

784-1
1387

ISSN-0132-6074

საქართველოს
აкадеმიის
ბიულეტენი

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES

OF THE GEORGIAN SSR

11-61

ქიმიკი

სერია

СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

1987 N 1

თბილისი
- ТБИЛИСИ -

ტომი
- ТОМ
- VOL.

13

784-ქ

1987

საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИНСКОЙ ССР



ქიმიის სერია СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი 13, № 1
Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
Журнал основан в 1975 году

გამომცემლობა „მეცნიერება“ თბილისი 1987
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕЦНИЕРЕБА» ТБИЛИСИ

784-
1387



სარედაქციო კოლეჯია

რ. აგლაძე, ა. ავალიანი, თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორის მოადგილე), ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), ფ. თავაძე, ლ. მელიქაძე, ნ. თირცხალავა, ე. ქემერტელიძე, გ. ციციშვილი (რედაქტორი), პ. ცისკარიშვილი, კ. ჭაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე)

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

99581

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. И. Агладзе, А. Ш. Авалиани, Т. Г. Андрикошвили (зам. редактора), Ф. И. Броучек (ученый секретарь), К. Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э. П. Кемертелидзе, Л. Д. Меликадзе, Н. И. Пирцхалава, 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 Editor), F. I. Brouchek (Scientific Secretary), K. G. Japaridze (Associate Editor), E. P. Kemertelidze, L. D. Melikadze, N. I. Pirtskhalava, 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

მატ. სსრ კ. მარქსის
სახ. სახ. ნებებზე
გადასმულია

შ ი ნ ა რ ს ი

არაორგანული და ანალიზური ქიმიკა

ბროუნეკი ფ., კარიაული მ., გოზალოვი ა. ტიტანის (IV) და ვანადიუმის (IV) დესორბცია კომპლექსონებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებიდან	11
ეკიხაშვილი გ., კახაძე ა., მექვაბიშვილი ლ. თბილისის მეტროპოლიტენის მიწისქვეშა წყლების ქიმიური შედგენილობის შესწავლა	18
ცინცაძე გ., შაცაბერიძე მ., ბაცანოვი ა., სტრუჩკოვი ი., წივეწივაძე თ., გვერდწითელი ლ. დიაკეტატიდაქვო-ბის(იზონიკოტინამი-ლო)-ნიკელის (II) კრისტალური სტრუქტურა	24

ფიზიკური ქიმიკა

ციციშვილი გ., კვანტალიანი ლ., კიბაშვილი დ., ქანთარია მ. კლინოპტილოლითის კატიონანაცვლებული ფორმების თერმული და ჰიდროთერმული სტაბილობა	29
ანდრონიკაშვილი თ., კრუპენიკოვა ა., ოკუჩავა ნ., ლაფერაშვილი ლ., მღებრიშვილი ლ. პერლიტის საფუძველზე მიღებული ახალი მყარი სარჩული	35
ჭუმბუჩიძე თ., შარაშენიძე თ., ქავთარაძე ი. ზოგიერთი ბუნებრივი ეეოლითების ქრომატოგრაფიული თვისებები და ი. წ. სპექტრები	38

ბიქსელოგია

კულუმბეგაშვილი ვ., ოსტროუშოვი ე., სუპატაშვილი გ., ბიბილაშვილი ნ. ვერცხლისა და ვერცხლის იოდიდის რეგენერაცია პირონარევის ნარჩენებიდან	43
გოგინაძე ლ., გაფრინდაშვილი ვ., ბერეკაშვილი ირ., ჯანიშანოვი თ. ქალკობირიტის კონცენტრატისა და კირქვის ერთობლივი გადამამუშავება	50
ეგიაზაროვი ა., ოზიაშვილი ე., თოლორდავა ზ., ხაჩიშვილი გ. აზოტის იზოტოპების დაყოფის ტექნოლოგიურ პროცესში კონცენტრირებული აზოტმეავას მიღება სისტემაში აზოტის ოქსიდები — აზოტმეავა	56
ჩაგუნაევა მ., გვასალია ლ., ჯვარელია ნ. ნახშირყინის დაყინვის კინეტიკა სპილენძ-ქრომ-მანგანუმიან კატალიზატორზე	62

მოკლე წერილები

შინდინი ე., ავალიანი ა., ყიფიანი გ., შუღაია ლ. ორკომპონენტური შენადნობების თერმოდინამიკურ თვისებათა განსაზღვრის მეთოდისა	65
ბროუნეკი ფ., დუღუშაური ც., კარიაული მ., გოზალოვი ა. კომპლექსონებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე ტიტანის (IV) და ვანადიუმის (IV) ქრომატოგრაფიული დაცილება ზოგიერთ ლითონთა იონებისაგან	70
გოგორიშვილი რ., ჯაოშვილი თ., ლაშხი ბ. ლითონის ნახევარფაბრიკატის შრობა ვაკუუმ-როტაციულ ამორტქლებელში	73
კანდელაკი ა. მოლეკული ნედლეულის ჰიდროდემეტალიზაცია მანგანუმიან კატალიზატორზე	76

პრონიკა

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Гозалов А. Л., Десорбция титана (IV) и ванадия (IV) из анионитов, модифицированных комплексонами	7
Экизашвили Г. Ш., Кахадзе А. Э., Меквабишвили Л. Ф. Изучение химического состава подземных вод Тбилисского метрополитена	13
Цинцадзе Г. В., Мацаберидзе М. И., Бацанов А. С., Стручков Ю. Т., Цивцивадзе Т. И., Гвердцители Л. В. Кристаллическая структура диацетатодиакво-бис(изоникотинамидо)-никеля (II)	20

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цицишвили Г. В., Кванталиани Л. К., Чипашвили Д. С., Кантария М. Л., Термическая и гидротермическая стабильность катионзамещенных форм клиноптилолита	26
Андроникашвили Т. Г., Крупеникова Я. Ю., Окуджава Н. Г., Лаперашвили Л. Я., Мгебришвили Л. Г. Новый твердый носитель на основе перлита	31
Чумбуридзе Т. А., Шарашенидзе Т. В., Кавтарадзе Ю. Д. Хроматографические свойства и ИК-спектры некоторых природных цеолитов	36

ТЕХНОЛОГИЯ

Кулумбегашвили В. А., Остроумов Э. А., Супаташвили Г. Д., Бибилашвили Н. Ш. Регенерация серебра и йодида серебра из отходов пиромесели	40
Гогичадзе Л. Д., Гаприндашвили В. Н., Берикашвили И. Г., Джаниманов Т. Б. Совместная переработка халькопиритного концентрата и известняка	45
Егназаров А. С., Озиашвили Е. Д., Толордава З. Ю., Хачишвили Г. В. Получение концентрированной азотной кислоты в технологическом процессе разделения изотопов азота в системе окислы азота — азотная кислота	52
Чагунава М. В., Гвасалия Л. И., Джварелия Н. А. Кинетика окисления монооксида углерода на медьхроммарганцевом катализаторе	58

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Миндин В. Ю., Авалиани А. Ш., Кипиани Г. Н., Шулая Л. Н. Методика расчета термодинамических свойств двухкомпонентных сплавов	64
Броучек Ф. И., Гудушаури Ц. Н., Кариаули М. М., Гозалов А. Л. Хроматографическое отделение титана (IV) и ванадия (IV) от ионов некоторых металлов на анионитах, модифицированных комплексонами	67
Гогоршвили Р. П., Джаошвили О. А., Лашхи Б. А. Сушка литопона-сырца на вакуум-ротационном испарителе	72
Канделаки А. Ш. Гидродеметаллизация модельного сырья на марганцевом катализаторе	75

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Brouček F. I., Kariauli A. L., Gozalov A. L. Desorption of titanium (IV) and vanadium (VI) from anyonits, modified by complexons	12
Eki-zashvili G. Sh., Kakhadze A. E., Mekvabishvili L. F. Studies of the chemical composition of ground waters in Tbilisi subway	19
Tsintsadze G. V., Matsaberidze M. I., Batsanov A. S., Struchkov Yu., Tsivtsivadze T. I., Gverdsiteli L. V., Crystalline structure of diacetatdiaqua-bis(isonicotineamido) nickel (II)	24

PHYSICAL CHEMISTRY

Tsitsishvili G. V., Kvantaliani L. K., Chipashvili P. S., Kantariya M. L. Thermal and hydrothermal stability of cation substituted forms of clinoptilolite	30
Andronikashvili T. G., Krupennikova A. Yu., Okujava N. G., Laperashvili L. Ya., Mgebrishvili L. G. A new solid support on the basis of perlite	35
Chumburidze T. A., Sharashenidze T. V., Kavtaradze I. P. Chromatographic properties and IR-spectra of some natural zeolites	39

TECHNOLOGY

Kulumbegashvili V. A., Ostroumov E. A., Supatashvili G. P., Bibilashvili N. Sh. Regeneration of silver and silveriodide from pyromixture waste products	43
Goghichadze L. P., Gaprindashvili V. N., Berikashvili I. G., Janimanov I. B. On coprocessing of chalcopyrite and limestone	51
Eghiazarov A. S., Oziashvili E. P., Tolordava Z. Yu., Khachishvili T. V. Obtaining of concentrated nitric acid in the technological process of separation of nitrogen isotopes in the system nitrogen oxides—nitric acid	57
Chagunava M. V., Gvasalia L. I., Jvarelia N. A. Kinetics of carbon monoxide oxidation on copper-chromium-manganese catalyst	62

SHORT COMMUNICATIONS

Mindin V. Yu., Avaliani A. Sh., Kipiani G. N., Shulaya L. N. The determination method of the binary alloys thermodynamic properties	66
Brouček F. I., Gudushauri Is. N., Kariauli M. M., Cozalov A. L. Chromatographic separation of titanium (IV) and vanadium (IV) from ions of some metals on the anyonites, modified by complexons	71
Gogorishvili R. P., Jaoshvili O. A., Lashkhi B. A. The drying of lithopone-adobe on vacuumrotary evaporater	74
Kandelaki A. Sh. Hydrodemetalliation of model raw product on manganese catalyst	77

CHRONICLE

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, М. М. КАРИАУЛИ, А. Л. ГОЗАЛОВ

ДЕСОРБЦИЯ ТИТАНА (IV) И ВАНАДИЯ (IV) ИЗ АНИОНИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОНАМИ

Ранее на основании изучения процессов сорбции титана (IV) в хроматографической системе «ион пероксититанила — анионит, модифицированный анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)» и ванадия (IV) — в системе «ион ванадила — анионит, модифицированный анионами нитрилотриуксусной кислоты (НТА)» нами были выявлены оптимальные условия сорбции и установлена прин-

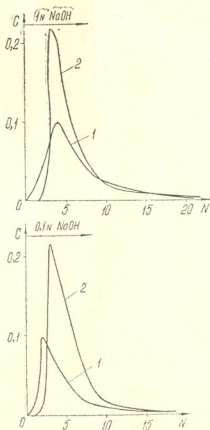


Рис. 1. Выходные кривые десорбции Ti (IV) растворами NaOH из ЭДТА - форм анионитов. 1 — анионит АВ-16; 2 — анионит АВ-17 (далее на рис. 2 — 5 обозначения те же)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, М. М. КАРИАУЛИ, А. Л. ГОЗАЛОВ

ДЕСОРБЦИЯ ТИТАНА (IV) И ВАНАДИЯ (IV) ИЗ АНИОНИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОНАМИ

Ранее на основании изучения процессов сорбции титана (IV) в хроматографической системе «ион пероксититанила — анионит, модифицированный анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)» и ванадия (IV) — в системе «ион ванадила — анионит, модифицированный анионами нитрилотриуксусной кислоты (НТА)» нами были выявлены оптимальные условия сорбции и установлена прин-

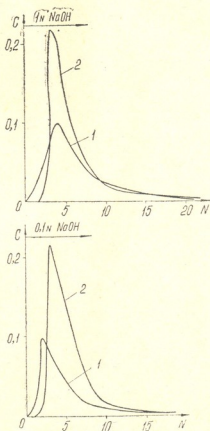


Рис. 1. Выходные кривые десорбции Тi (IV) растворами NaOH из ЭДТА - форм анионитов: 1 — анионит АВ-16; 2 — анионит АВ-17 (далее на рис. 2—5 обозначения те же)

ципальная возможность использования указанных систем для извлечения ионов этих металлов из разбавленных растворов и для разделения хроматографических методов их разделения и отделения от ионов сопутствующих металлов [1].

В развитие предыдущей работы [1] нами исследовались процессы десорбции титана (IV) и ванадия (IV) в указанных выше хроматографических системах с использованием анионитов АВ-16 и АВ-17 в качестве сорбентов-носителей соответствующих лигандов-модификаторов.

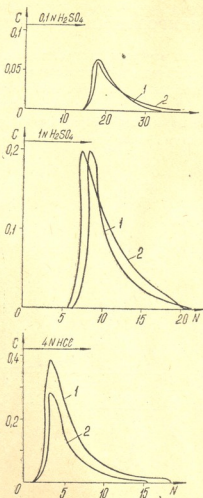


Рис. 2. Выходные кривые десорбции Ti (IV) растворами кислот из ЭДТА-форм анионитов

Все эксперименты проводились в динамических условиях на колонках с диаметром 1,6 см и с высотой слоя сорбента 9,0 см. Линейная скорость потока хроматографируемых растворов и элюентов составляла 2,5 см/мин. Количество предварительно сорбированного на колонке металла — 2 мг. Непрерывно отбирались фракции элюатов по 10 мл, которые анализировались на содержание соответственно титана или ванадия фотометрическими методами [2, 3]. По результа-

там каждой серии экспериментов строились выходные кривые десорбции в координатах «содержание десорбируемого металла во фракции элюата (С, мг/10 мл)» — «номера фракций элюата (N, по 10 мл)».

