые закономерности распределения углеводородов в бензинах в зависимости от возраста и залегания нефти. Более древние нефти характеризуются наибольшим содержанием н. парафинов, молодые — изопарафинов. Исследуемые нами нефти не подчиняются этим закономерностям. Так, например, выход н. C_6 , для более древних нефтей Норю и Мирзаани соответственно равен 0,28 и 25,45%, тогда как для сравнительно молодого месторождения Сартичала (скв 7) — 45,1. Приблизительно такие же соотношения между другими нормальными алканами указанных нефтей. Преобладание изоалканов в бензиновых фракциях нефтей Норю и Мирзаани закономерно, так как эти нефти нафтенового характера.

При исследовании индивидуального состава прямогонных бензиновых фракций 12-ти советских нефтей различного геологического возраста и обработке данных литературы о 18-ти американских нефтях, Э. К. Брянская [6] предложила классификацию нефтей, в основе которой лежит распределение углеводородов по группам изомеров. По этому распределению все нефти можно разбить на три группы:

1. Нефти с преобладанием н. парафинов (Сартичала).
2. Нефти с преобладанием монозамещенных изомеров.
3. Нефти, содержащие как моно-, так и дизамещенные изомеры (Норю, Мирзаани).

Интересно, что нефти соседних месторождений (Норю, Мирзаани, Сартичала), казалось бы связанные общностью происхождения, относятся к разным группам. Одним из объяснений этого различия может быть большая каталитическая активность вмещающих пород одного месторождения по сравнению с другим.

Таким образом, можно сделать выводы, что методом линейного программирования температуры были определены индивидуальные углеводороды во фракции НК-200°C нефтей грузинских месторождений



Распределение алканов во фракции НК-200°C нефтяной нефти*

C ₄		C ₅		C ₆				C ₇	
Углеводороды	Выход в % на C ₄	Углеводороды	Выход в % на C ₅	Углеводороды	Выход в % на C ₆	Углеводороды	Выход в % на C ₆	Углеводороды	Выход в % на C ₇
n-C ₄	0,28	n-C ₅	2,27	n-C ₆	2,05	3-MGn	10,76	n-C ₇	0,52
2-МП	0,88	2-2-ДМП	5,05	2,2-ДМГ	0,55	1,2,4-ТМЦП-н.п.	0,25	1,2,3,4-ТМЦП-	0,34
3-МП	0,32	2,4-ДМП	16,21	1,2-ДМЦП-шк	0,55	1,2,4-ТМЦП-н.п.	1,55	транс. транс. т.	
МЦП	98,52	2,2,3-ТМБ	1,84	1,1,3-ТМЦП	0,96	тр.+2,2,5-ТМГ	2,1	1,2-ДМЦГ-тр.	9,61
		3,3-ДМП	0,4	МЦГ+2,5-ДМГ	16,16	1,2,3-ТМЦП-н.т.	23,19	1,3-ДМЦГ-тр.+	5,31
		ЦГ	3,44	2,4-ДМГ	4,52	1,3-ДМЦГ-шк+	5,03	1,4-ДМЦГ-шк	
		2-МГ	5,35	ЭЦП	0,5	1,4-ДМЦГ-тр.	1,7	2,3,5-ТМГn	0,17
		2,3-ДМП	22,64	1,2,4-ТМЦП-	8,36	1,1-ДМГn+1-М-		2,2-ДМГn+	1,81
		3-МГ	8,41	транс. шк		-3-ЭЦП-шк		1,1,2,4-ТМЦП-	
		1,3-ДМЦП	2,11	1,2,3-ТМЦП-	5,22	1-М-3-ЭЦП-тр.	0,48	-транс. шк	
		3-ЭП	1,53	-транс. транс		+1-М-2-ЭЦП-тр.		2,4-ДМГn	3,35
		1,3-ДМЦП-тр.	30,68	2-МГ	2,81	1-М-1-ЭЦП		2-М-4-ЭГ	0,18
				4-МГn+	7,03			2,5-ДМГn	10,91
								1,1-ДМ-3-ЭЦП	0,58
								2,5-ДМГn	5,95
								1,2-ДМЦГ-шк	0,4
								ЭЦГ	8,44
	100		100				100		

Углеводороды	C ₉		C ₁₀				C ₁₁		
	Выход в % на C ₉	Углеводороды	Выход в % на C ₉	Углеводороды	Выход в % на C ₁₀	Углеводороды	Выход в % на C ₁₀	Углеводороды	Выход в % на C ₁₁
1.1.3—ТМЦГ+1.4— —ДМ—2—ЭЦП—транс	10,79	1.2—ДМ—3—ЭЦП— —транс. шк	0,78	n—C ₁₀	1,31	1—М—3—Изон.ЦГ	4,83	n—C ₁₁	6,54
транс+1.3—ДМ— —1—ЭЦП		1.3—ДМ—3—ЭЦП— —шк. транс	1,47	1—М—2—ЭЦГ—тр.	6,53	—шк		2.6—ДМ—Нонан	10,66
1.1.4—ТМЦГ+	2,34	1—М—2—Пр.ЦП—тр.	1,99	2.4—ДМО	6,54			3.7—ДМ—Н+ ам.ЦП+БЦГ	27,5
1.3.5—ТМЦГ—ц.п.		1.2.3—ТМЦГ—тр.тр.	0,55	2.5—ДМО+	10,86			5—М—Декан	30,35
+1.3—ДМ—2—ЭЦП— —транс. транс		+1—М—3—Пр.ЦП—шк		1.1.3.4—ТМГ— —транс				4—М—Декан	3,05
2.3—ДМГн	1,29	1—М—3—Пр.ЦП—транс	2,56	2.6—ДМО	18,12			2—М—Декан	9,27
4—ЭГн	4,4	1.2—ДЭЦП—транс+	3,1	Прон. ЦГ	17,36			3—М—Декан	12,63
4—МО	1,11	+1.1.3.5—ТМЦГ—шк		2—М—3—ЭГн	10,60				
2—МО	1,81	1—М—3—ЭЦГ—шк	5,45	1.1—ДМ—3—ЭЦГ	2,68				
1.2.4—ТМЦГ—тр.п.	10,34			6—М—Нонан	4,28				
3—МО	4,45			4—М—Нонан	4,01				
				2—М—Нонан	3,23				
				3—М—Нонан	3,69				
				1—М—2—БЦП—тр.	6,5				
			100				100		100

* МП—метилпентан, МЦП—метилциклопентан, ДМП—диметилпентан, ДМЦП—диметилциклопентан, ЭП—этиленпентан, ЭЦП—этилциклопентан, ТМЦП—триметилциклопентан, ЦГ—циклогексан, МГ—метилгексан, МЦГ—метилциклогексан, ДМГ—диметилгексан, ДМЦГ—диметилциклогексан, ТМЦГ—триметилциклогексан, ТМГ—тетраметилгексан, Изон. ЦГ—изопропанциклогексан, МГн—метилгектан, ДМГн—диметилгектан, ЭГн—этилгектан, МО—метилоктан, ДМО—димилоктан, ТМБ—триметилбутан, БЦП—бутилциклопентан, М—метил—метилпентан, ДМ—метил—диметилпентан, ДМ-н+ам.ЦП+БЦГ—диметилпентан+амилциклопентан+бутилциклогексан, М-декан—метилдекан.



Распределение алканов по фракции НК-200°C марганцевой нефти

C ₄		C ₅		C ₆					
Углеводороды	Выход в % на C ₄	Углеводороды	Выход в % на C ₅	Углеводороды	Выход в % на C ₆	Углеводороды	Выход в % на C ₆	Углеводороды	Выход в % на C ₆
n-C ₄	25,45	n-C ₅	31,77	n-C ₆	21,47				
2-МП	16,25	2,2-ДМП	0,25	1,2-ДМЦП-	0,54	2,3,3-ТМП+	0,16	2,6-ДМЦГ	14,59
3-МП	14,77	3,3-ДМП	0,3	-мас		2-М-3-ЭП		1,1-ДМЦГ+	1,8
МЦП	43,53	ЦГ	17,68	1,1,3-ТМЦП	2,36	2-МГ	12,06	+1-М-3-ЭЦП-мас	
		2-МГ	11,17	МЦГ+2,5-ДМГ	26,65	4-МГн+1,1,2-	12,62	1-М-1-ЭЦП	0,33
		2,3-ДМП	3,28	2,4-ДМГ	0,42	-ТМЦП			
		1,1-ДМЦП	13,5	ЭЦП	0,57	3-МГн	8,0		
		3-ЭП	6,04	2,2,3-ТМП	0,07	1,2,4-ТМЦП-	0,09		
		1,3-ДМЦП-тр.	4,34	1,2,4-ТМЦП-	0,85	-мас, мас			
		1,2-ДМЦП-тр.	11,67	-транс, мас		1,2,4-ТМЦП-	0,55		
				3,3-ДМГ	2,95	-мас, транс+			
				1,2,3,-ТМЦП-	0,32	+2,2,5-ТМГ			
				-транс, транс		1,2,3-ТМЦП-	0,94		
				2,3-ДМГ	0,60	-мас, транс			
			100						100