В качестве элюентов исследовались реагенты различной химической природы и концентрации (дистиллированная H_2O , растворы комплексонов, $NaOH$, HCl , H_2SO_4 , $NaCl$, смеси $NaCl + HCl$).

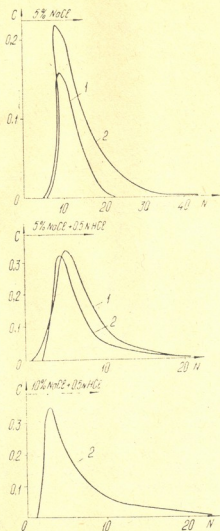


Рис. 3. Выходные кривые десорбции $Ti(IV)$ растворами $NaCl$ и смесями ($NaCl + HCl$) из ЭДТА-форм анионитов

Как показали эксперименты, титан (IV) в изученной хроматографической системе практически не десорбируется дистиллированной H_2O , а также 0,1—0,5N растворами ЭДТА и 0,01N раствором H_2SO_4 . 0,05N H_2SO_4 , начинает десорбировать титан лишь с 30-ой фракции. 0,1N раствор $NaOH$ и смесь 5% $NaCl + 0,01N HCl$ десорбируют титан лишь частично.

Практически полная десорбция титана (IV) осуществляется 1 N раствором NaOH (рис. 1), растворами кислот (рис. 2), а также NaCl и его смесей с 0,5 N HCl (рис. 3).

По возрастанию эффективности десорбции изученные элюенты располагаются в ряды: $0,05 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \ll 0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 < 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 < 4 \text{ N HCl}$; $0,1 \text{ N NaOH} < 1 \text{ N NaOH}$; $5\% \text{ NaCl} < (5\% \text{ NaCl} + 0,5 \text{ N HCl}) \approx (10\% \text{ NaCl} + 0,5 \text{ N HCl})$. Наиболее эффективным из изученных элюентов следует считать смесь $5\% \text{ NaCl} + 0,5 \text{ N HCl}$.

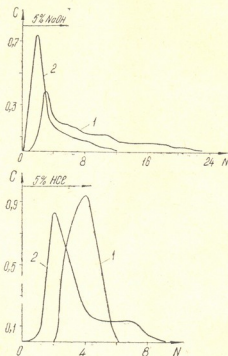


Рис. 4. Выходные кривые десорбции V(IV) растворами NaOH и HCl из HTA-форм анионитов

Ванадий (IV) в изученной хроматографической системе до 20-ой фракции (в случае анионита АВ-17) и до 36-ой фракции (в случае анионита АВ-16) не десорбируется дистиллированной H_2O и 0,1 — 0,3 N растворами HTA.

Практически полная десорбция ванадия (IV) достигается 5%-ными растворами NaOH или HCl (рис. 4).

Количественная десорбция ванадия (IV) осуществляется также 5%-ным раствором NaOH после пропускания через колонки с HTA-формами анионитов 200 мл (анионит АВ-17) или 360 мл (анионит АВ-16) дистиллированной H_2O (рис. 5).

Полученные нами результаты позволяют сделать заключение о перспективности использования изученных элюентов, практически не десорбирующих титан (IV) и ванадий (IV), для их отделения от ионов металлов, десорбирующихся этими элюентами в указанных выше системах. Элюенты, эффективно десорбирующие титан (IV) и ванадий (IV) (см. рис. 1—5), могут быть использованы как для их от-

деления от ионов металлов, не десорбирующихся этими элюентами, так и для получения аналитических концентратов титана (IV) ванадия (IV) после их предварительной сорбции из разбавленных растворов на соответственно ЭДТА- или НТА-формах анионитов АВ-16 или АВ-17.

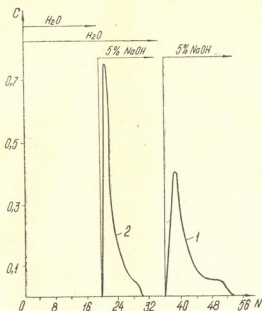


Рис. 5. Выходные кривые десорбции V(IV) растворами NaOH из НТА-форм анионитов после предварительного пропускания через хроматографические колонки определенных объемов дистиллированной воды

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 20.05.1985

შ. ბროუზიანი, მ. კარიაშვილი, ა. გოზალოვი

ტიტანის (IV) და ვანადიუმის (IV) დესორბცია კომალქსონებით
ჰოლოგრაფიულ ანიონიტებზე

რეზიუმე

АВ-16 და АВ-17 ანიონიტების ლიგანდების მატარებლად გამოყენებით დინამიკურ პირობებში შესწავლილია ტიტანის (IV) დესორბციის პროცესები ქრომატოგრაფიულ სისტემაში „პეროქსიტანილის იონი — ეთილენდიამინტეტრამარმეავას ანიონებით მოდიფიცირებული ანიონიტი“ და ვანადიუმის (IV) დესორბციის პროცესები სისტემაში „ვანადილის იონი — ნიტრილოტრიმარმეავას ანიონებით მოდიფიცირებული ანიონიტი“.

შესწავლილია გამოყენებული ელუენტების (კომპლექსონების ხსნარები, NaOH, HCl, H₂SO₄, NaCl, NaCl+HCl ნარევი, გამოხდილი H₂O) ქიმიური ბუნებისა და კონცენტრაციის გავლენა ტიტანის (IV) და ვანადიუმის (IV) დესორბციის ეფექტურობაზე ზემოაღნიშნულ სისტემებში.

მიღებული მონაცემები მეტყველებენ შესწავლილი სისტემების და რიგო
გამოკვლევული ელუენტების გამოყენების პერსპექტიულობაზე ტენზომეტრი
და ვანადიუმის (IV) კონცენტრირებისა და თანხლები მეტალთა იონებისაგან
დაცილების ქრომატოგრაფიული მეთოდების შემუშავებისათვის.

F. I. BROUCHEK, M. M. KARIAULI, A. L. GOZALOV

DESORPTION OF TITANIUM (IV) AND VANADIUM (IV) FROM ANYONITES, MODIFIED BY COMPLEXONS

Summary

The processes of titanium (IV) desorption were investigated in dynamic conditions in chromatographic system „peroxititanil-ion — anyonite, modified by ethylenediaminetetraacetic acid anyonites“, and vanadium (IV) desorption in the system „vanadil-ion—anyonite, modified by nitrilotriacetic acid anyons“ with the use of AB-16 and AB - 17 anyonites as sorbents — carriers of ligands.

The influence of chemical nature and concentration of the investigated eluents (solutions of complexons, NaOH, HCl, H₂SO₄, NaCl+HCl mixtures, distilled H₂O), on the effectiveness of titanium (IV) and vanadium (IV) desorption in the named systems, was studied.

The obtained results prove perspective of the use of the studied systems and some investigated eluents for the working of chromatographic methods of titanium and vanadium concentration and their separation from attendant metals.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Броучек Ф. И. Кариаули М. М., Гозалов А. Л. Изв. АН СССР, сер. химич., 1986, т. 12, № 4.
2. Лучинский Г. П. Химия титана, М.: Химия, 1971, с. 398.
3. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов, М.: Химия, 1978.

УДК 54:620.193.197

Г. Ш. ЭКИЗАШВИЛИ, А. Э. КАХАДЗЕ, Л. Ф. МЕКВАБИШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТБИЛИССКОГО МЕТРОПОЛИТЕНА

Подземные воды часто отличаются агрессивными свойствами. Такие воды были обнаружены при строительстве и эксплуатации сооружений Тбилисского метрополитена. Подземные воды во многом осложнили строительство и в дальнейшем создали проблему защиты от коррозии металлоконструкций и оборудования метрополитена в подземных водах и в парах этих вод. Все физико-химические характеристики вод, а также все условия эксплуатации являются внешними факторами коррозии. Изучение состава и характеристик подземных вод объясняется актуальностью вопроса защиты от коррозии огромного количества металлоизделий и сооружений метрополитена и сохранения металла от безвозвратного разрушения от коррозии.

Проектировщики и эксплуатационники должны иметь рекомендации по применению тех или иных материалов и по способам их защиты от коррозии в конкретных случаях эксплуатации.

Первые геологические и гидрогеологические исследования тбилисских подземных вод выполнены Абихом в 1859—1868 гг. [1]. Систематическое изучение тбилисских источников началось после установления Советской власти в Грузии [2, 3]. Тбилисские подземные воды (термальные) подробно изучены в 50-ых годах [4—7] и разделены на 2 группы:

I. Воды с температурой до 27° (источник Гогило) характеризуются содержанием сероводорода (в том числе, свободный — до 12 мг/л), повышенной минерализацией (до 1,1 г/л), значением рН в пределах 7—7,5.

II группа характеризуется повышенной температурой (до 46°), присутствием карбонатов и гидрокарбонатов, слабой минерализацией, значением рН 8,6—8,3. Ведущим анионом является хлор или сульфат. Сероводород практически отсутствует, наблюдается колебание газового состава во времени.

Агрессивность тбилисских минеральных вод изучалась почти 50 лет назад, и была определена коррозия всего трех металлов. Сделан вывод, что коррозия стали протекает различно, что объясняется изменением физико-химического состояния воды.

В связи со строительством Тбилисского метрополитена в 1964—1965 гг. геологи «Кавгипротранса» проводили изыскательские работы для изучения химического состава подземных вод по строительной трассе метрополитена на следующих участках города: баня Гогило, Институт курортологии, гарнизонная баня и др. Результаты химических анализов этих вод по объектам приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, по химическому составу эти воды характеризуются слабой и повышенной минерализацией (0,3—1,2 г/л) и являются сероводородно-сульфатно-хлоридно-натриевыми или хлоридно-гидрокарбонатно-натриевыми, имеют слабощелочную реакцию. Состав подземных вод скважины № 1 и № 2 в период 1964—1965 гг. меняется сравнительно незначительно. рН этих вод колеблется от 7,4 до 9,3;

содержание хлоридов — от 21,3 до 185,3 мг/л, сульфат-ионов — от 13,2 до 492,8 мг/л и суммарное содержание сероводорода — от 4,4 до 32,8 мг/л. В таблице 1 дана также классификация этих вод по Александрову.

Таблица 1

Состав и классификация подземных вод на трассе Тбилисского метрополитена (1964 — 1965 гг.)

Наименование объектов	рН	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ S	Тип воды по Александрову
		мг/л			
1964 г.					
ПК — 102	7,5	185,3	75,2	9,4	Сероводородно - хлоридно - гидрокарбонатно-натриевая
ПК — 102, штольная вода	7,5	136,5	492,8	32,8	Сероводородно - сульфатно - хлоридно - кальциево - натриевая
Скважина № 1	7,5	70,9	270,8	6,8	Сероводородно - сульфатно - хлоридно - натриевая
Скважина № 2	7,5	78,0	18,9	15,5	Сероводородно - хлоридно - гидрокарбонатно - натриевая
1965 г.					
Скважина № 1	8,6	67,4	298,2	10,7	Сероводородно-сульфатно-хлоридно-натриево-кальцевая
Глубокая скважина № 1	9,3	52,3	28,8	11,2	Сероводородно - гидрокарбонатно-хлоридно - натриевая
Скважина № 2	9,1	67,4	13,2	19,7	Сероводородно - хлоридно - натриевая
Скважина № 6	8,4	78,0	28,6	13,9	Сероводородно - хлоридно - гидрокарбонатно - натриевая
Скважина № 7	7,4	21,3	291,7	4,4	Сероводородно - сульфатно - гидрокарбонатно-кальциево-натриевая
Скважина № 8	9,3	56,7	30,1	14,1	Сероводородно - гидрокарбонатно - хлоридно-натриевая

В связи с расширением строительства Тбилисского метрополитена и с целью систематического исследования коррозии, с 1967 года по настоящее время нами проводилось изучение химического состава подземных вод на перегоне станций «Площадь Ленина» — «300 арагвинцев» по следующим участкам и объектам метрополитена:

- Участок I — ВК—6 (вентиляционная камера), МДП—8 (местная дренажная перекачка) (ст. «26 комиссаров»);
- Участок II — ВШ—2 (вентиляционная шахта), ПК—98 (между перегонами ст. «26 комиссаров» и «300 арагвинцев»);
- Участок III — СУ—7 (санузел), МДП—9 (ст. «300 арагвинцев»);
- Участок V — МДП ПП—7 (местная дренажная перекачка понизительной подстанции) (ст. «300 арагвинцев»), МДП—7 (ст. «26 комиссаров»).

Таким образом, определение состава воды (а также атмосферы) проводилось на 9 разных объектах Тбилисского метрополитена в течение 1967—1985 гг., с некоторыми перебоями в 1972—1979 гг. Результаты химического анализа вод приведены в таблице 2. Анализы

даны по начальным, промежуточным и конечным наиболее часто встречающимся показателям состава вод.

Химические анализы вод проводились с применением классических методов [8].



Таблица 2

Характер изменения отдельных показателей во времени (за 18 лет) по разным участкам

Показатели	Участки				
	I	II	III	IV	V
a ⁺	Изменяется на 1 порядок (20,9—302)	То же (72,9—253,5)	То же (20,2—562,6)	Мало изменяется (192—353)	Изменяется на 1 порядок (46—375)
M ²⁺	Изменяется на 2 порядка (2,4—107,2)	Колеблется (32,5—112)	То же (6—50,7)	То же 14,2—78	То же 2,4—71
Ca ²⁺	Изменяется на 1 порядок (68,5—570,2)	То же (69,8—462)	Колеблется (68—256)	Мало изменяется (282—462)	То же (132,3—331)
Cl ⁻	Колеблется (31—150,2)	То же (19,5—127,8)	То же (10,5—113,6)	Мало изменяется (75,6—127)	Колеблется (33—180,8)
HCO ₃ ⁻	Мало изменяется (146,4—353,2)	То же (157—541)	То же (158—177)	То же (148,8—270)	Колеблется (13,6—280)
SO ₄ ²⁻	Колеблется (750—1668,6)	То же (25—1563)	То же (64,6—1252)	Мало изменяется (965—1563)	Колеблется (706,5—1223,8)
CO ₂	Исчезает (17,6—нет)	Мало изменяется (2—4,4)	То же (2,3—8,8)	То же (2,0—4,5)	То же (4,1—9,4)
H ₂ S	Меняется (52,2 — следы—нет)	То же (нет—20)	То же (следы.—20,8—нет)	Мало изменяется (0,85—2,8)	Меняется (78,8—следы—нет)
pH	7,0—8,1	7,1—7,5)	7,1—8,1	7,1—8,1	7,1—8,2
T, °C	10—20	14—20	8—20	6—18	6—19
Сухой остаток, г/л	2,1—3,5	2,8—3,6	2,5—3,2	1,5—2,8	1,6—2,3
Общая минерализация, г/л	2,0—3,1	2,1—3,1	2,1—2,9	1,2—2,5	1,2—2,1

Отдельные объекты, где брались подземные воды для анализа, из-за сходства химических показателей в течение многих лет объединены по участкам.

Согласно данным таблицы 2 можно сделать следующее заключение.

Подземные воды по трассе Тбилисского метрополитена по химическому составу в основном относятся к сероводородным сульфатно-кальциево-натриевым (участки I и IV), сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевым (участок II), сульфатно-натриево-кальциевым (участки III и V) хлоридным водам. По данным минерализации (1,2—3,1 г/л), эти воды принадлежат к слабоминерализованным водам; по температурным показателям (6—20°) — они не являются водами глубинного происхождения и считаются холодными водами. Реакция этих вод слабощелочная (pH 7,0—8,2).

Необходимо отметить, что содержание отдельных ионов и газов изменяется во времени. Изменяется также содержание и местонахождение сероводорода в этих водах. Как видно по данным 1964—1965 гг. (таблица 1), все изучаемые воды относятся к сероводородным водам с содержанием сероводорода в количестве от 4,4 до 32,2 мг/л. Примерно в этих же районах города (участки I—V) количество сероводорода в 1967 г. доходило до 52,2 (участок I) и 78,8 мг/л (участок V). В дальнейшем содержание сероводорода по всем изучаемым участкам (даже в районе сероводородных источников города) совершенно нестабильное

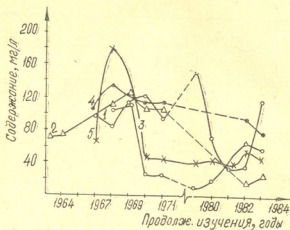


Рис. 1. Изменение содержания хлорид-ионов в подземных водах

(то исчезает, то следы), и среднее содержание его за 1967—1984 гг. находится в пределах от 0,06 до 20,8 мг/л. Отмечается полное исчезновение сероводорода на участке I в 1981—1984 гг., на участке II — в 1969, 1971, 1981 гг. и появление его в стабильном количестве — 12,8 — 20,4 мг/л (ПК 98). На участке III — резко меняется содержание сероводорода от следов до 20,8 мг/л и полностью исчезает в 1983—1984 гг.; на участке V, где в 1967 г. была обнаружена максимальная концентрация сероводорода (78,8 мг/л), с 1968 по 1983 гг. его содержание колеблется в малых количествах (от 0,06 до 6,2 мг/л) и полностью исчезает в 1984 г.

Таким образом, в настоящее время воды с содержанием H_2S от 12,8 до 20,4 мг/л обнаруживаются только на участке II (ПК 98 — между перегонами ст. «26 комиссаров» и «300 арагвинцев»).

Для полной иллюстрации характера изменения содержания основных составляющих изучаемых вод на рис. 1—3 даны кривые зависимости отдельных показателей химического состава этих вод от времени на разных участках метрополитена.

Содержание иона Na^+ по всем участкам метрополитена носит неравномерный характер; максимальное его количество (434 и 562,6 мг/л) находится на участке III (соответственно в 1968 г. и 1971 г.) и на этом же участке находится минимальное его количество (20,2 мг/л) в 1980—1981 гг. Среднее количество ионов Na^+ за 1983—1984 гг. находится в пределах 60—260 мг/л.

Максимальное содержание (112 мг/л) иона Mg^{2+} наблюдается в водах на участках I и II в начале и в конце наблюдения (на участке I). В остальных случаях содержание иона Mg^{2+} уменьшается по сравнению с начальным содержанием, с некоторыми максимумами в 1980 и 1982 гг. (участок V).

Содержание иона Ca^{2+} резко падает на участке II (от 462 до 19,5 мг/л в последние годы). Его распределение по участкам неравно-



1969, 1984 გ.), на участке II (1969 г.). Большой разброс содержания SO_4^{2-} по участкам и по годам, по-видимому, объясняется изменением направления движения подземных вод после обделки тоннелей и частично химической реакцией ионов с компонентами бетона.

По всем изучаемым участкам метрополитена замечается снижение, а по некоторым участкам (I и II) — полное исчезновение углекислого газа. Максимальное количество CO_2 (от 10 до 17 мг/л) и тут же полное исчезновение обнаружено на участке I. На остальных участках за последний год содержание CO_2 увеличилось до 6—8 мг/л.

На рис. 3 наглядно иллюстрировано резкое изменение по годам и по участкам содержание сероводорода в водах. Его присутствие по всем изучаемым участкам метрополитена во время строительства и эксплуатации тоннелей постоянно колеблется. Следы сероводорода отмечены по всем участкам. Его максимальное количество (78,8 мг/л — участок I, 52,2 мг/л — участок V, 20,8 мг/л — участок III) обнаружено в 1967 г. На этих же участках в последующие годы отмечаются то следы, то полное исчезновение сероводорода. Стабильность его содержания в пределах 12,8 — 20,4 мг/л в последние годы отмечается на участке II (ПК 98).

Отсутствие закономерности изменения количества и местонахождения сероводорода с одновременным непостоянством содержания ведущих ионов в подземных водах Тбилисского метрополитена осложняли дальнейшие задачи по определению степени агрессивности этих вод и потребовали проведения тщательных систематических и долгосрочных исследований коррозии в этих средах.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 08.03.1985

ბ. ნაიზაშვილი, ა. ბახაძე, ლ. მამუკაშვილი

თბილისის მეტროპოლიტენის მიწისქვეშა წყლების ქიმიური შედგენილობის ცვლილებების შესწავლა

რეზიუმე

1964—1985 წ.წ. ჩატარდა თბილისის მეტროპოლიტენის მიწისქვეშა წყლების ქიმიური შედგენილობის ცვლილებების შესწავლა. დადგენილია, რომ ეს მიწისქვეშა წყლები გოგირდწყალბადიან სულფატ-კარბონატ-ქლორნატრიუმის წყლების ტიპისაა, რომელთა შედგენილობა იცვლება დროისა და ადგილმდებარეობის მიხედვით. მაგალითად, მეტროპოლიტენის გვირაბების მშენებლობისა და შემდგომი ექსპლუატაციის პერიოდში გოგირდწყალბადი მთლიანად არ იკარგება; არის შემთხვევა, როცა მისი მაქსიმალური შემცველობა 78,8 მგ/ლ აღწევს. ეს წყლები არის ცივი, სუსტი მინერალიზაციის მქონე, ნეიტრალური.

მეტროპოლიტენის მიწისქვეშა წყლების ქიმიური შედგენილობის არასტაბილურობა და არაკანონზომიერი ცვლილებობა დროისა და ადგილმდებარეობის მიხედვით ართულებს ამ წყლების კოროზიული აგრესულობის ხარისხის ზუსტად განსაზღვრას ლითონკონსტრუქციების მიმართ, რაც მოითხოვს უფრო სისტემატურ და ხანგრძლივ კვლევათა ჩატარებას.



STUDIES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF GROUND WATERS IN TBILISI SUBWAY

Summary

The studies of the chemical composition and changes in the character of ground waters along the Tbilisi subway route were performed from 1964 to 1985. It is shown that these waters are hydrogen sulfide sulfate-carbonate-chloride-sodium ones. The component contents vary on different areas of the subway and with the passage of time. For example at different time of the subway construction and the tunnel exploitation hydrogen sulfide content varied from its traces or disappearance to maximum content of 78.8mg/l. These waters are cold, slightly mineralized, neutral.

Instability and irregular changes in the amount and location of components of the Tbilisi subway ground waters made more difficult the problem on determination of corrosive action of these waters on metal structures and required careful systematic and long term investigations.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Абиш Т. В. Отчет Комитета по использованию тифлисских минеральных вод. Тифлис, 1870, 105 с.
2. Мелива Ф. С. Изучение и эксплуатация минеральных вод и лечебных грязей на курортах Груз.ССР, Тбилиси, Грузмедгиз, 1953, с. 812.
3. Качаравა Д. В. Изучение и эксплуатация минеральных вод и лечебных грязей на курортах Груз. ССР, Тбилиси, Грузмедгиз, 1953, с. 117.
4. Бакрадзе И. В. Изучение и эксплуатация минеральных вод и лечебных грязей на курортах Груз. ССР. Тбилиси, Грузмедгиз, 1953, с. 126.
5. Котрикадзе Н. С., Коридзе И. Т. Изучение и эксплуатация минеральных вод и лечебных грязей на курортах Груз. ССР, Тбилиси, Грузмедгиз, 1953, с. 312.
6. Эристави Д. И., Китуашвили Н. А. Труды Грузинского политехнического института, 1955, № 5, (40), с. 56.
7. Эристави Д. И. Минеральная вода и ее химический анализ. Тбилиси, Изд. «Техника და შრომა», 1954, с. 155.
8. Резников Л. А., Муликовская Е. П. Методы анализа природных вод. М., 1963.

УДК 548.736.5.737

Г. В. ЦИЦАДЗЕ, М. И. МАЦАБЕРИДЗЕ, А. С. БАЦАНОВ, Ю. Т. СТРУЧКОВ,
 Т. И. ЦИВЦИВАДЗЕ, Л. В. ГВЕРДЦИТЕЛИ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИАЦЕТАТОДИАКВО- БИС(ИЗОНИКОТИНАМИДО)-НИКЕЛЯ (II)

Настоящая статья продолжает цикл работ по изучению строения комплексов микроэлементов с биоактивными лигандами [1—4].

Нами проведено рентгеноструктурное исследование комплекса $Ni(CH_3COO)_2(AINK)_2(H_2O)_2$ (I), где АИНК — амид изоникотиновой кислоты. Целью исследования было установление способа координации с металлом АИНК-лигандов и ацетатных групп.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом 4-кружном дифрактометре «Хилгер—Уоттс Y—290» (излучение MoK_{α} , графитовый монохроматор) при комнатной температуре, а вычисления — на ЭВМ «Эклипс S/200» по программам INEXTL [5].

Кристаллы I моноклинные, $a = 11,1322(5)$, $b = 8,5850(5)$, $c = 10,5264(5)$ А, $\beta = 107,18(5)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$. Методом $\theta/2\theta$ — сканирования измерены интенсивности 2003 независимых отражений с $I \leq 2\sigma$ ($\theta \leq 30^\circ$).

Структура расшифрована стандартным методом тяжелого атома. Все атомы водорода выявлены объективно разностным синтезом электронной плотности. Неводородные атомы учтены в анизотропном, а атомы водорода — в изотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов до $R = 0,028$ и $K_w = 0,032$ (использована весовая схема $W = 1/\sigma_p^2 + (0,02/F_{изм})^2$). Позиционные и тепловые параметры атомов приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура I построена из дискретных молекул $Ni(CH_3COO)_2(AINK)_2(H_2O)_2$ (рис. 1). Атом Ni находится в центре симметрии и имеет слабо искаженную октаэдрическую координацию гетероциклическими атомами азота двух моновалентных АИНК-лигандов и четырьмя атомами кислорода двух моновалентных ацетат-анионов и двух молекул воды. Длины связей Ni—O(ацетат) 2,059(1) А и Ni—OH₂ 2,065(2) А. близки к наиболее типичным значениям 2,05—2,06 А [6] и около 2,08 А [7] соответственно. Такая же, как в I координация атома Ni реализуется в комплексах $Ni(CH_3COO)_2(H_2O)_2L_2$, где L — пиридин (II) [8] и N, N-диэтилникотинамид (III) [3]. Однако длины связей в комплексах I—III несколько различаются. В II длина связи Ni—N также, как в I (2,100(6) А), но длины связей Ni—O(ацетат) и Ni—OH₂ сильно неэквивалентны (2,050(5) и 2,102(5) А соответственно). Напротив, в III последние фактически такие же, как в I (2,064(1) и 2,069(1) А), а связь Ni—N несколько длиннее (2,131(2) А).