C ₉							C ₁₀		
Углеводороды	Выход в % на C ₉	Углеводороды	Выход в % на C ₉	Углеводороды	Выход в % на C ₉	Углеводороды	Выход в % на C ₉	Углеводороды	Выход в % на C ₁₀
n-C ₉	26,5							n-C ₁₀	24,9
1,2,3,4-ТМЦП- -транс. транс.	0,4	1,1-ДМ-3-ЭЦП	0,14	1,2-ДМ-3-ЭЦП- -транс. транс	0,48	1-М-3-Пр.ЦП- -транс	0,75	1-М-2-ЭЦГ- -транс	3,77
транс		2,5-ДМГн	1,49	2,3-ДМГн	7,98	1,2,3-ТМЦГ- -транс. транс+	1,89	2,4-ДМО	5,68
1,2-ДМЦГ-транс	6,35	3,5-ДМГн+Пр.ЦП	0,75	4-ЭГн	0,19	1-М-Пр.ЦП-цис		2,5-ДМО	2,76
1,3-ДМЦГ-транс+	2,67	1,2-ДМЦГ-цис	0,07	4-МО	1,75	1-М-3-Пр.ЦП- -транс	0,19	2,6-ДМО	12,05
+1,4-ДМЦГ-цис		ЭЦГ	10,65	2-МО	3,83	1,1,2-ТМЦГ		Пр. ЦГ	12,21
2,3,5-ТМГ	0,06	1,1,3-ТМЦГ+	7,79	1,2,4-ТМЦГ- -транс. транс. цис	5,24	1,2-ДМЦП-транс	1,4	2-М-3-ЭГн	6,83
2,2-ДМГн+1,1,2,4- -ТМЦП-транс. цис	0,82	1,4-ДМ-2-ЭЦП- -транс. транс+		3-МО	6,76	+1,1,3,5-ТМЦГ- -цис	4,55	4-М-Нонан	5,57
2,4-ДМГн	1,68	1,3-ДМ-1-ЭЦП		1,2-ДМ-3-ЭЦП- -транс. цис	0,08	1-М-3-ЭЦГ-цис		2-М-Нонан	7,49
2,6-ДМГн	6,2	1,1,4-ТМЦГ+	0,07	1,2-ДМ-3-ЭЦП- -цис. транс				3-М-Нонан	4,58
		1,3,5-ТМЦГ-цис.						1,4-ДМ-2-ЭЦП	4,92
		цис+1,3-ДМ-2ЭЦП						-транс. цис	
		1. -транс. транс						1-М-2-БЦП-тр.	3,12
								1-М-3-НзПЦГ-ц.	3,36
								1-М-4-НзПЦГ-т.	0,49
							100		100

Таблица 3

Распределение алканов по фракции НК—200°C саргальской нефти

C ₄		C ₅		C ₆		C ₇		C ₈	
Углеводород	Выход в % на C ₄	Углеводороды	Выход в % на C ₅	Углеводород	Выход в % на C ₆	Углеводород	Выход в % на C ₇	Углеводороды	Выход в % на C ₈
n-C ₄	100	n-C ₅	48,9	n-C ₆	45,1	n-C ₇	44,3	n-C ₈	26,36
		изо-C ₅	51,1	2-МП	1,98	2,2-ДМП	0,65	2,2-ДМГ	0,31
				3-МП	28,58	3,3-ДМП	0,94	1,2-ДМЦП-инс	0,32
				МПШ	24,34	ЦГ	11,5	1,1,3-ТМЦП	1,85
						2-МГ	16,0	МЦГ+2,5-ДМГ	30,15
						2,3-ДМП	2,5	2,4-ДМГ	1,01
						3-МГ	15,7	ЭЦП	0,9
						2,3-ДМЦП-транс	8,41	1,2,4-ТМЦП	2,0
								3,3-ДМГ	0,2
								1,2,3-ТМЦП	2,6
								2,3,4-ТМП	0,2
	100		100		100		100		100



Институт
нефтехимии
и технологии
РАН

C ₉		C ₉				C ₁₀		C ₁₁	
Углеводороды	Выход в % на C ₉	Углеводороды	Выход в % на C ₉	Углеводороды	Выход в % на C ₉	Углеводороды	Выход в % на C ₁₀	Углеводороды	Выход в % на C ₁₁
		n-C ₉	39,3			n-C ₁₀	45,1	n-C ₁₁	45,8
2,3,3-ТМП+	1,0	1,2-ДМЦГ-транс	6,0	4-ЭГн	0,4	1-М-2-ЭЦГ-тр.	0,8	2,6-ДМ-Нонан	40,16
+2-М-3-ЭП		2,2-ДМГн+1,1,2,4	3,3	1,2,4-ТМЦГ-	1,4	2,4-ДМО	2,4	5-М-Декал	14,04
2-МГ	12,0	-ТМЦП-транс, цис		-транс, цис		2,5-ДМО+1,1,3,4	6,0		
4-М-Гн+1,1,2-	1,02	2,4-ДМГн	0,9	3-МО	1,8	-ТМЦГ-транс			
-ТМЦП		2-М-4-ЭГ	1,7	1,2-ДМ-3-ЭЦП	2,1	Изопр.ЦГ	5,5		
3-МГн	8,5	2,6-ДМГн	6,3	-транс, цис		2,6-ДМНО	13,8		
2,6-ДМЦГ	11,6	1,1-ДМ-3-ЭЦП	0,3	1-М-2-Пр.ЦП-	8,1	2-М-3-ЭГн	11,0		
		2,5-ДМГн	1,5	-транс		1,1-ДМ-3-ЭЦГ	1,9		
		ЭЦГ	11,0	1,2-ДМ-3-ЭЦП	1,6	1,4-ДМ-2-ЭЦГ-	3,4		
		2,3-ДМГн	6,6	-цис, транс		-транс, цис			
				1,1,2-ТМЦГ	4,7	1-М-3-изопрЦГ-	6,1		
						-цис			
						1-М-4-изопрЦГ-	8,0		
						-транс			
	100				100		100		



Норйо (86), Мирзаани (80), Сартичала (62), относящихся к группам, а также найдены содержания и соотношения нормальных и изоалканов.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 23.III.1976

ა. დიდიძე, ნ. ბეკაური, თ. შაკარაშვილი, ა. პეტროვი

საპარტველოს ნავთობების ნორიო, მირზაანის და სართიხალის ნაწიერი ნახშირწყალბადების ინდივიდუალური შეფენილობის განსაზღვრა ნკ—200°C ფრაქციაში

რეზიუმე

გამოკვლეულია საქართველოს ნავთობების (ნორიო, მირზაანი, სართიხალა) ბენზინური ფრაქციის ნაწიერი ნახშირწყალბადების ინდივიდუალური შედგენილობა ტემპერატურის წრფივი პროგრამირების მეთოდის გამოყენებით; ნორიოს ნავთობში ინდენტიფიცირებულია 86 ინდივიდუალური ნახშირწყალბადი, მირზაანის—80, სართიხალის—62. ნაჩვენებია ნორმალური და იზოალკანების შემცველობა და ურთიერთგანაწილება.

მიღებული შედეგების საფუძველზე გაკეთებულია დასკვნა, რომ ნორიოს, მირზაანის, სართიხალის რაიონების ნავთობსაბადოები იზომერული ნახშირწყალბადების განაწილების მიხედვით მიეკუთვნებიან განსხვავებულ ჯგუფებს: სართიხალის ნავთობებში ჭარბობს ნორმალური პარაფინები, ხოლო ნორიოსა და მირზაანისაში კი მონო- და დინანაცვლებული იზომერები.

A. V. DIDIDZE, N. G. BEKAURI, T. S. SHAKARASHVILI, A. A. PETROV

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF THE SATURATED HYDROCARBONS IN THE FRACTION SB—200°C OF THE OILS FROM THE GEORGIAN DEPOSITS NORIO, MIRZAANI, SARTICHALA

Summary

The gasoline fraction (with the limits of boiling down of SB—200°) was studied for the oils from the Georgian deposits Norio, Mirzaani and Sartichala situated not far one from the others.

The method of linear programming of temperature on a chromatograph "Tsvet-2" was used to determine the individual composition of the saturated hydrocarbons C₅—C₁₁. Individual saturated hydrocarbons of oils from Norio (86), Mirzaani (80), Sartichala (62) were found. The content and the ratio of the normal and isoalkanes were determined. The comparison of the obtained results permits to make a conclusion that the oils of the adjacent deposits (Norio, Mirzaani, Sartichala), apparently of the same common origin, belong to different isomeric groups. For instance the Sartichala oil belongs to oils with the predominance of normal paraffins, while the Norio and

Mirzaani oils belong to oils with mono- and disubstituted isomers. One of the explanations of such a difference is high catalytic activity of one deposit with respect to the others.