Координаты атомов ($\times 10^4$, для H $\times 10^3$) и тепловые факторы*

Атом	X	Y	Z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ni	0	0	1/2	2,06(1)	1,93(1)	1,59(1)	-0,12(2)	0,62(1)	-0,02(2)
O(1)	5684(2)	2840(3)	4150(2)	3,19(8)	6,4 (1)	3,54(8)	-1,11(8)	1,53(7)	0,57(8)
O(2)	-715(1)	2177(2)	4389(1)	3,09(7)	2,18(6)	2,02(6)	0,25(5)	1,02(5)	-0,12(5)
O(3)	-1018(1)	3117(2)	6245(1)	3,25(7)	2,89(7)	2,12(6)	0,13(6)	1,12(5)	-0,30(5)
OW	458(2)	575(2)	6990(2)	3,16(7)	2,54(6)	1,76(6)	0,10(6)	0,79(5)	0,04(5)
N(1)	1806(2)	755(2)	5015(2)	2,15(7)	2,25(7)	2,02(7)	-0,09(6)	0,70(6)	0,04(6)
N(2)	6263(2)	2516(3)	6373(2)	2,46(8)	5,8 (1)	3,04(9)	-1,01(9)	0,83(8)	-0,32(9)
C(2)	2044(2)	1617(3)	4047(2)	2,37(9)	3,0 (1)	2,43(9)	-0,08(8)	0,61(7)	0,53(8)
C(3)	3187(2)	2171(3)	4084(2)	2,68(9)	3,5 (1)	2,78(9)	-0,35(8)	0,97(8)	0,90(9)
C(4)	4206(2)	1849(3)	5180(2)	2,13(9)	2,72(9)	2,59(9)	-0,22(7)	0,94(7)	-0,30(8)
C(5)	3998(2)	949(3)	6173(2)	2,20(9)	3,8 (1)	2,32(9)	-0,11(8)	0,39(7)	0,34(8)
C(6)	2803(2)	419(3)	6066(2)	2,50(9)	3,4 (1)	2,23(8)	-0,24(7)	0,61(7)	0,58(7)
C(7)	5481(2)	2453(3)	5189(2)	2,40(8)	3,4 (1)	3,3 (1)	-0,35(9)	1,17(8)	-0,17(9)
C(8)	-1022(2)	3202(2)	5036(2)	3,87(8)	2,11(8)	2,27(8)	-0,45(7)	0,71(6)	-0,14(7)
C(9)	-1670(3)	4649(3)	4283(3)	1,0 (1)	2,3 (1)	3,5 (1)	0,29(7)	1,04(9)	0,23(8)

Атом	X	Y	Z	B_{110}	Атом	X	Y	Z	B_{110}
Hw	58(2)	-1(4)	769(3)	4,3(7)	H'w	-14(3)	130(4)	706(3)	6,0(8)
H/N(2)/	624(3)	234(3)	711(3)	4,2(7)	H'/N(2)/	722(3)	278(4)	641(3)	6,0(8)
H/C(2)/	128(2)	187(3)	329(3)	3,0(5)	H'/C(3)/	328(2)	283(3)	333(3)	4,3(7)
H/C(5)/	461(2)	66(3)	689(3)	3,5(6)	H'/C(6)/	265(2)	-29(3)	577(3)	3,5(6)
H/C(9)/	-168(3)	446(4)	333(3)	6,3(9)	H'/C(9)/	-250(4)	470(3)	419(4)	9, (1)
H*/C(9)/	-133(3)	568(4)	464(3)	7,4(9)					

* Анизотропные в форме $T = \exp [-1/4 (B_{11}h^2a^* + \dots + 2B_{12}hkab^* + \dots)]$, B_{110} в (Å)²

Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град.)

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Ni—O(2)	2,059(1)	C(3)—C(4)	1,386(3)	C(7)—N(2)	1,340(3)
Ni—Ow	2,065(2)	C(4)—C(5)	1,373(3)	C(7)—O	1,227(3)
Ni—N(1)	2,108(2)	C(5)—C(6)	1,376(4)	C(8)—O(2)	1,251(3)
N(1)—C(2)	1,333(3)	C(6)—N(1)	1,341(3)	C(8)—O(3)	1,263(3)
C(2)—C(3)	1,380(4)	C(4)—C(7)	1,509(3)	C(8)—C(9)	1,507(3)

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
O(2)NiOw	93,25(6)	C(3)C(4)C(7)	118,3(2)	O(2)C(8)C(9)	117,4(2)
O(2)NiN(1)	90,16(6)	C(5)C(4)C(7)	123,9(2)	O(3)C(8)C(9)	117,7(2)
OwNiN(1)	88,26(7)	C(4)C(5)C(6)	119,6(2)	NiOwHw	127(2)
NiN(1)C(2)	123,0(2)	C(5)C(6)N(1)	123,1(2)	NiOwH'w	119(2)
NiN(1)C(6)	119,8(2)	C(4)C(7)O(1)	120,5(2)	HwOwH'w	108(3)
C(2)N(1)C(6)	117,1(2)	C(4)C(7)N(2)	116,7(2)	C(7)N(2)H/N(2)/	126(2)
N(1)C(2)C(3)	123,1(2)	O(1)C(7)N(2)	122,8(2)	C(7)N(2)H'/N(2)/	119(2)
C(2)C(3)C(4)	119,3(2)	NiO(2)C(8)	129,1(1)	H/N(2)/N(2)H'/N(2)	115(3)
C(3)C(4)C(5)	117,7(2)	O(2)C(8)O(3)	124,9(2)		

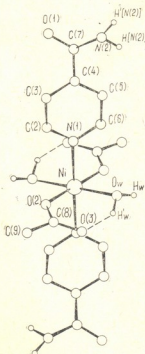
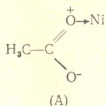


Рис. 1. Строение молекулы I (атомы водорода Ру- и Ме-групп не показаны)

Ацетат-анион плоский; он наклонен на $17,5^\circ$ к координационной плоскости NiO_4 . Интересно отметить, что в I и II связь C—O с координированным атомом кислорода немного короче, чем с некоординированным (в I, 251(3) и 263(3), во II, 247(3) и 264(3) Å), в то вре-

мя, как для большинства комплексов металлов с монодентатными карбоксилат-анионами характерно обратное соотношение [6]. Наблюдаемую в I и II аномалию можно объяснить существенным вкладом в координацию ацетат-аниона формы (A):



На донорно-акцепторный характер связи Ni—O(ацетат) указывает близость ее по длине к связи Ni—OH₂. Действительно, в комплексе III, где соотношение длин связей C—O обычное, связь Ni—O(ацетат) короче, чем Ni—OH₂.

Плоскость гетероцикла АИНК-лиганда почти перпендикулярна плоскости NiO₄ (двугранный угол 86,0°) и находится в скрещенной (бисекторной) конформации относительно связей Ni—O. Связь C(4)—C(7) копланарна гетероциклу, а связь Ni—N(1) наклонена к нему на 2,9°. Амидная группа плоская (включая атомы водорода) с точностью до 3σ и повернута на 20,1° относительно плоскости гетероцикла. Ее геометрические параметры обычные [9]. В целом геометрия АИНК-лиганда хорошо согласуется с найденной в предшествующих работах [1, 2, 4].

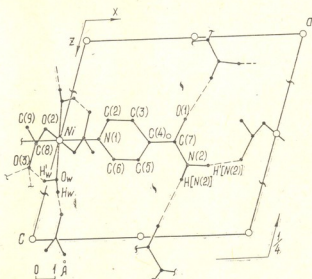


Рис. 2. Водородные связи в структуре I

Молекула воды образует атомом Н'w внутримолекулярную водородную связь с некоординированным атомом О(3) ацетат-аниона (табл. 3, рис. 1). Эта связь сильно нелинейна (угол OwН'wО(3) 143(3)°), так как включена в 6-членный металлоцикл. Другой атом водорода Нw молекулы воды и атом Н' (N(2)) амидной группы образуют прочные межмолекулярные водородные связи (рис. 2) также с атомом О(3) (что, по-видимому, и способствует стабилизации формы А). Эти связи объединя-

Водородные связи в структуре I

Связь D—H...A	Расстояния, Å			Угол, град
	D...A	D—H	H...A	
Ow—Hw...0(3) ^{a)}	2,759(2)	0,79(3)	1,99(3)	D—H—A 164(3)
Ow—H'w...0(3) ^{b)}	2,704(2)	0,93(3)	1,91(3)	143(3)
N(2)—H/N(2)/...0(1) ^{c)}	3,242(3)	0,84(3)	2,41(3)	171(3)
N(2)—H'/N(2)/...0(3) ^{d)}	3,004(3)	0,97(3)	2,05(3)	171(3)

Преобразования симметрии, связывающие атом А с базисным:

^{a)}—x, y—1/2, z/2—z; ^{b)} x, y, z; ^{c)} x, 1/2—y, 1/2+z; ^{d)} x+1, y, z

ют молекулы в трехмерный каркас. Второй амидный атом водорода H/N(2)/ участвует в очень слабой межмолекулярной связи с амидным кислородом.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина
 Институт элементоорганических соединений
 им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступило 23.02.1985

ბ. ცინცაძე, მ. მაცაბერიძე, ა. ბაცანოვი, ი. სტრუჩკოვი, თ. წიფჩივაძე,

ლ. გვერდსიძე

დიაცეტატიდაკვა-ბის(იზონიკოტინამიდო)-ნიკელის (II) კრისტალური სტრუქტურა

რეზიუმე

დადგენილია $Ni(CH_3COO)_2 \cdot (ANHK)_2 \cdot (H_2O)_2$ კრისტალური სტრუქტურა (მონოკლინური სინგონია, $a=11,1322(5)$, $b=8,5850(5)$, $c=10,5264(5)$ Å, $\beta=107,18(5)^\circ$, $Z=4$, სივრცობრივი ჯგუფი $P2_1/c$, დიფრაქტომეტრული ექსპერიმენტი).

ცენტრალურ კომპლექსწარმომქმნელ იონს (Ni) აქვს ოდნავ დამახინჯებული ოქტაედრული კოორდინაცია, რომელიც ხორციელდება ორი მონოდენტატური აცეტატ-იონის უანგბადის, წყლის ორი მოლეკულის უანგბადისა და ორი ჰეტეროციკლის აზოტის მეშვეობით $(Ni(O_{CH_3COO^-})_2(O_{H_2O})_2(N_{ANHK})_2)$.

G. V. TSINTSADZE, M. I. MATSABERIDZE, A. S. BATSANOV, YU. STRUCHKOV,
 T. I. TSIIVTSIVADZE, L. V. GVERDTSITELI

CRYSTALLINE STRUCTURE OF DIACETATDIAQUA-BIS (IZONICOTINE-AMIDO) NICKEL (II)

Summary

The article contains the results of crystalline structure deciphering $Ni(CH_3COO)_2 \cdot (ANHK)_2 \cdot (H_2O)_2$ (monoclinic cingonia, $a=11,1322(5)$, $b=8,5850(5)$, $c=10,5264(5)$ Å, $\beta=107,18(5)^\circ$, $Z=4$, $P2_1/c$, diffractometric experiment). Nickel has lightly distorted octaedric configuration.



1. Мацаберидзе М. И., Бацанов А. С., Герр Р. Г., Стручков Ю. Т., Цинцадзе Г. В. Коорд. химия, 1985, т. 11, № 3, с. 411.
2. Мацаберидзе М. И., Бацанов А. С., Стручков Ю. Т., Цинцадзе Г. В. Коорд. химия, 1985, т. 11, № 11, с. 1550.
3. Цинцадзе Г. В., Микелашвили З. В., Ибрагимов Б. Т., Цивцивадзе Т. И. Сообщения АН ГССР, 1979, № 93, с. 597.
4. Цинцадзе Г. В., Кигурадзе Р. А., Шнулин А. Н., Амирасланов И. Р. Труды Грузинского политех. института, 1980, № 11, с. 232.
5. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.
6. Порай-Кошиц М. А. Итоги науки и техники, ВИНТИ АН СССР, «Кристаллохимия», 1981, т. 15, с. 3.
7. Prout S. K., Walker C., Rossotti F. J. C. J. Chem. Soc., A, 1971, p. 556.
8. Drew T., Hursthouse M. B., Thornton F. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, N 15, p. 1658.
9. Chakrabarti P., Dunitz J. D., Helv. Chim. Acta, 1982, v. 65, N 5 p. 1555.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67 : 543.226

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Л. К. КВАНТАЛИАНИ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ,
 М. Л. КАНТАРИЯ

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ГИДРОТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ КЛИНОПТИЛОЛИТА

Важной характеристикой цеолитов является их термическая и гидротермическая стабильность. Стабильность цеолитной структуры в значительной степени зависит от природы обменных катионов. В этой связи получение и исследование катионзамещенных форм цеолитов имеет важное практическое значение.

На основе природного клиноптилолита месторождения Дзегви (ГССР) нами были приготовлены катионзамещенные формы клиноптилолита (Кл): LiКл, NaКл, KКл и CsКл.

Для проведения ионообменного процесса применялись 0,1 н водные растворы соответствующих солей (LiCl, NaCl, KCl и CsCl). Соотношение было взято следующее: 6 мл свежеприготовленного раствора на 1 г клиноптилолита.

С целью достижения более высокой степени катионного обмена обработка велась при интенсивном перемешивании в течение 30 мин при температуре 100°. Затем обработанный клиноптилолит промывался дистиллированной водой, после чего вновь обрабатывался водным раствором соли. Клиноптилолит подвергался трехкратной обработке. Затем раствор фильтровался и промывался дистиллированной водой до полного вымывания Cl-ионов и высушивался при температуре ~80°. Сохранность кристаллической структуры контролировалась рентгенографически.

Таблица 1

Химический состав катионзамещенных форм цеолитов

Окисные компоненты, вес. %	Образец				
	Исходн. Кл	LiКл	NaКл	KКл	CsКл
SiO ₂	61,30	62,15	64,12	63,60	64,59
Al ₂ O ₃	13,30	13,71	13,65	13,80	13,60
Fe ₂ O ₃	3,40	3,45	3,50	3,36	3,54
CaO	6,30	3,27	3,40	4,23	3,93
MgO	1,80	1,80	1,78	1,76	1,80
Li ₂ O	—	4,12	—	—	—
Na ₂ O	2,00	1,60	4,13	1,62	1,78
K ₂ O	1,18	1,09	1,11	3,96	1,12
Cs ₂ O	—	—	—	—	3,22
H ₂ O	10,50	8,43	8,14	7,63	6,16

Химический состав полученных нами катионзамещенных форм приведен в таблице 1. Образцы полученных катионных форм помещались в эксикатор с целью изучения регидратации при P/P_с = 0.4. После регидратирования образцы подвергались полному термическому анализу.

Термический анализ проводился на дериватографе марки ОД-102 (Венгрия) системы Паулик, Паулик, Эрдей. Образцы нагревались до 1000° со скоростью 10°/мин. Эталонной была взята окись алюминия. Атмосфера в печи — воздух. Дериватограммы исследованных нами образцов почти идентичны. На рисунке 1 приведена дериватограмма исходного природного клиноптилолита.