Ўزбекистон Республикаси — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Петров А. А., Абриютина Н. Н. Технический журнал ИГ и РГИ, М., 3 (1372).
2. Россини Р. Д., Майэр Б. Дж., Стрейф А. Дж. Углеводороды нефти, М., Гостоптехиздат, 1957.
3. Ходжаев Г. Х., Бурова Е. Г. Химия в Узбекистане, изд. «Наука», Узб. ССР, 189, 1966.
4. Робинзон Е. А. Нефти Татарской АССР, изд. АН СССР, 1960.
5. Ле Б. Химия и технология топлив и масел, 9, 21—25 (1960).
6. Брянская Э. К. Кандидатская диссертация М., Ин-т нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина, 1966.





УДК 666.974.6

В. Г. СИХАРУЛИДЗЕ, Т. Г. ГАБАДАДЗЕ, Л. В. НИКИТИНА,
З. М. ЛАРИОНОВА

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ЭМУЛЬСИИ (ПВАЭ) НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛУНИТОВОГО РАСШИРЯЮЩЕГОСЯ ЦЕМЕНТА

Среди других видов расширяющихся цементов своими свойствами выделяется расширяющийся цемент, изготовленный на основе обожженной породы алунита, гипса и портландцементного клинкера.

В литературе отсутствуют данные о влиянии некоторых органических и неорганических материалов, исследуемых нами, на свойства алунитовых расширяющихся цементов.

Известны многочисленные работы по изучению свойств обычных цементов и бетонов с добавками ПВАЭ. Покрытия с поливинилацетатными покрытиями, отличающиеся высокой гигиеничностью, применяют в больничных зданиях, спортивных сооружениях и во многих других случаях, когда к покрытию предъявляются требования повышенной химической стойкости и износостойкости [1—3].

Поливинилацетатцементы обладают большой адгезионной способностью, проявляют меньшую проницаемость и большую стойкость при насыщении неполярными жидкостями [4]. Такие композиции предлагаются для заделки дефектов в бетонных и железобетонных конструкциях [5], для защитных покрытий и других целей [6].

При этом отмечается, что свойства минерального вяжущего и полимера взаимно дополняют и усиливают друг друга, причем в структурообразовании участвуют оба компонента.

Однако большим недостатком обычного цемента и, особенно, с добавками ПВАЭ является большая усадка, что способствует трещинообразованию и уменьшению долговечности бетона.

Целью нашей работы являлось получение безусадочного и расширяющегося полимерцемента на основе алунитового расширяющегося цемента (АРЦ) в композиции с ПВАЭ и изучение некоторых его свойств (сроки схватывания, линейное расширение, прочность).

Известно, что обычные портландцементы с добавками ПВАЭ в водной среде не применяются, также не рекомендуется их применение в воздушно-влажных условиях с относительной влажностью воздуха более 60%. Что касается алунитового цемента с добавкой ПВАЭ, это положение остается в силе при твердении в водной среде, а свойства последнего при твердении в воздушно-влажных условиях с относительной влажностью воздуха 50 ± 10 и $80 \pm 10\%$ приведены в табл. 1 и 2.

В связи с этим, нами были использованы АРЦ и алунитовый напругающий цемент (АНЦ), способные расширяться на воздухе без увлажнения. Первый из них (табл. 1) на воздухе через 3 суток твердения расширялся до $1,5 = 1,37$, а второй (табл. 2) — до $10,47 = 10,85\%$, после чего до 28 суток твердения уменьшение первоначального расширения в первом случае всего $0,15 - 0,18\%$, а во втором $0,12 - 0,15\%$, что указывает на большое остаточное расширение на воздухе исследуемых цементов.

Влияние ПВАЭ на физико-механические показатели алунитового расширяющегося цемента (АРЦ)

Норм. густота теста (%)	Добавка ПВАЭ, % от веса цемента	Сроки схватывания, час—мин		Линейное расширение, (%) через суток					Прочность на сжатие, (кг/см ²) через суток			Относительная влажность воздуха, %
		начало	конец	1	3	7	14	28	1	7	28	
23	0	0—18	0—37	1,31	1,37	1,31	1,24	1,19	196	282	387	50±10
23	0	—	—	1,10	1,15	1,12	1,10	1,00	—	244	450	80±10
18,2	5	0—22	0—40	0,89	1,01	1,05	1,05	1,03	62	200	300	50±10
18,2	5	—	—	0,75	0,88	0,97	0,97	0,97	—	162	275	80±10
15,1	10	0—28	1—00	-0,04	0,10	0,19	0,18	0,17	32	118	244	50±10
15,1	10	—	—	0,03	0,18	0,33	0,39	0,39	—	94	194	80±10
13,4	15	0—35	1—08	-0,38	-0,28	-0,19	-0,19	-0,18	22	88	200	50±10
13,4	15	—	—	-0,57	-0,45	-0,33	-0,27	-0,25	—	75	150	80±10

Таблица 2

Влияние ПВАЭ на физико-механические показатели алунитового напрягающегося цемента (АНЦ)

Норм. густота теста (%)	Добавка ПВАЭ, % от веса цемента	Сроки схватывания, час—мин		Линейное расширение, (%) через суток					Прочность на сжатие (кг/см ²) через суток			Относительная влажность воздуха, %
		начало	конец	1	3	7	14	28	1	2	3	
22	0	0—36	0—50	10,47	10,85	10,78	10,74	10,70	30	112	96	50±10
22	0	—	—	10,09	10,47	10,39	10,39	10,35	50	112	112	80±10
18	5	0—35	0—48	6,97	7,98	7,95	7,93	7,57	36	75	113	50±10
18	5	—	—	6,98	7,91	7,91	7,91	7,91	36	70	106	80±10
15	10	1—12	1—25	0,93	1,58	1,74	1,73	1,69	28	112	139	50±10
15	10	—	—	2,35	3,04	3,32	3,48	3,48	28	100	134	80±10
12	15	1—30	2—15	0,40	0,74	0,89	0,93	0,90	16	105	125	50±10
12	15	—	—	0,35	0,55	1,12	1,23	1,25	16	100	121	80±10

Данные таблицы 1 показывают, что с увеличением количества добавки ПВАЭ уменьшается расширение цемента, и если исходный цемент без добавки ПВАЭ расширился до 1,15—1,37%, то после ее добавки в количестве 15% эта композиция имеет усадку, расширение сохраняется только до 10% добавки ПВАЭ. При этом следует заметить весьма важное свойство АРЦ с добавкой ПВАЭ: в отличие от смеси портландцемента и ПВАЭ, которая имеет усадку на воздухе, исследуемая смесь после достижения максимального расширения или не уменьшается в размерах или же уменьшается незначительно, всего на 0,02—0,03%, то есть, меньше, чем исходный АРЦ без добавки ПВАЭ.

Увеличение количества добавки ПВАЭ и рост относительной влажности воздуха вызывает уменьшение прочности АРЦ на всех этапах твердения.

Примечательно, что для АРЦ и АНЦ чем больше добавка ПВАЭ, тем меньше требуется воды для получения теста нормальной густоты. Это весьма существенно, так как может уменьшить пористость и увеличить плотность, газонепроницаемость и стойкость к истиранию.

Следует также обратить внимание на заметное замедление схватывания как АРЦ, так и особенно АНЦ, что также является их недостатком и может ограничить их применение в строительстве.

Данные таблицы 2 показывают, что при необходимости увеличения ПВАЭ до 15% и одновременного получения цемента, способного расширяться на воздухе, взамен исходного АРЦ с малым расширением, ПВАЭ следует добавлять к алунитовому напрягающему цементу, способному сильно расширяться.

Принимая во внимание полученные результаты, следует предположить, что напрягающий алунитовый полимерцемент можно получить при добавлении к АНЦ около 5% ПВАЭ.

В связи с тем, что ПВАЭ значительно уменьшает расширение АНЦ, прочность расширяющегося полимерцементного камня после 28 суток твердения на воздухе, в основном, больше, чем АНЦ без добавки ПВАЭ.

Электронная микрофотография (рис. 1) камня алунитового расширяющегося полимерцемента после 28 суток воздушного твердения показывает, что добавка ПВАЭ не подавляет рост кристаллов этрингита.



Рис. 1. Электронная микрофотография камня алунитового расширяющегося полимерцемента после 28 суток воздушного твердения

Проведены микроскопические наблюдения за процессом гидратации АНЦ в микспрепаратах.

Сразу после затворения наблюдается сильная коагуляция частиц и обвалкивание образовавшихся скоплений пузырьками эмульсии.

В течение первого часа гидратации наблюдается дальнейшее агрегирование частиц. Образовавшиеся скопления покрыты пузырьками эмульсии. Однако уже к 2 часам гидратации через слой эмульсионных пузырьков пробиваются и вырастают тонкие игольчатые кристаллы этрингита, а через 6 часов уже наблюдается значительное количество сферолитов из игольчатых кристаллов этрингита, локализованных, как правило, на поверхности исходных клинкерных частиц. В течение последующего периода происходит дальнейшее

усиление гидратации, увеличение количества кристаллов этtringита, субмикроструктурной гидратированной массы и уменьшение со-
держания исходных зерен клинкера, гипса и алуниита.