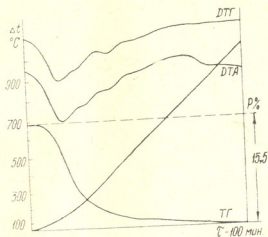


Рис. 1. Дериватограмма природного клиноптилолита месторождения Дзегви

Из данных термограмм количественно определялись сорбционный объем по воде, температурный интервал процесса дегидратации, максимальная температура скорости дегидратации; определялись также энергии активации того же процесса по методу [1]. Изучалась регидратационная способность клиноптилолитов в широком температурном интервале. Полученные нами экспериментальные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Данные термического анализа для клиноптилолитов

Образец	Ионный радиус, Å	Общая потеря веса, %	Температурный интервал дегидра- тации, °C	Темпер. макс. ск-ти дегид., °C	E, кДж/моль	Регидратационная способность (вес. %) образцов, прокаленных до °C				
						600	700	800	900	1000
Природн. Кл		15,5	50—650	160	26,35	5,4	3,1	2,0	0,7	—
LiКл	0,66	14,4	50—600	160	18,41	3,9	2,7	1,1	—	—
NaКл	0,98	13,9	50—600	150	18,83	4,0	2,9	1,7	0,8	—
ККл	1,33	12,8	50—620	150	17,57	4,9	3,5	2,1	1,2	—
CsКл	1,67	12,0	50—600	150	15,48	3,0	2,4	2,0	1,0	—

Как видно из данных таблицы, дегидратация образцов заканчивается при ~600°. Содержание воды в исходном клиноптилолите составляет 15,5%. В катионзамещенных формах оно уменьшается с увеличением ионного радиуса обменного катиона, что связано, главным образом, со стерическим фактором.

Величина энергии активации (E) процесса дегидратации в изученных клиноптилолитах находится в интервале 15—26 кДж/моль. Такие

значения E характерны для диффузии воды в цеолитах. Сравнительно повышенное значение E дегидратации исходного клиноптилолита обусловлено более прочной связью молекул воды с катионами кальция исходный образец — кальциевая форма клиноптилолита). В литературе часто отмечается, что наиболее прочно связанная вода в цеолитах удерживается прежде всего кальцием [2].

Проверка регидратационной способности клиноптилолитов показала, что термическая обработка указанных образцов при $t > 500^\circ$ приводит к уменьшению этой способности, что говорит об определенных структурных изменениях в каркасе при прокаливании этих образцов ($> 500^\circ$). Более высокой термостабильностью характеризуется калиевая форма клиноптилолита (ККл), что подтверждается и данными рентгенодифрактометрии. Из литературных данных известно, что калийзамещенные цеолиты всегда более термостабильны, и введение иона калия в состав цеолита приводит к общему упорядочению всей структуры [3].

Проверена также гидротермическая стабильность указанных выше образцов. Образцы прокаливались при 600° (2ч) в среде водяного пара. Обработанные таким образом клиноптилолиты характеризуются более высокой регидратационной способностью, чем те же образцы, прокаленные в таких же условиях на воздухе. Результаты исследования приведены в таблице 3.

Таблица 3

Регидратационная способность цеолитов, термообработанных при 600° , 2ч

Образец	Регидратационная вода после прокаливания (вес. %)	
	на воздухе	в среде водяного пара
LiКл	0	
NaКл	2,5	8,1
ККл	3,9	8,3
СьКл	3,6	10,8
		8,8

Как видно из данных таблицы, регидратационная способность везде увеличивается после гидротермической обработки. Например, ККл, прокаленный на воздухе при 600° (2ч), восстанавливает 3,9% воды, а гидротермическая обработка того же образца приводит к увеличению этой способности до 10,8%. Гидротермически обработанный ККл после прокаливания на воздухе до 1000° все еще восстанавливает 7,3% воды, что говорит об определенном повышении термостабильности данного цеолита.

Методом ИК-спектроскопии в области колебаний кристаллического каркаса цеолитов ($400 - 1300 \text{ см}^{-1}$) нами изучены ИК-спектры природного клиноптилолита и его катионзамещенных форм, обработанных при 600° как на воздухе, так и в среде водяного пара.

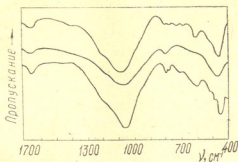
Образцы прессовались с KBr в соотношении 1,3 : 800. Съемка спектров производилась на спектрофотометре UR-10 (К. Цейсс, Йена).

Полученные спектральные данные хорошо сопоставимы с данными термического анализа. На рисунке приведены спектры калийзамещенного клиноптилолита, того же образца, прокаленного на воздухе при 600° в течение двух часов и прокаленного в таких же условиях в среде водяного пара. Как видно из спектроскопических данных, прокаливание на воздухе калийзамещенного клиноптилолита в течение двух часов почти полностью разрушает кристаллическую структуру цеолита, тогда как прокаливание того же образца в таких же условиях в среде водяного пара приводит к получению термостабильного клиноптилолита.

Роль паров воды в процессе стабилизации в наших случаях не совсем ясна. Можно предполагать, что пары воды облегчают выход алю-

მინია იზ კარკას [4—6], ი სტაბილიზაცია სვიაზანა ს პერერასპრედელენიემ კატიონის ვ კარკასე ცეოლიტა.

ნესმორა ნა თო, ჩო აბიასენიე სტაბილიზაციი სტრუქტურა ტრებუეტ დალნიესიე ისსლედივანი, ნეობხიდიო ატმეტი, ჩო ჰიდროტერმიჩესკაია



რის. 2. კალიზამეცენიენიე ფორმა კლინოპტილოლიტა: 1 — ისხოდია ფორმა; 2 — პროკალენია პრი 600° (2ა) ნა ვოიდე; 3 — პროკალენია პრი 600° (2ა) ვ სრდე ვოიანიე პარა

ობრახტკა კატიონზამეცენიენიე ფორმა კლინოპტილოლიტა ვ პრევიდენიენიე უსლოვიას სპოსობსტუეტ უვლიჩენიუ იხ ტერმოსტაბილნიესი. ვიშეოზნაჩენიე ნაბლუდენიე იმეეტ ვაჟნიე პრაქტიჩესკიე ზნიაჩენიე პრი ისპოლზოვანიი კლინოპტილოლიტა ვ რაზნიე კატიონიენიე ფორმახ ვ თაქიე პროცესაჲ, გდე ცეოლიტნიე მატერიასი პოდვერგაიუთა ვოიდეივნიუ ვისოკიე ტემპერატურა ვ პრესუტსვიი ვოიანიე პარა.

ინსტიტუტ ფიზიჩესკიი ი ორგანიჩესკიი ხიმიი
იმ. პ. გ. მელიკიშვილი ან გსსრ

პოსტუპილო 01.03.1985

ა. ციციშვილი, ლ. კვანტალიანი, ღ. შივაშვილი, მ. ჰანთარა

კლინოპტილოლიტის კატიონჩანაცვლავალი ფორმების თერმული და
ჰიდროთერმული სტაბილუბა

რეზიუმე

თერმული ანალიზის მეთოდით შესწავლილია ძეგვის საბადოს ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის საფუძველზე მომზადებული ლითიუმის, ნატრიუმის, კალიუმისა და ცეზიუმის კატიონჩანაცვლებული ფორმები.

თერმოგრამების მიხედვით რაოდენობრივადაა განსაზღვრული წყლის შემცველობა ნიმუშებში, დეჰიდრატაციის ტემპერატურული ინტერვალი და ამ პროცესის მაქსიმალური სიჩქარის ტემპერატურა. განსაზღვრულია დეჰიდრატაციის აქტივაციის ენერგია. შესწავლილია კლინოპტილოლიტების დეჰიდრატაციული უნარი დიდ ტემპერატურულ ინტერვალში. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული პარამეტრების სიდიდე დიდადაა დამოკიდებული ჩანაცვლებული კატიონის ბუნებაზე.

შემოწმებულია აღნიშნული ნიმუშების ჰიდროთერმული სტაბილუბა. ნიმუშები ცხელდებოდა 600°-ზე 2 საათის განმავლობაში, წყლის ორთქლის გარემოში. ნაჩვენებია, რომ ამგვარად დამუშავებული ნიმუშები გაცილებით მაღალი რეჰიდრატაციული უნარით ხასიათდებიან.

ინფრაწითელი სპექტრული მონაცემების მიხედვით ამგვარი დამუშავება მნიშვნელოვნად ზრდის შესწავლილი ცეოლიტების თერმულ სტაბილუბას, რაც კარგად ეთანხმება თერმული ანალიზის შედეგებს.

THERMAL AND HYDROTHERMAL STABILITY OF CATION SUBSTITUTED FORMS OF CLINOPTILOLITE

Summary

Thermal analysis was used to study lithium-, sodium-, potassium- and cesium substituted forms, obtained on the basis of natural clinoptilolite from Dzegvi deposit.

Sorption volume with respect to water, temperature range of dehydration, maximum temperature of the dehydration rate were determined quantitatively from thermograms. The energies of activation of the dehydration process were determined. Rehydration capacity of clinoptilolites was studied over a wide temperature range. It is shown that the values of the above parameters depend on the nature of the substituted cation.

Hydrothermal stability of the above-mentioned samples was examined. The samples were heated at 600° for two hours in water vapours. It was shown that samples treated in this manner were characterized by much higher rehydration capacity.

IR-spectroscopy data showed that such treatment considerably increased the thermal stability of the above-mentioned zeolites in good agreement with the thermal analysis results.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Пилоян Г. О., Новикова О. С. Изв. АН СССР, неорган. матер., 1966, т. 2, № 7, 1298.
2. Логвиненко Н. В., Бергер М. Г., Куленко Г. И. Записки Всесоюз. минералогич. общества, сер. 11, вып. 4, 1971, 100.
3. Овсепян М. Е. Автореферат канд. дисс., М., 1970.
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита, М.: Мир, 1976.
5. Мак-Даниэль К, В. Мейер П. К. В кн.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах, М.: Мир, 1980, т. с. 347.
6. Козлов Н. С., Урбанович И. И., Русак М. Ф. Ультрастабильные цеолиты. Минск: Наука и техника, 1979.

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, А. Ю. КРУПЕННИКОВА, Н. Г. ОКУДЖАВА,
Л. Я. ЛАПЕРАШВИЛИ, Л. Г. МГЕБРИШВИЛИ

НОВЫЙ ТВЕРДЫЙ НОСИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ПЕРЛИТА

В настоящее время в качестве сырья для изготовления твердых носителей для газовой хроматографии наиболее широко используют соответствующим образом обработанные диатомиты [1]. За последние годы появились сообщения о возможности применения других алюмосиликатных минералов, таких как туфы и перлиты, для изготовления твердых носителей [2].

В данном сообщении показана возможность эффективного использования твердого носителя на основе перлита (Перлсорб I) в практике газовой хроматографии. Были определены основные параметры, характеризующие эффективность хроматографической колонки: высоты, эквивалентные теоретическим тарелкам (ВЭТТ), для всех исследуемых соединений (предельных и ароматических углеводородов, кетонов и эфиров), коэффициенты асимметричности (γ) хроматографических зон. Равномерность разделения указанных выше многокомпонентных смесей оценивалась с помощью критерия равномерности $\bar{\Delta}$ [3]. Для сравнения были изучены также стандартные твердые носители отечественного и зарубежного производства: Динохром П, Цветохром ИК, Хромосорб W и Хроматон N.

Неподвижной фазой служил Полиэтиленгликоль-2000, который в количестве 10% наносился на твердый носитель.

Исследования проводились на хроматографе марки ЛХМ-8МД. При проведении ориентировочных опытов длина колонки составляла 2 метра, диаметр 3 мм, детектор—катарометр. В качестве газа-носителя применялся гелий, расход которого составлял 25 мл/мин.

Адсорбционная активность твердого носителя определялась вычислением коэффициента асимметричности γ . Сравнение этих коэффициентов для различных твердых носителей показало, что наиболее симметричные пики получаются на образцах, изготовленных на основе перлита (табл. 1). По-видимому, это объясняется незначительной адсорбционной активностью перлитового носителя, связанной с его химическим составом.

Как известно, эффективность хроматографического разделения во многом зависит от ряда физико-химических свойств твердого носителя. Так на рис. 1 показана зависимость ВЭТТ от удельной поверхности (S) различных твердых носителей (табл. 2). Удельная поверхность перлитового носителя была определена экспериментально

методом БЭТ, а диатомитовых твердых носителей — по литературным данным [4]. Как видно из рис. 1, величина ВЭТТ разделившихся соединений намного ниже при использовании перлитового носителя. Это объясняется, по-видимому, оптимальной удельной поверхностью и адсорбционной инертностью перлитового носителя.

Данные о длине колонки (L_{k-1}), необходимой для полного разделения наихудшим образом разделяемой пары компонентов, и время анализа соответствующей смеси в указанных условиях эксперимента (t_{k-1}) были определены по расчетам критерия равномерности $\bar{\Delta}$ и коэффициента быстрогодействия (λ) [3] (табл. 3).

Из данных таблиц следует, что для модельных смесей предельных и ароматических углеводородов значения коэффициента равномерности более высокие на перлитовом твердом носителе. Кроме того, на Перл-

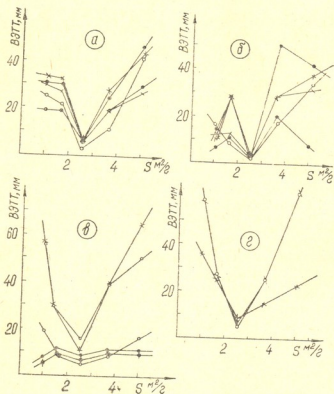


Рис. 1. Зависимость ВЭТТ от удельной поверхности S твердых носителей. а) Парафины: —○— гексан, × гептан, —×— октан, —○— нонан, —●— декан. б) Ароматические углеводороды: —○— бензол, × толуол, —×— этилбензол, —○— кумол, —●— псевдокумол. в) Кетоны: —○— ацетон, × метилэтилкетон, —×— метилпропилкетон; —○— метилбутилкетон; —●— циклопентанон, —●— циклогексанон. г) Эфиры: —○— диэтиловый; × диизопропиловый; —×— этиловый эфир уксусной кислоты

сорбе I, можно осуществить полное разделение смесей, используя более короткие колонки, за более короткий промежуток времени.