Таким образом, установлено, что на основе алунитового расши-
ряющегося и напрягающего цементов и ПВАЭ можно получить без-
усадочные и расширяющиеся полимерцементы, способные расши-
ряться при твердении в воздушной среде.

В. СИХАРУЛИДЗЕ, Т. ГАБАДАДЗЕ, Л. НИКИТИНА, З. М. ЛАРИОНОВА

პოლივინილაცეტატის ემულსიის დამატების გავლენა ალუნიტის
გაფართოებად ცემენტის ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე

რეზიუმე

გამოვლინდა, რომ ალუნიტულ ცემენტებში პოლივინილაცეტატის ემულ-
სიის შეტანა ამცირებს მათ გაფართოებას ჰაერზე, შედარებით უდანამატო ცე-
მენტებთან.

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ ალუნიტის გაფართოებადი და
დამძაბავი ცემენტები პოლივინილაცეტატის ემულსიის დამატებით შეიძლება
გამოყენებული იქნას სხვადასხვა ფარდობითი ტენიანობის მქონე ჰაერის პირო-
ბებში. ალუნიტის გაფართოებადი და დამძაბავი ცემენტები 5—15% პოლი-
ვინილაცეტატის ემულსიის დამატებით სველ ნახერხსა და წყალში ძლიერ
იჭირჭეება და კარგავს სიმტკიცეს.

პოლივინილაცეტატის ემულსიის დამატება 10% რაოდენობით (მშრალ
მასაზე გადანაგარიშებით) უმნიშვნელოდ ზრდის ალუნიტის დამძაბავი
ცემენტების სიმტკიცეს კუმშვაზე მხოლოდ ჰაერ-მშრალ პირობებში გამაგრე-
ბისას.

პოლივინილაცეტატის ემულსიის დამატება (მისი რაოდენობის მიუხედა-
ვად) გაფართოებად ცემენტში იწვევს სიმტკიცის შემცირებას გამაგრების ყო-
ველგვარ პირობებში.


V. G. SIKHARULIDZE, T. G. GABADADZE, L. V. NIKITINA, Z. M. LARIONOVA

INFLUENCE OF ADDITION OF POLYVINYL ACETATE EMULSION
(PVAE) ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ALUNITE
EXPANDING CEMENT (AEC)

Summary

It is found that introduction of PVAE in alunite straining (ASC) and
expanding (AEC) cements decreases the linear expansion in the air in com-
parison with the original cement without adding PVAE.

It is experimentally established that AEC and ASC with additions of
PVAE can be used under the conditions with different relative humidity of
the air. AEC and ASC with addition of 5—15% of PVAE strongly swell
and lose their strength in wet saw-dust and in water.



AEC with addition of PVAE having reached the maximum expansion either is not decreased in size or decreases slightly, less than the original AEC without adding PVAE.

PVAE adding in the amount of 10% (recalculated per dry substance) slightly increases ASC strength at compression only under the conditions of the air relative humidity of $50 \pm 10\%$.

Introduction of PVAE (independently of the amount) in AEC causes a decrease of its strength at compression under all the conditions of hardening.

ՎՈՅՈՒՆՆԵՐԻՆ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Арут В. Д., Невлев А. М., Свириденко А. В. Полимерцементные поли. Госстройиздат, 1961.
 2. Сарычева Н. П., Черкинский Ю. С. Транспортное строительство, 5 (1963).
 3. Черкинский Ю. С. Полимерцементный бетон, Госстройиздат, 1960.
 4. Соломатов В. И. Полимерцементные бетоны и пластбетоны. Изд. литературы по строительству, М., 1967.
 5. Артамонов В. С. Бетон и железобетон, 9 (1965).
 6. Иванов Ф. И., Рояк Г. С., Крылов В. В., Черномордик Е. И. Бетон и железобетон, 9 (1965).
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.357.2

Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Н. И. ЛАГИДЗЕ, А. Г. ШАКАРИШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЦИНКА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЭДМ-2

Физико-химические свойства двуокиси марганца и важнейшие характеристики ее электрохимической активности зависят от методов и условий ее получения. Наличие посторонних катионов (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Pb^{2+} и др.) в реакционной среде в большинстве случаев отрицательно влияет на формирование γ -модификации двуокиси марганца, так как именно это условие способствует стабилизации α -модификации MnO_2 [1, 2].

При получении ЭДМ-2 из остаточного раствора водородного восстановления меди (на базе маднелульских медных руд) и чхатурской низкосортной марганцевой карбонатной руды, наряду с другими примесями, раствор электролита может содержать и катионы цинка. Определенное количество ионов цинка (без применения специальной схемы очистки) может оказаться и в откорректированном растворе сульфата марганца, направляемого на электролиз. Поэтому, изучение влияния ионов цинка на процесс электролиза имеет важное значение.

Некоторые сведения о влиянии ионов цинка на процесс получения ЭДМ-2 приводятся в работе, посвященной одновременному получению металлического цинка и MnO_2 путем электролиза водных растворов сульфата цинка и марганца [3].

Таблица 1

Показатели и результаты электролиза

Состав электролита, г/л	Исходная концентрация цинка в электролите	Продолжительность электролиза, час.	Напряжение на ванне, В	Содержание в ЭДМ-2, %			Модификация	Примечание
				MnO_2	$\text{Mn}_{\text{общ}}$	Zn		
1:20 MnSO_4 и ZnSO_4	3	15	2,1—2,3	90,78	59,32	0,12	γ	Температура процесса 92—96°C. Анодная плотность тока 10мА/см ² . В процессе электролиза корректировка раствора по цинку не производилась
	10	15	2,1—2,3	89,65	58,85	0,14		
	20	15	2,1—2,3	88,57	58,47	0,18		
	40	15	2,1—2,3	87,47	58,00	0,27		
	60	15	2,1—2,3	86,07	57,32	0,30		
100	15	2,1—2,3	85,51	57,01	0,35			

Целью настоящей работы является изучение процесса получения ЭДМ-2 при наличии в электролите катионов цинка и влияния этих ионов на состав и качество продукта.

Электролиз проводился при температуре 92—96° и плотности анодного тока — 10 мА/см². Анодами служили титановые стержни, катодами — графитовые. Электролит — водный раствор сульфата марганца (120 г/л) и серной кислоты (20 г/л). Концентрация ионов цинка в электролите менялась в пределах 3—100 г/л. Контролировалось напряжение на ванне и рассчитывался выход продукта по току. Состав и модификация полученного продукта определялись на основании химического и рентгенографического анализа, электрохимическая активность — путем разряда изготовленных из него элементов (МЦ-336) на постоянное внешнее сопротивление 3.33 и 117 Ом.

При получении ЭДМ-2 содержание ионов цинка в электролите не оказывает влияния на напряжение на ванне и на формирование γ -модификации двуокиси марганца. Увеличение концентрации цинка в рабочем электролите приводит к снижению содержания двуокиси марганца и повышению количества цинка в полученном продукте (таблица 1). Увеличение продолжительности процесса электролиза сопровождается накоплением цинка в осадке (рис. 1).

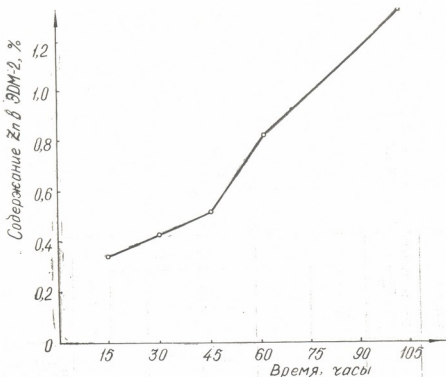
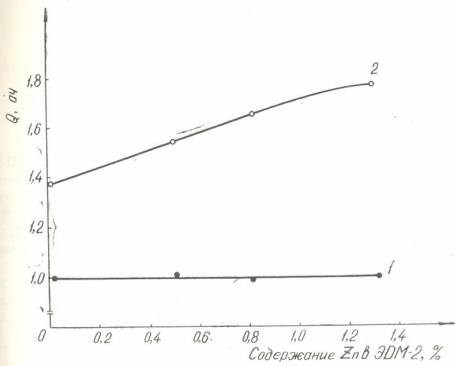


Рис. 1. Зависимость содержания цинка в ЭДМ-2 от продолжительности электролиза (электролит содержит 100 г/л цинка)

Результаты разрядных характеристик элементов, изготовленных из ЭДМ-2 с различным содержанием цинка, свидетельствуют об их высокой электрохимической активности. Средняя амперчасовая емкость этих элементов при фонарном режиме разряда аналогична емкости стандартных элементов из высокоактивной ЭДМ-2, а при анод-

ნომ რეჟიმე რაჟრად ონა უვლიჩივთაჟაჟა ს პოვუჟნიემ სოფრჟანიჟი
ციჩკა ვ დუოკისი მარგანცა (რის. 2).



რის. 2. ჯავსიშვითაჟა ემკოთისი ელემენტის ოფ სოფრჟანიჟი ციჩკა ვ EDM-2 პრი
ფონარიომ-(1) ი ანოდიომ-(2) რეჟიმე რაჟრად

ტაკიმ ობრავომ, ნალიჩე ციჩკა ვ რავსოფრე ელექტროლიტა დია პოლუ-
ჩენია EDM-2 ნე ოკავიჟავთ ოფრიცატელიჟი ვლიჟია ნა პროცეს ელექტრო-
ლიზა. აქტივოთხ დუოკისი მარგანცა, პოლუჩენიჟი ვ ეტიჟ უსოვიაჟი,
ნე უსტუპათ აქტივოთხი სტანდარტიჟი EDM-2, ა ვ ოფრედელენიჟი უსო-
ვიაჟი დავე პრეჟვაჟთ ეე ჯნაჩენიე.

ინსტიტუტ ნეორგანიჩესკოი ხიმიჟი
ი ელექტროხიმიჟი ან სსსრ

პოსტუპილო 29.XII.1975

ლ. ჯაფარიჟიჟი, ნ. ლალიჟი, ა. შაჟაროვსკიჟი

თუთიის იონების გავლენა მანგანუმის ელექტროლიზში
ორმანების მიღების პროცესში

რეზიუმე

დადგენილია, რომ მანგანუმის ელექტროლიზური ორმანების მისაღები ელექტროლიზის ხსნარებში თუთიის იონების თანყოფნა განაპირობებს მათ გადასვლას მანგანუმის ორმანებში. თუთიის კონცენტრაციისა და ელექტროლიზის ხანგრძლივობის გაზრდასთან ერთად თუთიის რაოდენობა ანოდურ პროდუქტში შესაბამისად მატულობს, ხოლო MnO₂-ის შემცველობა რამდენადმე მცირ-

დება. მიუხედავად ამისა, ამ პროდუქტის ელექტროქიმიური აქტივობის
მოუვარდება სტანდარტული ელექტროლიზური მანგანუმის ორქანის
ბას, ხოლო განსაკუთრებულ პირობებში აღემატება მას.

L. N. JAPARIDZE, N. I. LAGIDZE, A. G. SHAKARISHVILI

INFLUENCE OF ZINC IONS ON THE PROCESS OF EMD-2 PRODUCTION

Summary

The influence of zinc ions on the indices of the process of EMD-2 production, on the composition and the quality of the product has been studied. It was established that the process of EMD-2 production from zinc containing electrolytes was characterized by transition of zinc into the composition of the anode deposit. An increase of zinc concentration and duration of the process of electrolysis leads to an increase of their amount and to a slight decrease of MnO_2 content in the product.

The voltage on the bath remains constant. γ -modification of MnO_2 is formed. The activity of manganese dioxide obtained under such conditions is not lower than that of the standard EMD-2 and under certain conditions it is even higher.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Gattow G., Glemser O., Meisiek H. Z. anorg. und allgem. Chem., 300, 1 (1961).
2. Gattow G., Glemser O. Z. anorg. und allgem. Chem., 309, 20 (1961).
3. Momassi W., Duraj S. Przem. Chem., 692, 47 (1968).

УДК 66.074.31

И. И. МАМЕДОВ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
Р. А. ГАЛСТЯН, Ш. С. ШЕГОЛЬ

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА ДЛЯ ОСУШКИ ПИРОГАЗА

В настоящее время по производству этилена создаются мощные агрегаты в состав которых входят установки низкотемпературного фракционирования газов пиролиза. Для обеспечения работы этих установок необходима глубокая осушка газа, т. к. высокое содержание влаги в пирогазе, поступающем на разделение, приводит к образованию гидратов в ректификационных колоннах и теплообменниках. Это, в свою очередь, приводит к нарушению технологического режима и снижению производительности установки и ухудшению качества выпускаемой продукции. Поэтому задача подбора эффективных осушителей для максимального влагосъема является важной задачей. В настоящее время в качестве осушителей этих продуктов применяются различные синтетические цеолиты калиевой формы [1—3]. Эти высокоэффективные синтетические сорбенты обладают высокой динамической активностью, но имеют существенные недостатки, связанные с их высокой отпускной стоимостью. Поэтому применение более дешевых адсорбентов, которые по своим осушающим свойствам не уступали бы синтетическим цеолитам, является одной из важнейших задач народного хозяйства. К таким адсорбентам относится природный клиноптилолит — широко распространенный высококремнеземный природный цеолит. Для клиноптилолита свойственна высокая термическая стабильность, большая механическая прочность и адсорбционная способность по парам воды. По стоимости эти природные цеолиты во много раз дешевле синтетических [4].

В лабораторных условиях нами исследован процесс глубокой осушки пирогаза на природном клиноптилолите месторождения Дзегви, а также разработаны параметры промышленного процесса. Результаты лабораторных исследований были реализованы на промышленной установке производительностью 500 000 $\text{м}^3/\text{сут}$ по пирогазу.

Промышленные адсорберы представляют собой вертикальные реакторы диаметром 1000 мм, высотой 3000 мм, в которые загружался клиноптилолит с размером зерен 4—6 мм. Осушка пирогаза производилась под давлением 34—35 атм при температуре 28—30°C.

Регенерация адсорбента проводилась метано-водородной фракцией пирогаза с исходной точкой росы минус 53°C, следующего усредненного состава в об. %: H_2 —25,3, CH_4 —70,5, C_2H_4 —0,4, C_2H_6 —0,2, C_3H_6 —2,2, C_3H_8 —0,2, C_4H_{10} —1,2.

Нагретая в печи до 220°C метано-водородная фракция поступает сверху адсорбера и, насыщенная влагой, отводится в топливную сеть.

В таблице представлены результаты работы промышленного адсорбера. Как видно из таблицы, в приведенных условиях на клиноптилолите достигается глубокая осушка пирогаза. Влагосодержание

газа снижается с 1 г/м³ (точка росы минус 18—20°) до 0,01 г/м³ (точка росы минус 60°).

На рисунке приведена скорость подъема температуры и десорбции воды при регенерации клиноптилолита. Как видно из рисунка, при температуре 180—220° в течение 6 часов после достижения температуры на выходе из адсорбера 180° десорбируется основное количество воды.

Таблица 1
Показатели процесса осушки пирогаза на природном клиноптилолите Дзегви
Вес адсорбента 7,2 т

Время с начала цикла осушки, часы	t°C	Расход пирогаза, м ³ /час	P, ати	Влагосодержание г/м ³		C—C ₀ , г/м ³	Количество поглощенной воды	
				исходного C ₀	осушенного, °C		за 1 час Кг/час	с начала цикла, Кг
4	30	20000	34,8	1,05	0,038	1,012	20,24	80,96
8	28	20000	35,0	1,13	0,104	1,026	22,27	170,04
12	28	19800	34,8	1,05	0,011	1,039	20,57	252,32
16	30	19600	34,6	1,05	0,016	1,034	20,25	333,32
20	30	20000	34,8	1,05	0,016	1,034	20,67	416,02
24	30	20000	34,8	1,13	0,038	1,092	21,84	503,38

Динамическая активность адсорбента $a_d \div 6,99$ г/100 г

Таким образом, можно отметить, что впервые в Советском Союзе применен природный клиноптилолит в качестве эффективного адсорбента в промышленном процессе осушки газов пиролиза.

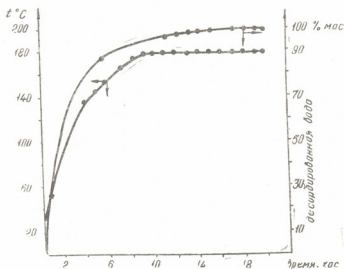


Рис. 1. Скорость подъема температуры и десорбции воды в % при регенерации клиноптилолита. Верхняя кривая—кривая десорбции, нижняя—кривая температуры

Установлено, что для осушки газов пиролиза клиноптилолит месторождения Дзегви с успехом может применяться как эффективный, дешевый адсорбент.

Сумгантский завод синтетического каучука
Ин-т физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили АН ГССР

Поступило 2.III.1976

ბუნებრივი კლინოპტილოლითის გამოყენება
პიროგაზის გასურობად

რეზიუმე

ბუნებრივი ცეოლითი — კლინოპტილოლითი გამოყენებულია, როგორც ადსორბენტი პიროლიზის გაზების საწარმოო გაწრობისათვის.

ნაჩვენებია, რომ ადგილი აქვს პიროლიზის გაზების ღრმად გაწრობას, ბუნებრივი კლინოპტილოლითის კრისტალურ მესერში საგრძნობი ცვლილებების გარეშე.

J. J. MAMEDOV, G. B. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI,
R. A. GALSTYAN, Sh. S. SCHEGOL

THE USE OF NATURE CLINOPTILOLYTE FOR PYROGAS DRYING

Summary

A nature Dzegvi clinoptilolyte (Georgian SSR) as an adsorbent in the industrial drying process of pyrolysis gases has been used.