Разделение смеси кетонов с использованием диатомитовых носителей практически затрудняется, так как метилпропилкетон и метилбутилкетон вымываются почти одновременно, соответственно получены очень низкие значения коэффициентов равномерности. Длина колонки, необходимая для полного разделения наихудшим образом разделяемой пары компонентов, настолько велика, что, по-видимому, полное разделение метилпропил- и метилбутилкетонов на диатомитовых носителях в данных условиях практически осуществить невозможно, тогда как на перлитовом носителе для полного разделения этой пары требуется колонка длиной 1,56 м.

Таблица 1

Коэффициенты асимметричности (ν) предельных и ароматических углеводородов ($T_K=373$ К), кетонов ($T_K=353$ К) и эфиров ($T_K=333$ К) на различных твердых носителях

Адсорбат	Твердый носитель				
	Перлсорб I	Цветохром ИК	Динохром П	Хромосорб W	Хроматон N
1	2	3	4	5	6
Гексан	1	1	1	1	1
Гептан	1	1,25	1	1	1
Октан	1	1,1	0,71	1	1
Нонан	1,1	1,1	0,92	1,1	1,42
Декан	1,04	1,03	1	1,58	2,15
Бензол	1	1	1	1	1
Толуол	1	1	1	1	1
Этилбензол	1	1	1	1	1
Кумол	1,20	—	1,45	1,87	1,137
Псевдокумол	1,20	1	1	1,67	1,289
Ацетон	1	1	0,6	1	0,72
Метилэтилкетон	1	1	0,65	1	0,83
Метилпропилкетон	1	1	0,27	1	0,44
Метилбутилкетон	1	—	1	—	—
Циклопентанон	1	1,25	0,79	1	1
Циклогексанон	1,3	1,16	0,95	1,58	1
Диэтиловый эфир	1	1,16	1	0,88	0,52
Диизопропиловый эфир	0,8	—	—	—	—
Этиловый эфир уксусной кислоты	0,83	1,2	0,68	0,8	0,68

Таблица 2

Удельная поверхность твердых носителей ($S=m^2/g$)

Удельная поверхность, m^2/g				
Хроматон N	Хромосорб W	Перлсорб I	Цветохром ИК	Динохром П
1,0	1,5	2,4	3,5	5,0

Из полученных данных следует, что новый твердый носитель Перлсорб-I по своей эффективности превосходит образцы твердых носителей отечественного и зарубежного производства.

Таблица 3

Величины, $\bar{\Delta}$, λ , L_{k-1} , t_{k-1} , для смесей предельных углеводородов, ароматических углеводородов и кетонов в зависимости от природы твердого носителя. Неподвижная жидкость — Полиэтилэгликоль - 2000

Смеси	Перлсорб - 1				Хромосорб W				Хроматон N				Цветохром ИК				Данохром П			
	$\bar{\Delta}$	λ	L_{k-1} м	t_{k-1}	$\bar{\Delta}$	λ	L_{k-1} м	t_{k-1}	$\bar{\Delta}$	λ	L_{k-1} м	t_{k-1}	$\bar{\Delta}$	λ	L_{k-1} м	t_{k-1}	$\bar{\Delta}$	λ	L_{k-1} м	t_{k-1}
Предельные углеводороды	0,33	$3,33 \times 10^{-4}C^{-1}$	0,30	1 мин 49 с	0,14	$1,3 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	5,04	8 мин 36 с	0,22	$3,2 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	5,75	12 мин 20 с	0,15	$4,7 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	5,2	7 мин 22 с	0,15	$2,6 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	10,33	16 мин 33 с
Ароматические углеводороды	0,34	$3,6 \times 10^{-4}C^{-1}$	0,62	2 мин 57 с	0,16	$2,8 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	9,45	11 мин 49 с	0,24	$1,2 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	1,44	6 мин 8 с	0,009	$4,1 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	0,38	25 мин 47 с	0,12	$1,5 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	13,15	16 мин 49 с
Кетоны	0,20	$1,5 \times 10^{-4}C^{-1}$	1,56	7 мин 36 с	—	—	—	—	0,017	$8,2 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	118,34	123 мин 20 с	0,015	$9,93 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	138,60	85 мин 25 с	0,036	$6,03 \cdot 10^{-4}C^{-1}$	102,04	21 мин 40 с

რეზიუმე

დადგენილია პერლიტური მყარი საჩუქლის ეფექტურობა კეტონების, ეთერების, ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადების მოდელური ნარეგების მიმართ.

შესადარებლად იდენტურ პირობებში შესწავლილი იყო დიატომიტური მყარი საჩუქლები: „ქრომოსორბ W“, „ქრომატონ N“, „ცვეტოქრომ IK“ და „დინოქრომ P“.

თხევად ფაზად გამოყენებული იყო პოლიეთილენგლიკოლი — 2000, დაფენილი მყარი საჩუქლის ზედაპირზე მისი მასის 10%-ის ოდენობით.

გათვლილია ქრომატოგრაფიული სვეტის ეფექტურობის გამომხატველი პარამეტრები: თეორიული თევების ექვივალენტური სიმაღლე, ასიმეტრიულობის კოეფიციენტი γ , მრავალკომპონენტიანი ნარეგების თანაბრად განაწილების კოეფიციენტი $\bar{\Delta}$ და სწრაფმოქმედების კოეფიციენტი λ .

დადგენილია, რომ ახალი ტიპის მყარი საჩუქი „პერლსორბ-1“ თავისი ეფექტურობით აღემატება სამამულო და საზღვარგარეთის წარმოების დიატომიტურ სტანდარტულ მყარ საჩუქლებს.

T. G. ANDRONIKASHVILI, A. Yu. KRUPENNIKOVA, N. G. OKUJAVA,
L. Ya. LAPERASHVILI, L. G. MGBRISHVILI

A NEW SOLID SUPPORT ON THE BASIS OF PERLITE

Summary

The efficiency of a solid perlite support with respect to various organic compounds has been determined. Saturated and aromatic hydrocarbons, ketones and ethers were taken as standard mixtures.

Diatomaceous supports: Chromosorb W, Chromaton N, Tsvetochrom IK and Dynochrom P were studied under identical conditions for the comparison. Polyethylene glycol - 2000 in the amount of 10% of the solid support mass was used as a liquid phase.

The parameters characteristic of the chromatographic column efficiency were calculated. They were: the coefficient of asymmetry (γ) for all studied compounds, the heights equivalent to theoretical plates, criteria of uniformity $\bar{\Delta}$, the fast response coefficient (λ) and the data on the length of the column (L_{k-1}) needed for the complete separation in the worst way of the pair of components.

The obtained results show that a new solid support Perlsorb-I has higher efficiency than standard diatomaceous supports produced both at home and abroad.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии, М.: Химия, 9, 1975.
2. Сущина В., Насадочные колонки в газовой хроматографии, пер. с англ., М.: Мир, 1977, с. 30.
3. Коцев И., Справочник по газовой хроматографии, М.: Мир, 1976.
4. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1967.

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

Поступило 02.02.1985



УДК 543.544, 549.67:543.5

Т. А. ЧУМБУРИДЗЕ, Т. В. ШАРАШЕНИДЗЕ, Ю. Д. КAVTAPADZE

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИК-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Изучению структуры и свойств как синтетических, так и природных цеолитов посвящено немало работ [1—3]. Однако свойствам природных цеолитов, как более дешевых продуктов, используемых в качестве катализаторов в различных химических реакциях, как осушителей и адсорбентов в хроматографии, уделяется большое внимание.

Исходя из вышесказанного, было интересно изучить хроматографические свойства и кристаллическую структуру некоторых природных цеолитов*.

С использованием модельной смеси Ag , O_2 , N_2 , CH_4 , CO и CO_2 исследованы хроматографические свойства природных цеолитов месторождений Грузинской ССР — ломонтита, гейландита, стилбита (десмина), сколецита, натролита, а также пектолита. Следует отметить, что как в отечественной, так и в иностранной научной литературе практически отсутствуют данные по хроматографическому изучению указанных цеолитов, что делает актуальной эту работу.

Эксперименты проводились на хроматографе фирмы «Carlo Erba» с использованием U-образных колонок (50 см \times 0,5 см), заполненных гранулами указанных адсорбентов величиной ~ 1 —2 мм. После загрузки в колонках образцы активировались при 100, 200, 300, 400 и 450° в потоке газа-носителя гелия, после чего проводились эксперименты, в основном, при комнатной температуре и скорости газа-носителя 100 мл/мин.

Полученные данные свидетельствуют, что разделительная способность исследованных цеолитов в отношении Ag , O_2 , N_2 , CH_4 , CO и CO_2 несколько ограничена. В частности, сколецит, натролит и стилбит (десмин) не проявляют адсорбционно-разделительную способность, что соответствует данным Брека [1], и поэтому эти цеолиты не представляют интереса в качестве молекулярно-ситовых адсорбентов. Это обстоятельство, в основном, по-видимому, вызвано узкопористостью и термолабильностью этих адсорбентов или блокированием катионами входных окон, ведущих в полости цеолита. В отличие от указанных образцов, на слабоактивированном (100, 200°) гейландите происходит полное разделение следующих бинарных систем: CO — CO_2 , CH_4 — CO_2 а также воздух— CO_2 как при комнатной, так и при температуре 100°. Что же касается умеренно- и высокоактивированных (300, 450°) образцов этого же цеолита, то здесь происходит полное разделение метана — окиси углерода и воздуха — окиси углерода при комнатной температуре, а воздуха — двуокиси углерода — при 250°, при этом, несмотря на низкие времена удерживания CO и CO_2 , соответствующие хроматографические пики асимметричны, что указывает на наличие взаимодействия в системе адсорбент—адсорбат. Гейландит по сравнению со сколецитом и натролитом относительно широкопористый цеолит, но в процессе дегидратации его структура изменяется, а адсорбция уменьшается [1].

* Авторы работы выражают благодарность члену-корреспонденту АН ГССР Н. И. Схиртладзе за предоставление образцов цеолитов.

В случае ломонтита только на его высокоактивированных (300, 450°) образцах происходит разделение при комнатной температуре. В частности, получено полное разделение систем $\text{CO}-\text{CO}_2$, CH_4-CO_2 , $\text{O}_2 + \text{N}_2-\text{CO}_2$; при этом, в последнем случае с уменьшением кон-

Таблица 1

Полосы поглощения природных цеолитов в ИК-области спектра

Цеолит	Частоты колебаний, см^{-1}
Анальцит (осад. пр.)	420, 450, 1040, 1120. пл
Анальцит (вулкан. пр.)	450, 630, 760, 1040
Сколецит	425, 490, 520, 1000, 1100,
Томсонит	410, 430, 510, 560, 600, 1040, 1150, пл
Десмин	405, 450, 570, 1050, 1150, пл
Ломонтит	415, 435, 500, 570, 770, 960, 1010, 1050, 1100, 1140.

центрации CO_2 (от 0,5 до 0,05 мл) время удерживания и асимметричность этого компонента значительно возрастает, а разделение смеси улучшается.

Пектолит — белый, радиально-лучистый минерал, который не является цеолитом, но имеет кристаллическую структуру и в основном состоит из оксидов Si, Ca и Na [2], характеризуется также незначительной разделительной способностью. На этом образце при комнатной темпе-

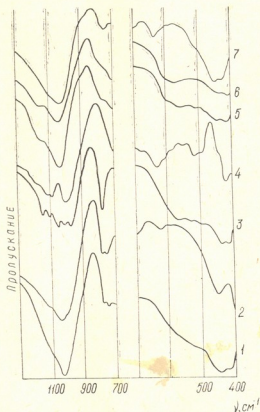



Рис. 1. ИК- спектры природных цеолитов. 1 — анальцит (осадочного происхождения); 2 — анальцит вулканического происхождения; 3 — ломонтит; 4 — томсонит, 5 — сколецит; 6 — десмин; 7 — натролит

T. A. CHUMBURIDZE, T. V. SHARASHENIDZE, I. D. KAVTARADZE

CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES AND IR-SPECTRA OF SOME NATURAL ZEOLITES



Summary

Chromatographic properties and IR-spectra of some natural zeolites, especially laumontite, heulandite, stilbite (desmine), scolecite, natrolite and pectolite, have been studied.

It is shown that the separation ability of the investigated samples in respect to Ar, O₂, N₂, CH₄, CO and CO₂ is somewhat limited.

The obtained data (chromatographic as well as the spectral) make it possible to characterize and to find out the given natural zeolite.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Брек Д., Цеолитовые молекулярные сита, М.: Мир, 1976, с. 27, 139, 147.
2. Цицишвили Г. В., Маисурадзе Г. В., Коридзе З. И., Гвахария В. Г. Сообщения АН ГССР, 1977, 86, 1.
3. Схиртладзе Н. И., ДАН СССР, 1966, т. 169, № 6, с. 1417.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 551.509.6; 546.57; 542.942.3

В. А. КУЛУМБЕГАШВИЛИ, Э. А. ОСТРОУМОВ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ,
Н. Ш. БИБИЛАШВИЛИ

РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРЕБРА И ЙОДИДА СЕРЕБРА ИЗ ОТХОДОВ ПИРОСМЕСИ

Утилизация отходов промышленности является неотложной задачей, особенно если они содержат ценные или токсичные компоненты. Работы с драгоценными и редкими металлами должны быть обеспечены надежными методами извлечения их из отходов, получаемых в результате того или иного технологического процесса.

Для регулирования метеорологических процессов все чаще применяются методы активного воздействия на облака. Принцип метода заключается во введении в переохлажденную часть облака микрочастиц реагента, которые служат центрами конденсации и кристаллизации. В этом плане наиболее эффективным реагентом является йодид серебра, диспергирование которого происходит при горении в смеси со специальным пиросоставом. Пиросмесь запрессована в спиралеобразно расположенных пазах пластмассового диска. При команде из центра управления смесь загорается, и золь йодида серебра поступает в облака. В неблагоприятных метеоусловиях (повышенная влажность, оледенение и др.), а также при технических неполадках пиросмесь не догорает, а остаток к дальнейшему использованию непригоден. Учитывая количество недогоревших дисков и степень их использования, только на одной станции за год накапливается около 200 кг отходов пиросмеси, содержащей 40% йодида серебра.

Несмотря на безвозвратные потери десятков кг дефицитного и драгоценного металла, вопрос об утилизации и регенерации серебра из остатков пиросмеси пока не решен.

Способы, разработанные для извлечения серебра из различных отходов [1], из-за специфичности пиросмеси не пригодны.

Целью настоящего исследования являлась разработка методов извлечения серебра из остатков пиросмеси. Техническое решение поставленной задачи имеет немаловажное значение и в смысле охраны окружающей среды, так как серебро является токсичным для микроорганизмов, что приводит к нарушению экологического равновесия.

Экспериментальная часть

Пиросмесь представляет собой твердую гомогенную смесь формальдегидной смолы, графита, анизита и йодида серебра. В смеси найдено 18,1% серебра, что соответствует заводскому стандарту.

Йодид серебра — малорастворимое вещество ($ПР = 8,3 \cdot 10^{-17}$). Для его селективного извлечения из смеси наиболее перспективными являются реагенты, комплексующие ионы серебра ($KCN, Na_2S_2O_3, KI$). Учитывая высокую токсичность цианидов, в наших экспериментах применяли тиосульфат натрия и йодид калия.

Извлечение серебра тиосульфатом натрия. Йодид серебра хорошо растворяется в тиосульфате натрия с образованием



комплексного аниона дитиосульфатаргентата $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Гетерогенное равновесие сдвинуто в сторону комплексообразования, т. к. даже в 1 М растворе $Na_2S_2O_3$ равновесная концентрация Ag^+ в $2 \cdot 10^4$ раз меньше, чем в насыщенном растворе AgI [2].

С целью разработки оптимальных условий извлечения серебра было изучено влияние соотношения количества пиросмеси и объема раствора тиосульфата, его концентрации и температуры, продолжительности контакта и других параметров на гетерогенное равновесие. Критериями оптимизации служили полнота и простота извлечения серебра из отходов пиросмеси.

На основе полученных результатов был разработан следующий метод извлечения серебра: 100 г тонкорастертого порошка пиросмеси помещали в стакан емкостью 2 л, приливали 1 л 50%-ного раствора $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ тщательно перемешивали, нагревали до 50° и оставляли в темном месте на сутки. Жидкость отделяли фильтрованием, осадок промывали 0,5 л раствора тиосульфата той же концентрации. Процедуру извлечения серебра из пиросмеси повторяли еще два раза. На каждом этапе выщелачивания в остатке пиросмеси контролировали содержание серебра. Для этого 0,1—0,3 г остатка помещали в кварцевую чашку, прибавляли 15—20 мл смеси серной и азотной кислот (объемное соотношение 1 : 1) упаривали до паров серной кислоты, добавляли еще несколько мл азотной кислоты и нагревали до получения бесцветного, прозрачного раствора, который переносили в мерную колбу на 200 мл, разбавляли водой до метки и в аликвотной части определяли содержание серебра гравиметрическим или фотометрическим методами [3, 4]. В разработанных нами условиях серебро практически количественно извлекается из отходов пиросмеси (таблица 1).

Таблица 1

Извлечение серебра из пиросмеси тиосульфатом натрия

Твердая фаза	Содержание серебра, %	Степень извлечения серебра, %
Пиросмесь, исходная	18,10	—
После 1-ой обработки	5,79	68,0
После 2-ой обработки	1,63	91,0
После 8-ой обработки	0,12	99,3

Из тиосульфатной вытяжки (общий объем 4,5 л) серебро выделяли кипячением с серной кислотой, осаждением в виде сульфида при помощи H_2S и Na_2S , или восстановлением металлическим цинком. Во всех вариантах осадки, содержащие серебро, отфильтровывали, промывали водой, переносили в стакан, прибавляли 30—40 мл азотной кислоты (1 : 3), нагревали и кипятили в течение 5—6 мин. После охлаждения раствора отделяли серу фильтрованием, в фильтрате осаждали серебро в виде хлорида [3]. Жидкость отделяли от осадка сифонированием, к осадку прибавляли 15—20 мл разбавленной (1 : 3) серной кислоты и 7—8 г порошка металлического цинка. Раствор с осадком нагревали до полного растворения избытка цинка, осадок серебра отфильтровывали, промывали водой и высушивали в термостате до постоянной массы при 110° . Сравнительная оценка различных методов выделения серебра из тиосульфатной вытяжки показывает преимущество метода, основанного на осаждении серебра сульфидом натрия (таблица 2).

Регенерация серебра из отходов пиросмеси тиосульфатным методом достаточно сложна, длительна и трудоемка. Расход тиосульфата на получение одного кг серебра составляет ~175 кг.

Извлечение серебра йодидом калия. В концентрированном растворе йодида калия йодид серебра растворяется с образо-

ванием комплекса $K_2[AgI_3]$. На основе этой реакции нами разработан метод извлечения серебра из отходов пиросмеси.

100 г порошка пиросмеси помещали в стакан, добавляли 200 мл 60%-ного раствора KI, перемешивали, нагревали и кипятили в течение 3 минут. Смесь фильтровали, осадок на фильтре промывали 100 мл горячего раствора KI и к объединенному фильтрату (около 300 мл) добавляли 7 г порошка металлического цинка. Реакция восстановления серебра $2K_2[AgI_3] + Zn \rightarrow 2Ag + 4KI + ZnI_2$ протекает количественно. Че-

Таблица 2

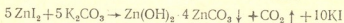
Выделение серебра из тиосульфатной вытяжки

Реагент и способ обработки	Состав осадка	Степень извлечения серебра, %
Пластика цинка, контакт 24 ч	Ag+Ag ₂ S	94,8
100 мл H ₂ SO ₄ кипячение 30 мин	Ag+Ag ₂ S	95,6
Пропускание тока H ₂ S, 4 ч	Ag ₂ S	97,6
Добавление 20 г Na ₂ S, отстаивание 2 ч	Ag ₂ S	99,8

рез 25—30 мин осадок серебра с небольшой примесью цинка отфильтровывали, промывали теплой водой, переносили в стакан, добавляли 100 мл 5%-ного раствора серной кислоты и нагревали до полного растворения избытка цинка. Осадок металлического серебра отфильтровывали, промывали водой и высушивали до постоянной массы. Выход серебра соответствует теоретическому.

По выходу серебра, простоте технологической схемы и времени преимущество регенерации серебра йодидом калия перед тиосульфатным методом очевидно. Однако высокая стоимость KI по сравнению с Na₂S₂O₃ может увеличить себестоимость целевого продукта.

Для исключения расхода йодида калия нами разработан простой метод регенерации его из отработанных цинкосодержащих растворов. Метод основан на осаждении цинка карбонатом калия при одновременной регенерации эквивалентного количества йодида калия:



K фильтрату, полученному после восстановления и отделения серебра (объем около 300 мл, содержащий 7 г растворенного цинка), небольшими порциями прибавляли 12 г порошка карбоната калия, постоянно перемешивая, нагревали до 50—60°. После прекращения выделения CO₂ осадок основного карбоната цинка отделяли фильтрованием. Фильтрат представляет собой 60%-ный раствор KI и пригоден для извлечения серебра из следующей партии пиросмеси.

Регенерация йодида серебра гексагональной модификации. В качестве реагента для активного воздействия на облака применяется гексагональная модификация йодида серебра. Дефицитность и дороговизна исходных материалов, а также технологические сложности приготовления повышают стоимость реагента.

Нами разработан простой метод регенерации гексагонального йодида серебра из отходов пиросмеси. Метод основан на растворимости йодида серебра в концентрированном растворе йодида калия и неустойчивости трийодаргентата в разбавленных растворах лиганда. Выделение осадка AgI в гексагональной форме обусловлено избытком йодид-ионов [5]. Продукт регенерации можно заново использовать для приготовления реагента.

100 г порошка пиросмеси обрабатывали 60%-ным раствором KI как описано выше. Фильтрат, содержащий K₂[AgI₃], разбавляли пятикратным количеством дистиллированной воды. Выделившийся при этом светложелтый осадок AgI отфильтровывали, промывали водой и сушили в термостате до постоянной массы при 110°. Выход йодида се-

ребра соответствует теоретическому. Данные рентгенографического анализа доказывают гексагональную структуру регенерированного йодида серебра.

Разбавленный раствор йодида калия (фильтрат) можно заново использовать для извлечения AgI из пиросмеси после предварительного концентрирования путем выпаривания.

Обсуждение результатов. Сравнительная оценка предложенных методов регенерации серебра из отходов пиросмеси показывает, что по многим параметрам преимущество имеет йодидный метод. По этому методу наряду с серебром можно регенерировать и гексагональную модификацию йодида серебра, пригодную для повторного использования в качестве реагента для активного воздействия на облака.

Увеличение количественных масштабов в 10—20 раз при регенерации серебра не представляет технической сложность, т. к. извлечение серебра из пиросмеси и выделение из раствора восстановлением металлическим цинком в предложенных условиях протекает быстро и количественно. Расходы реактивов на регенерацию 1 кг серебра составляют: KI — 16 кг, Zn — 0,4 кг, H₂SO₄ — 0,3 кг, K₂CO₃ — 0,8 кг. С учетом того, что йодид калия регенерируется практически количественно, при реализации предложенной технологии расходы на получение одного кг серебра составят примерно 0,2% от стоимости получаемого продукта.

Тбилисский государственный университет

Поступило 13.01.1985

В. А. КУЛУМБЕГАШВИЛИ, Е. А. ОСТРОУМОВ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Б. БИБИЛАШВИЛИ

ვერცხლისა და ვერცხლის იოდიდის რეგენერაცია პიროქსმის ნარჩენებიდან

რ ე ზ ი მ ე

მეტეოროლოგიური პროცესების რეგულირებისათვის ღრუბლებზე აქტიური ზემოქმედების დროს პიროქსმის ნაწილი არ იწვის. ნარჩენებიდან ვერცხლის იოდიდის გამოსატანად გამოყენებულია ნატრიუმის თიოსულფატი და კალიუმის იოდანი. დამუშავებული მეთოდი კალიუმის იოდიდის ხსნარის მრავალჯერადი გამოყენების საშუალებას იძლევა. მიღებული ტრიოდაგენატი კომპლექსიდან თუთიის ფხვნილით შესაძლებელია ვერცხლის აღდგენა, ხოლო განწმენდა — ვერცხლის იოდიდის ჰექსაგონალური მოდიფიკაციის გამოლქვა. პროდუქტების გამოსავლიანობა თეორიულს უახლოვდება.

V. A. KULUMBEGASHVILI, E. A. OSTROUMOV, G. D. SUPATASHVILI,
N. Sh. BIBILASHVILI

REGENERATION OF SILVER AND SILVER IODIDE FROM PYROMIXTURE WASTE PRODUCTS

Summary

When clouds are attacked for the control of meteorological processes, some amount of pyromixture remains unburned. Some methods with the use of sodium thiosulfate and potassium iodide are developed for silver extraction from pyromixture containing 40% of silver iodide. Silver is reduced from triiodargentate by zinc. The cost of the method for silver regeneration can be lowered by potassium iodide regeneration from waste solutions. Zinc ions are removed by precipitation with potassium carbona-

te, an equivalent amount of potassium iodide goes into the solution. The hexagonal modification of silver iodide is obtained by five fold dilution of triiodide complex, obtained after silver extraction from pyromixture. The yields of the products are close to the theoretical values.

ЛІТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Патент США № 3793168, кл. 204—109, 1974.
 2. Блок Н. И. Качественный химический анализ, М-Л, Госхимиздат, 1952.
 3. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра, М., 1971.
 4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов, М., 1971.
 5. Руководство по препаративной неорганической химии (ред. Г. Брауер). М., 1956, с. 478.
-

УДК 669.053.4

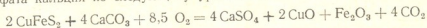
Л. Д. ГОГИЧАДЗЕ, В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, И. Г. БЕРИКАШВИЛИ,
 Т. Б. ДЖАНИМАНОВ

СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА И ИЗВЕСТНЯКА

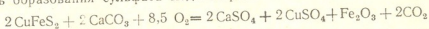
Анализ состояния проблемы использования сульфидных руд цветных металлов [1,3—6] показывает, что к числу наиболее перспективных методов переработки названного сырья следует отнести технологию, рационально сочетающую пирометаллургическую переработку исходного сырья (в частности, совместный обжиг сульфидных концентратов цветных металлов с оксидным сырьем) с гидрометаллургической переработкой обожженной массы, целью которой, наряду с достижением высокого процента извлечения меди, является снижение вредных выбросов в окружающую среду.

В настоящей работе приведены результаты совместной переработки халькопиритного концентрата и карбоната кальция.