It is stated that a great drying of pyrolysis gases without a change of the lattice composition has been reached on the nature clinoptilolyte.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Осушка жидких oleфинов. Химия и переработка нефти и газа, 24, 17 (1963).
2. Химическая промышленность за рубежом, Обзорные материалы, вып. 8(20), 3, 1964.
3. Дымент Л. О., Виноградов В. С., Кофман Л. С. С6. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, изд. «Наука», 298 (1965).
4. Челишев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. Клиноптилолит, обзор, М., 1974.



УДК 543.544

Ц. Н. ГУДУШАУРИ, Ф. И. БРОУЧЕК, Н. И. СХИРТЛАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЛОМОНТИТЕ

Синтетические органические ионообменные смолы, которые в последние годы нашли особо широкое применение в химической технологии и хроматографии, отличаются большим разнообразием химических свойств, высокой обменной емкостью, химической устойчивостью в разнообразных средах, а также высокими кинетическими свойствами.

Однако целый ряд технологических и аналитических задач нельзя или очень трудно решить с помощью органических смол. Так, органические ионообменники часто оказываются неприменимыми в условиях интенсивного радиоактивного излучения, высоких температур, при разделении частиц, близких по химическим свойствам, но различающихся по размерам, а иногда и в тех случаях, когда требуется высокая селективность поглощения некоторых ионов, не достигаемая с помощью органических ионообменников. Все это вызвало усиление интереса к неорганическим ионообменным материалам [1] и, в частности, к цеолитам.

В задачу настоящей работы входит исследование возможностей применения природных цеолитов в качестве сорбентов для хроматографического разделения и количественного определения ряда переходных металлов.

Полученные нами ранее данные [2—4] о возможности применения высококремнистого природного цеолита — клиноптилолита в качестве сорбента для хроматографического разделения ряда переходных металлов свидетельствуют о целесообразности проведения аналогичного исследования и в отношении низкокремнистого природного цеолита — ломонтита.

В настоящей работе изучена сорбция катионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), хрома (III) и железа (III) на ломонтите месторождения Грузинской ССР с размером гранул 0,25—1,0 мм, модифицированном катионами натрия путем обработки порций сорбента в колонках 1н раствором хлорида натрия.

Для приготовления испытуемых растворов с концентрацией 0,2 мг/мл по изучаемому катиону использовались сульфаты и нитраты соответствующих металлов. Сорбция железа (III) изучалась при pH 3, а сорбция остальных катионов — при pH 5—6.

Все эксперименты проводились в динамических условиях путем фильтрации соответствующих растворов через стеклянные колонки диаметром 1,6 см, с высотой слоя сорбента 6,5 см до равенства концентраций сорбируемых элементов в фильтрате и в исходном растворе. Линейная скорость потока при фильтрации этих растворов через колонки варьировалась в пределах 0,5—5,0 см/мин. Вытекавшие из колонок фильтраты непрерывно отбирались фракциями по 10 мл, в каждой из

которых определялось содержание меди, никеля, кобальта, марганца, хрома и железа фотометрическими методами [5—7].

Для получения информации о сорбционных и кинетических свойствах ломонтита по результатам экспериментов были построены выходные кривые сорбции изученных элементов при различных гидродинамических режимах работы сорбционных колонок. По этим кривым рассчитывались величины динамических обменных емкостей (ДОЕ) ломонтита до начала проскока катионов меди, никеля, кобальта, марганца, хрома и железа в фильтрат. Зависимость этих величин от скорости потока приведена в таблице.

Таблица

Величины ДОЕ ломонтита по меди (II), никелю (II), кобальту (II), марганцу (II), хрому (III) и железу (III) при различных гидродинамических условиях работы сорбционных колонок

Элементы	Линейная скорость потока, см/мин		
	0,5	2,5	5,0
	Динамическая обменная емкость (ДОЕ), мг-экв/г		
медь (II)	0,047	0,037	0,017
никель (II)	0,046	0,034	0,019
кобальт (II)	0,053	0,031	0,019
марганец (II)	0,05	0,037	0,016
хром (III)	0,04	0,02	0,013
железо (III)	0,055	0,012	0,0

Использование метода прерывания процесса сорбции в динамических условиях [8, 9] позволило установить, что лимитирующей стадией кинетики при сорбции изученных катионов на ломонтите является их диффузия внутри гранул сорбента. На выходных кривых сорбции после прерывания процесса на 24 часа наблюдается разрыв непрерывности.

Как видно из таблицы, ломонтит в оптимальном интервале скоростей потока 0,5—2,5 см/мин обладает достаточно удовлетворительными кинетическими свойствами и величинами ДОЕ, лежащими в пределах 0,055—0,012 мг-экв/г, вполне достаточных для проведения хроматографических разделений миллиграммовых количеств изученных переходных металлов.

Грузинский политехнический институт: им. В. И. Ленина.

Поступило 23.I.1976

ბ. ლღღუშაშვილი, ფ. ბროსჩიკი, ბ. სანიტლაძე

ლომონტიტზე ზომიერითი გარდაამავალი ლითონების იონების სორბცია კრომებისა და რკინის

ჩატარებულა სპილენძის (II), ნიკელის (II), კობალტის (II), მანგანუმის (II), ქრომის (III) და რკინის (III) კათიონების სორბციის შედარებითი შეს-



წავლა საქ. სსრ გავრცელებულ ბუნებრივ ცეოლითზე — ლომონტიტზე — სორბენტის მარცვლის ზომაა 0,25—1,0 მმ, შრის სიმაღლე 6,5 მმ, სვეტის დიამეტრი 1,6 სმ. ნაკადის სიჩქარე იცვლებოდა 0,5—5,0 სმ/წთ ფარგლებში.

მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე აგებულია სორბციის გამოსავალი მრუდები და განსაზღვრულია ლომონტიტის დინამიკური გაცვლითი ტევადობა შესწავლილი ელემენტების მიმართ.

სორბციის პროცესის შეწყვეტის მეთოდით დადგენილია, რომ სორბციის კინეტიკის ძირითად საფეხურს წარმოადგენს კათიონთა დიფუზია მარცვლის შიგნით.

მიღებული მონაცემები მოწმობენ ლომონტიტის სორბენტად გამოყენების პერსპექტიულობაზე შესწავლილი გარდამავალი ლითონების დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდების შემუშავებისას.

TS. GUDUSHAURI, F. I. BROUCHEK, N. I. SKHIRTLDZE

STUDY OF SORPTION PROCESSES IONS OF SOME TRANSITION METALS ON LOMONTITE

Summary

Comparative study of the sorption of copper (II), nickel (II), cobalt (II), manganese (II), chromium (III) and ferrum (III) cations on natural ceolite—lomontite from the Georgian SSR is carried out. The size of sorbent granula is 0.25—1.0 mm, layer height is 6.5cm, column diameter 1.6 cm. Current velocity is varied in the limits of 0.5—5.0 cm/min.

Output sorption curves have been designed on the basis of the obtained test data and the values of dynamic exchange capacities of lomontite have been determined before the investigated elements slip into filtrate.

The use of the method of sorption process interruption enabled to state that the limiting stage of kinetics is the diffusion of the investigated cations within sorbent granulas.

The obtained data testify the perspective of lomontite application at a sorbent on working out chromatographic methods of separation of milligram quantities of the investigated transition elements.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Никольский Б. П. Сб. «Неорганические ионообменные материалы», вып. I, изд. ЛГУ, 1974.
2. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Цицишвили Г. В., Андроикашвили Т. Г. Известия АН ГССР, серия химическая, т. 2, 3, 1976.
3. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Материалы симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита, Тбилиси, 1976.
4. Цицишвили Г. В., Андроикашвили Т. Г., Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Тезисы докладов IV Всесоюзной научной конференции по теории сорбционных процессов и применению ионообменных материалов. Воронеж, 1976.



5. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. Изд. «Мир», 242, 1971.
6. Сендел Е. Колориметрические методы определения металлов. Изд. «Химия», 1965.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Изд. «Химия», 1969.
8. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Изд. «Химия», 1970.
9. Мелешко В. П., Рожкова М. В. Сб. Теория и практика сорбционных процессов, Воронеж, 24, 1969.





УДК 661.871.16

Л. Н. ДЖАПАРИДЗЕ, Л. Ш. КАКУРИЯ, Э. И. АБАШИДЗЕ, Р. В. ЧАГУНАВА

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА ВОДОЙ

Известно, что получаемая электролизом крупнокристаллическая двуокись марганца (ЭДМ-2) содержит примеси электролита в виде сульфата марганца и серной кислоты. Общее количество сульфат-иона (в пересчете на SO_3) в непромытых образцах ЭДМ-2 составляет 2% [1—2]. По техническим условиям в ЭДМ-2 содержание SO_3 не должно превышать 0,6%. От содержания SO_3 и зависит как начальные характеристики, так и сохранность источников тока МЦ-системы, в которых ЭДМ-2 применяется в качестве активного материала положительного электрода.

Работа проводилась с целью определения условий выщелачивания сульфат-иона из ЭДМ-2, получаемой в опытно-промышленном цехе Руставского химического комбината по технологии, разработанной Институтом неорганической химии и электрохимии АН ГССР.

Таблица 1

Влияние времени перемешивания на процесс выщелачивания SO_4^{2-} из ЭДМ-2

Содержание в растворе SO_3 % Степень выщелачивания А%	Время перемешивания, мин					Тонкость помола, мм	Условия опытов
	5	10	15	30	60		
SO_3 % А%	0,04 20	0,05 25	0,06 30	0,07 35	0,07 35	—1,5	Отношение т : ж = 1 : 10 t = 20°, исх. MnO_2 содержит 1,95% SO_3 Условия те же Питьевая вода
SO_3 % А%	0,04 20	0,04 20	0,05 25	0,06 30	0,07 35	—1,5	
SO_3 % А%	0,05 25	0,05 25	0,06 30	0,07 35	0,09 46	—1,5	Омагниченная питьевая вода
SO_3 % А%	0,10 50	0,10 50	0,11 56	0,12 60	0,12 60	—0,2	Дистиллированная вода
SO_3 % А%	0,09 46	0,10 50	0,10 50	0,11 56	0,12 60	—0,2	Питьевая вода
SO_3 % А%	0,10 50	0,11 56	0,11 56	0,12 60	0,13 66	—0,2	Омагниченная питьевая вода
SO_3 % А%	0,12 60	0,12 60	0,13 66	0,13 66	0,14 71	—0,063	Дистиллированная вода
SO_3 % А%	0,12 60	0,12 60	0,12 60	0,13 66	0,13 66	—0,063	Питьевая вода
SO_3 % А%	0,12 60	0,13 66	0,13 66	0,14 71	0,14 71	—0,063	Омагниченная питьевая вода



Таблица 2

Выщелачивание SO_4^{2-} из ЭДМ-2 горячей водой ($t=90^{\circ}C$)

Содержание в растворе $SO_3,1\%$ Степень выщелачивания, А, %	Время перемешивания, мин					Тонкость помола, мм	Условия опытов
	5	10	15	30	60		
$SO_3, \%$ А%	0,05 25	0,060 30	0,070 35	0,071 35	0,08 40	-1,5	Отношение т : ж=1 : 10 Дистиллированная вода. Исх. MnO_2 содержит 1,95% SO_3
$SO_3, \%$ А%	0,061 30	0,60 30	0,07 35	0,07 35	0,08 40	-1,5	Условия те же Питьевая вода
$SO_3, \%$ А%	0,11 56	0,12 60	0,12 60	0,12 60	0,13 66	-0,2	Условия те же Дистиллированная вода
$SO_3, \%$ А%	0,11 56	0,120 60	0,12 60	0,13 66	0,13 66	-0,2	Условия те же Питьевая вода
$SO_3, \%$ А%	0,11 56	0,11 56	0,12 60	0,13 66	0,14 71	-0,063	Условия те же Дистиллированная вода
$SO_3, \%$ А%	0,11 56	0,12 60	0,13 66	0,14 71	0,14 71	-0,063	Условия те же Питьевая вода

Опыты по определению скорости выщелачивания ЭДМ-2 проводились в стеклянных стаканах емкостью 500 мл, снабженных механическими мешалками.

Выщелачивание ЭДМ-2 представляет сложный физико-химический процесс, для объяснения которого требуется изучение целого ряда факторов, таких как влияние расхода воды, времени перемешивания, температуры, тонкости помола и др. Скорость выщелачивания устанавливалась по количеству SO_4^{2-} (в пересчете на SO_3) в жидкой фазе. Влияние времени и тонкости помола на процесс выщелачивания ЭДМ-2 водой изучалось в условиях, приведенных в таблице 1 и 2. Опыты проводились как на дистиллированной и питьевой воде

($M_{0,32} \frac{HCO_3, 70 SO_4, 22 Cl 8}{Ca 63 Mg 23 Na 14}$), так и на воде после магнитной обработки (вода обрабатывалась переменным магнитным полем промышленной частоты 50 герц с напряженностью поля 180 эрстед, создаваемой соленоидной катушкой) при разных тонкостях помола. Тонкость помола менялась в пределах $-1,5 \div -0,063$ мм ($-0,063$ удовлетворяет заводским условиям).

Полученные данные показывают, что максимальное выщелачивание SO_4^{2-} из ЭДМ-2 нами достигнуто после 60 мин. перемешивания, при тонкости помола, равной $-0,063$ мм, и соотношении т:ж=1:10. Увеличение времени перемешивания при промывании всеми указанными водами практически не дало уменьшения содержания SO_4^{2-} . Нагревание воды ускорило процесс выщелачивания. Воду, подвергнутую магнитной обработке, не нагревали, т. к. имеются данные по уменьшению ее эффективности при высоких температурах [3,4].

Результаты, приведенные в таблицах 1,2, указывают на увеличение степени выщелачивания при 90° и при тонкости помола ($-0,063$ мм).



Установлено, что выщелачивание SO_4^{2-} из ЭДМ-2 горячей ($t=90^\circ C$) и выщелачивание омагниченной водой при $t=20^\circ$ идет с одинаковой скоростью.

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 15.1.1976.

ლ. ჯაფარიძე, ლ. კაკურია, მ. აბაშიძე, რ. ჩაგუნავა

ელექტროლიზური მანგანუმის ორჟანგის წყლით გამოტუტვა

რეზიუმე

შესწავლილია ელექტროლიზური მანგანუმის ორჟანგიდან SO_4^{2-} -იონების გამოტუტვის პირობები. ჩატარებულია ცდები დაწვრილმანების სხვადასხვა ხარისხის მქონე მანგანუმის ორჟანგზე გამოხდილი, სასმელი და „დამაგნიტებული“ წყლით.

დადგენილია დამაგნიტებული წყლის დადებითი ზემოქმედება ელექტროლიზური მანგანუმის ორჟანგიდან SO_4^{2-} -იონების გამოტუტვის პროცესზე, ამ შემთხვევაში გარეცხვის ხარისხი ისეთივეა, როგორცაა ცხელი წყლით ($t=90^\circ$) დამუშავებისას. ელექტროლიზური მანგანუმის ორჟანგიდან SO_4^{2-} -იონების მაქსიმალური გამოტუტვა (როგორც გამოხდილი და სასმელი, ისე „დამაგნიტებული“ წყლით გარეცხვის შემთხვევაში) ხდება 60 წუთის მორევის შედეგად (დაწვრილმანების ხარისხი — 0,063 მმ და თანაფარდობა მ:თ=1:10). მორევის ხანგრძლივობის შემდგომი ზრდა პრაქტიკულად არ ამცირებს SO_4^{2-} -იონების რაოდენობას.

L. N. JAPARIDZE, L. Sh. KAKURIA, E. I. ABASHIDZE, R. V. CHAGUNAVA

LEACHING OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE BY WATER

Summary

The conditions of SO_4^{2-} -ion leaching from electrolytic manganese dioxide by water were determined. Experiments were carried out both with distilled and drinking water $M_{0.32} \frac{HCO_3 70 SO_4 22 Cl 8}{Ca 63 Mg 23 Na 14}$ and with magnetically treated water at different fine grinding of manganese dioxide. The fine grinding varied within $1.5 \div 0.063$ mm.

The positive influence of water magnetic treatment on the SO_4^{2-} -ion leaching process in electrolytic manganese dioxide was established. By its efficiency water, after magnetic treatment, approaches that of water at $t=90^\circ$. The maximum leaching of SO_4^{2-} -from EMD-2 (at washing by distilled, drinking and "magnetized" water) is reached in 50 min of mixing at fine grinding—0,063 mm and the ratio s:l=1:10. The further increase of the mixing time at washing by all the above-mentioned waters has not given in practice any decrease of SO_4^{2-} -ion content.

1. Огняшвили Д. Г., Джапаридзе, Л. Н., Чагунава Р. В. Расчет, конструирование и исследование оборудования производства источников тока, АН СССР, ВНИИТ, изд. «Энергия», 1969.
 2. Akija Kozawa. Electrochemistry of Manganese Dioxide, USA, p. 57, 1973.
 3. Джапаридзе Л. Н., Прундзе В. П., Чагунава Р. В. Сообщения АН ГССР, 58, 2 (1970).
 4. Классен В. И., Жиленко Г. В., Бергер Г. С. Доклады АН СССР, 83, 4-6 (1968).
-

УДК 666.974.6

В. Г. СИХАРУЛИДЗЕ, Т. Г. ГАБАДАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ И ЖЕСТКОСТИ БЕТОННОЙ СМЕСИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ НА АЛУНИТОВОМ НАПРЯГАЮЩЕМ ЦЕМЕНТЕ С ДОБАВКАМИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ И СУЛЬФИТНО-СПИРТОВОЙ БАРДЫ

Настоящее исследование проведено с целью установления времени, в течение которого можно формировать бетон после изготовления его смеси. В опытах применялся цемент состава: 75% клинкера, 10% гипса, 15% алунитовой породы, обожженной при 700° в течение 45 минут. Начало схватывания цемента составляло 31, а конец — 61 минуту.

Линейное расширение при твердении на воздухе через сутки составляло 9,8%, а в воде через 28 суток — 11,2%. Для исследования были применены бетоны различного состава. Водоцементное отношение (В/Ц) бетона менялось от 0,35—0,55. Борная кислота и сульфитно-спиртовая барда (ССБ) добавлялись в количествах соответственно 0,1 и 0,3% от веса цемента. Модуль крупности применяемого песка — 2,8. Использовался гравий с фракцией 5—20 мм. Песок — речной, гравий — базальт.

Таблица 1

Показатели жесткости и осадки конуса бетонов с добавками борной кислоты, ССБ и без добавок

Время выдержки бетонной смеси после затворения, мин.	В/Ц	Соотношение сухих компонентов в бетоне	Осадка конуса (в см) при затворении бетона на			Жесткость (в сек) при затворении бетона на		
			воде	0,1% борной кислоты	0,3% ССБ	воде	0,1% борной кислоты	0,3% ССБ
0	0,45	1:1,65:2,7	0,4	0,8	0,5	120	72	98
15	0,45	1:1,65:2,7	0,0	0,0	0,0	990	600	172
30	0,45	1:1,65:2,7	0,0	0,0	0,0	0	1080	487
60	0,45	1:1,65:2,7	0,0	0,0	0,0	0	1080	720
0	0,55	1:1,65:2,7	5,0	5,0	9,0	30	49	15
15	0,55	1:1,65:2,7	3,0	4,5	4,0	97	60	63
30	0,55	1:1,65:2,7	0,5	3,0	1,5	360	84	233
60	0,55	1:1,65:2,7	0	2,0	0	0	125	620
120	0,55	1:1,65:2,7	—	0,5	—	0	142	—
0	0,35	1:1:2	0,3	0,0	1,0	260	195	75
15	0,35	1:1:2	0,0	0,0	0,0	0	142	146
30	0,35	1:1:2	0,0	0,0	0,0	0	450	322
60	0,35	1:1:2	0,0	0,0	0,0	0	0	0
0	0,45	1:1:2	10,0	6,5	18,0	25	22	6
15	0,45	1:1:2	4,5	6,0	2,0	138	39	81
30	0,45	1:1:2	0,5	4,8	1,0	530	44	275
60	0,45	1:1:2	0,0	0,3	0	0	63	0



Осадка конуса и жесткость бетонной смеси определялись через 15; 30 и 60 минут после затвердения сухой бетонной смеси водой.

Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Установлено, что при применении алунитового напрягающего цемента (АНЦ) с началом схватывания около 30 минут, бетонную смесь, в зависимости от расхода цемента в В/Ц в изученных пределах при применении плотного заполнителя и затворенной смеси водой, можно формировать не позднее 30 минут. При добавке 0,3% ССБ можно формировать не позднее 1 часа, а при добавке 0,1% борной кислоты можно формировать в течение 2 часов и более. При этом при низких В/Ц все указанные возможные сроки формовки бетонной смеси сокращаются.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило 5.1.1976

ბ. სიხარულიძე, თ. გაბადაძე

ალუნიტთან დამატებაზე ცემენტზე დაზარალებული ბეტონის ნარევის მკვლევარებისა და სისხის გამოკლებაზე გორის მუშისა და სულფიტოსანიტრული ბარდის დანამატებით

რეზიუმე

ბეტონში ალუნიტიანი დამატებაზე ცემენტის (როცა მისი შეკვრის დასაწყისსა 30 წუთი) გამოყენებისას ცემენტის ხარჯისა და წყალ-ცემენტის (შესწავილი ზღვრებში) ფარდობაზე დამოკიდებულებით, ბეტონის დაყალიბება მკვირივი შემმაგრებლის გამოყენებისას შეიძლება მოხდეს არა უგვიანეს 30 წუთისა, 0,3% სსბ (ცემენტის წონიდან) დამატებით — არა უგვიანეს ერთი საათისა, ხოლო 0,1% ბორის მჟავის დამატებისას — ორი საათის განმავლობაში და უფრო ხანგრძლივად. ამასთან ერთად დაბალი წყალ-ცემენტის ფარდობისას ბეტონის ნარევის დაყალიბების ყველა შემთხვევაში უფრო ხანგრძლივი ვადები მცირდება.

V. G. SIKHARULIDZE, T. G. GABADADZE

STUDIES OF MOBILITY AND HARDNESS OF A CONCRETE MIXTURE PREPARED WITH ALUNITE STRAINING CEMENT WITH SOME ADDITION OF BORIC ACID AND SULPHITE-ALCOHOL GRAIN STILLAGE

Summary

When alunite straining cement (ASC) with the beginning of setting about 30 minutes is used, the concrete mixture, depending on ASC consumption and water-cement ratio (W/C) in the studied limits can be formed not later than in 30 minutes. When 0.3% of sulphite - alcohol grain stillage is added formation may take place not later than in 1 hour, while when 0.1% of boric acid is added one can form during 2 hours and more. At low W/C all the above-mentioned times of concrete mixture formation become shorter.



1. Артамонов В. С. Бетон и железобетон, 2, 1962.
 2. Иванов Ф. М., Роян Г. С., Крылов В. В., Черномордик Е. И. Бетон и железобетон, 9, 1965.
 3. Арут В. Д., Иевлев А. М., Свириденко А. В. Полимерцементные полы. Госстройиздат, 1961.
 4. Соломатов В. И. Полимерцементные бетоны и пластбетоны, Изд-во литературы по строительству, М., 1967.
 5. Сарычева Н. П., Черкинский Ю. С. Транспортное строительство, 5, 1963.
 6. Черкинский Ю. С. Полимерцементный бетон, Госстройиздат, 1960.
-



ХРОНИКА

С 14 по 16 апреля 1976 года в г. Батуми состоялось Всесоюзное совещание по электрохимическому обессоливанию морской и минерализованных вод.

Совещание было создано и организовано Министерством химической промышленности СССР, Центральным правлением Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева, Научно-исследовательским институтом пластических масс НПО «Пластмассы» (НИИПМ) и Грузинским республиканским правлением ВХО имени Д. И. Менделеева. Большую помощь в проведении совещания оказали Аджарский Обком КП Грузии и Батумская морская лаборатория НИИПМ.

Всесоюзное совещание открыл приветственным словом секретарь Аджарского обкома КП Грузии тов. Саришвили Р. М. От имени Академии наук ГССР и ВХО им. Д.И.Менделеева с приветственным словом выступил академик АН ГССР Агладзе Р. И. На пленарном заседании с докладом на тему: «О перспективах применения электромоноселективных мембранных процессов в технологии», выступил доктор химических наук, профессор Салдадзе К. М.

Совещание ставило перед собой задачу рассмотрения проблем применения электродиализных методов в химической технологии и для опреснения воды.

В работе совещания участвовали представители 11 городов (Москва, Ленинград, Киев, Рига, Свердловск, Новосибирск, Краснодар, Николаев, Джамбул, Кемерово, Истра).

Представителями НИИ АН СССР и АН Союзных республик, отраслевых институтов, вузов проектных институтов и конструкторских бюро, а также ряда производств было представлено 59 докладов и сообщений. Работа конференции проводилась в двух секциях.

Доклады были посвящены исследованию физико-химических свойств ионообменных мембран, теоретическим основам электронитовых процессов, исследованию электродов, применяемых в процессе электродиализа, технологии опреснения подземных соленых вод с применением электродиализа, технологии опреснения и концентрирования морской воды, технологии предподготовки воды, применяемой для очистки и опреснения методом электродиализа, аппаратурному оформлению электродиализных процессов, очистки и опреснения природных и сточных вод.

По всем докладам развернулись оживленные дискуссии. Участники отметили актуальность и своевременность проведения совещания и ту положительную роль, которую играет это совещание в деле дальнейшего развития в нашей стране исследовательских и проектных работ по применению электродиализных методов в химической технологии и для опреснения вод.

Для участников совещания была организована производственная экскурсия в Батумскую морскую лабораторию НИИПМ.

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ., № 19, ოთახი 16.
ტელ. 37-93-82

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, ул. Кутузова, 19, комната 16.
тел. 37-93-82

Корректор М. Брегвадзе

Сдано в набор 8.XII.1976; подписано к печати 7.III.1977; формат
бумаги 70×108²/₁₆; бумага № 1; печатных л. 8,4; уч.-изд. л. 6,78;
УЭ 09126; тираж 1300 экз.; заказ 3960

цена 70 коп.

გამომცემლობა „მეცნიერება“, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19
Издательство «Мецниереба», Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19

საქ. სსრ მეცნ. აკადემიის სტამბა, თბილისი, 380060, კუტუზოვის ქ., 19
Типография АН Груз. ССР, Тбилиси 380060, ул. Кутузова, 19

6 120/5 1



Цена 70 коп.

76 203