Исходя из значений свободной энергии образования сульфата меди и кальция ($\Delta G_{400^\circ}^{\text{CuSO}_4} = -48224$ Дж/моль, $\Delta G_{600^\circ}^{\text{CuSO}_4} = -16497$ Дж/моль, $\Delta G_{400^\circ}^{\text{CaSO}_4} = -422714$ Дж/моль, $\Delta G_{600^\circ}^{\text{CaSO}_4} = -220148$ Дж/моль), при совместном обжиге халькопиритного концентрата и известняка в условиях воздушного дутья в огарке, главным образом, следует ожидать образование сульфата кальция по следующему уравнению:



Как показывает эксперимент, при снижении температуры вероятность образования сульфата меди возрастает:



Учитывая вышеприведенные взаимодействия основных компонентов в зависимости от условий процесса обжига в огарке, можно иметь заданное соотношение основных компонентов шихты

$$(\text{Ca}, \text{Cu}) \frac{\Sigma \text{MeO}}{\Sigma \text{MeSO}_4}$$

Испытанию подвергались халькопиритный концентрат следующего химического состава: Cu — 17,48%, S_{общ.} — 26,7% и карбонат кальция состава: CaO — 58,84%, п. п. п. — 42,17%. Для улучшения контактирования названных материалов смесь подвергалась грануляции. Обжиг гранул проводился в горизонтальной трубчатой печи. Обожженная масса подвергалась химическому анализу на водо- и кислоторастворимые соединения меди и железа.

При подборе условий совместного обжига халькопиритного концентрата и известняка опирались на [2, 6, 8].

Основные факторы, влияющие на процесс совместного обжига, включают: температуру обжига — t_1 (°C), соотношение S/S (Ca + Cu) —

ξ_2 , продолжительность обжига — ξ_3 (мин), размер гранул — ξ_4 (мм). Значения основных переменных факторов, влияющих на процесс обжига смеси, интервалы варьирования и результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Планирование и результаты реализованных экспериментов по совместному обжигу халькопиритного концентрата и известняка

Уровень факторов	Факторы				Выходы, %						
	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	Степень извлечения меди, %			Степень извлечения железа, %			
Основной уровень	500	1,0	2,0	1,0							
Интервал варьиров.	100	0,25	1,5	0,3							
Нижний уровень	400	0,65	0,5	0,7							
Верхний уровень	600	1,25	3,5	1,3							
					U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	U_6	
№ опыта	Без подачи воздуха										
1	+	+	+	+	47,6	41,9	89,5	0,07	3,1	3,2	
2	-	+	+	-	25,5	47,2	72,7	0,07	26,7	26,8	
3	+	-	+	+	0,0	92,0	92,0	0,01	6,3	6,3	
4	-	-	+	-	0,0	83,2	83,2	0,01	20,1	20,1	
5	+	+	-	-	41,9	32,9	74,8	0,04	6,9	6,9	
6	-	+	-	+	0,0	44,9	44,9	0,00	24,7	24,7	
7	+	-	-	-	0,0	47,3	47,3	0,00	15,0	15,0	
8	-	-	-	+	0,0	62,3	62,3	0,0	26,1	26,1	
9	0	0	0	0	27,2	60,4	87,6	0,0	20,8	20,8	
10	0	0	0	0	27,1	59,1	86,2	0,0	12,6	12,6	
11	0	0	0	0	27,0	62,3	89,3	0,0	12,3	12,3	
12	0	0	0	0	27,0	53,0	80,0	0,0	9,9	9,9	
№ опыта	С подачей воздуха (0,25 л/мин)										
13	+	+	+	+	22,4	48,8	71,2	0,03	4,0	4,0	
14	-	+	+	-	40,3	57,9	98,2	0,02	23,7	23,7	
15	+	-	+	+	0,0	87,7	87,7	0,0	8,5	8,5	
16	-	-	+	-	0,0	83,2	83,2	0,0	29,7	29,7	
17	+	+	-	-	16,9	39,3	56,2	0,09	19,3	19,4	
18	-	+	-	+	0,0	61,5	61,5	0,0	21,9	21,9	
19	+	-	-	-	0,0	68,9	68,9	0,0	23,9	23,9	
20	-	-	-	+	0,0	54,3	54,3	0,0	27,6	27,6	
21	0	0	0	0	21,7	54,6	76,3	0,0	9,9	9,9	
22	0	0	0	0	19,6	67,1	86,7	0,0	13,1	13,1	
23	0	0	0	0	22,3	71,8	94,1	0,06	9,9	20,0	
24	0	0	0	0	28,0	61,4	89,4	0,06	8,7	8,8	

При составлении регрессионных уравнений [7] основным выходным параметром была принята степень извлечения кислоторастворимой меди. Регрессионное уравнение для обжига халькопиритного концентрата и известняка без подачи воздуха имеет следующий вид:

$$y = 56,4 - 2,9x_1 - 14,7x_2 + 9,7x_3 + 3,9x_4,$$

а при подаче воздуха

$$y = 62,7 - 1,5x_1 - 10,8x_2 + 9,2x_3 + 0,4x_4$$

Как видно из уравнений, в обоих случаях регрессионные коэффициенты имеют одинаковый знак. Это указывает на то, что условия обжига качественно одинаково влияют на процесс как при подаче, так и без подачи воздуха. Особое влияние на степень извлечения меди оказывает соотношение $S/S(Ca + Cu) = x_2$. Уменьшение этого отношения сильно увеличивает степень извлечения меди. Положи-

тально влияет также увеличение продолжительности обжига — x_3 . Температурный коэффициент обжига x_4 указывает на положительное влияние уменьшения температуры на степень извлечения меди при обжиге без подачи воздуха, а при подаче воздуха этот коэффициент незначим в области реализованного эксперимента, т. к.

$$b_1 = 1,5 < t \cdot S_b = 2,32$$

Как видно из данных табл. 1, в процессе обжига сульфатизация меди происходит в нескольких точках эксперимента. Точки, в которых не происходит сульфатизация, соответствуют либо малому количеству серы (0,7 от стехиометрического количества), либо малой продолжительности обжига (0,5 ч). Полученные результаты не дают возможности выяснить влияние указанных факторов на сульфатизацию меди, проверить процесс на адекватность и составить программу круглого восхождения с целью максимизации степени сульфатизации меди. Однако путем выщелачивания огарка 5%-ным раствором серной кислоты было достигнуто извлечение меди 87,7—92%.

Анализ обожженных огарков показывает (табл. 2), что сера, оставшаяся в огарке, в основном находится в виде сульфата. При расчетах принималось допущение, что кальций целиком связывается в сульфат. Даже при таком допущении остается какая-то часть сульфат-ионов, которые должны связывать медь в виде сульфата меди, т. к. железо, как правило, находится в виде оксида. При вышесказанном допущении в большинстве опытов около 70% меди должно находиться в виде сульфата.

Рентгенографический анализ подтверждает вышесказанное, в огарке (табл. 1, опыт 14) в основном присутствует сульфат кальция и меди, а также примеси CaCO_3 , CuO , CuFeS_2 .

В опытах, где содержание кальция превышает стехиометрическое количество, возникает некоторая неопределенность, заключающаяся в том, что неизвестно при этом, распределяется ли сера между кальцием и медью или же полностью связана с кальцием. По этой причине данные по расчетным количествам сульфата меди для случая $S/S(\text{Ca} + \text{Cu}) = 1/1,5$ в таблице 2 отсутствуют.

Анализ содержания обожженной смеси показывает, что какая-то часть серы в огарке остается в виде сульфида.

Содержание сульфидной серы в обожженной массе зависит от соотношения $S/S(\text{Ca} + \text{Cu})$, температуры и продолжительности обжига. 3,5 часовой обжиг при температуре 400—500° показал, что сульфидная сера в огарке в лучшем случае составляет 10—15% от общего содержания серы. Повышение температуры до 600° снижает процент сульфидной серы до 1—2% (в опытах 1,13—0,35 — 1,5%; 3,15—3,80 — 2,36%). Уменьшение продолжительности обжига до 0,5 ч даже при 600°C увеличивает содержание сульфидной серы до 30—50% от ее общего количества. Увеличение соотношения $S/S(\text{Ca} + \text{Cu})$ приводит к росту содержания сульфатной серы в огарке.

Однако при росте соотношения $S/S(\text{Ca} + \text{Cu})$ увеличивается выделение оксидов серы из реакционной зоны и их содержание может достигать 20—30%. Согласно анализам, при малом соотношении (табл. 1, 2, опыты 3, 4, 7, 8, 15, 16, 19, 20) практически вся сера остается в огарке. Это объясняется тем, что высокое содержание кальция в смеси вызывает связывание серы в сульфат кальция. В этих условиях сульфатообразование меди не замечено.

Степень сульфатизации меди, рассчитанная по данным анализа огарка (сульфатная сера), как правило, превышает величину степени сульфатизации, полученной из анализа растворов водного выщелачивания. Причиной этого явления может быть наличие основных солей меди в огарке [8], а также гидролиз сульфата меди. Гидролиз сульфата меди должен усугубляться наличием в огарке необожженного CaCO_3 и CaO . Последние будут взаимодействовать с ионами водорода и

сдвигать гидролитическое равновесие в сторону образования гидроокиси меди, которая остается в хвостах.

Вышеприведенное указывает на то, что при совместном обжиге халькопиритного концентрата и известняка даже при полной сульфатизации меди водное выщелачивание не обеспечивает полного перевода меди в раствор. Следовательно, выщелачивание должно проводиться раствором кислоты.

Выщелачивание обожженной массы (огарка) производится в две стадии. На первой стадии выщелачивание огарка производится с целью поглощения окислов серы, уносимых с печными газами, и частичного перевода меди в раствор. В результате этого достигается выщелачивание оксида меди (II) из огарка, одновременно происходит снижение содержания окислов серы в отходящих газах.

Процесс выщелачивания осуществляется барботированием печных газов через водную пульпу огарка (соотношение Ж:Т = 3:1) при температуре 20—30°. Продолжительность процесса — 3,5 часа. В экспериментах использованы огарки, полученные в следующих условиях обжига:

- I. Температура обжига 600°, соотношение в шихте S/S(Ca + Cu) = 1/1,5, продолжительность обжига — 3,5 часа.
- II. Температура обжига 400°, соотношение в шихте S/S(Ca + Cu) = 1/0,8, продолжительность обжига — 3,5 часа. Процесс контролировался на содержание окислов серы в отходящих газах.

Таблица 2

Состав обожженной массы и отходящих газов

Химический состав обожженной массы, %						К-во выделившейся серы в виде оксидов от исходного, %		
Cu	Fe	Ca	S _{общ}	SO ₄ ²⁻	К-во серы в виде сульфида от исход.	SO ₂	SO ₃	SO ₂ +SO ₃
12,07	14,22	8,76	13,21	39,45	0,35			
12,71	13,62	10,38	13,26	33,02	13,22			
8,26	10,24	18,74	12,83	37,03	3,79			
7,63	9,97	17,22	11,97	31,17	13,19			
11,44	13,66	9,36	13,53	38,49	4,06			
12,71	14,78	9,76	16,27	22,11	47,91			
6,35	10,30	17,08	12,70	35,38	7,30			
7,62	10,30	17,08	12,63	23,70	37,72			
10,17	12,54	12,64	13,11	34,81				
10,17	11,98	11,80	13,81	39,40	4,76			
10,17	12,54	11,80	13,95	38,78	7,64			
10,17	12,54	12,24	14,36	39,33	8,64			
12,71	13,66	9,78	12,53	37,03	1,49	4,53	1,29	5,82
10,80	13,10	10,19	13,64	35,49	10,72	6,94	1,38	8,32
8,26	10,24	18,54	13,00	38,10	2,36	2,70	0,04	2,74
8,26	9,68	17,92	12,25	30,45	17,16	4,33	0,91	5,24
12,71	14,26	9,92	16,17	31,45	31,60	0,73	1,76	2,49
12,71	14,26	9,64	14,11	27,61	38,00	0,64	3,29	3,93
10,33	9,94	17,82	12,73	32,30	15,50	2,74	0,90	3,64
8,71	9,94	17,82	12,49	23,55	39,30	3,43	0,71	4,14
11,44	11,42	13,04	13,18	38,29	2,97	1,18	1,18	2,36
10,80	11,42	12,84	14,14	39,50	6,66	4,20	0,17	4,37
9,50	11,42	14,26	14,14	37,85	10,35	2,37	1,15	3,52
10,17	11,42	12,22	13,63	38,72	5,37	4,70	1,02	5,72

Результаты опытов показывают, что значительная часть серы, содержащаяся в печных газах (табл. 2), задерживается пульпой, и с отходящими газами уносится в I случае 0,44%, а во II — 0,68% серы (от исходного количества).

При этом из огарка извлекается медь в I случае — 7,6%, а во II — 6,6%.



С целью максимального извлечения меди из огарка на второй стадии производится кислотное выщелачивание: для этого первичного выщелачивания обрабатывается серной кислотой.

Результаты влияния основных факторов на степень извлечения из огарка меди и железа приводятся в табл. 3.

Таблица 3*

Влияние основных факторов выщелачивания огарка на степень извлечения ведущих компонентов

Факторы выщелачивания				Состав фильтрата, г/л		Степень извлечения, %	
Температура процесса, °С	Соотнош. в пульве Ж:Т	Продолж. процесса, мин	Конц. H ₂ SO ₄ , %	Cu	Fe	Cu	Fe
1	2	3	4	5*	6*	7*	8*
30	1,5:1	60	5	18,1	4,5	35,6	15,0
				30,9	4,6	55,0	5,2
30	3:1	60	5	12,9	3,0	45,7	19,6
				19,5	3,0	69,1	9,2
30	4,7:1	60	5	7,7	1,8	48,3	19,6
				15,6	1,8	83,0	11,8
30	6:1	60	5	7,3	1,5	53,2	20,9
				11,1	1,5	78,7	13,7
30	3:1	60	5	12,9	2,7	45,7	17,6
				19,5	1,3	69,1	9,0
50	3:1	60	5	13,6	1,4	46,8	19,5
				20,4	1,8	72,3	11,7
70	3:1	60	5	14,4	1,5	51,1	20,1
				21,3	2,0	75,5	13,4
100	3:1	60	5	14,7	2,1	52,1	23,1
				21,6	2,2	76,6	15,2
30	3:1	15	5	8,1	1,8	28,7	11,8
				17,4	1,3	61,7	5,9
30	3:1	30	5	9,3	1,9	33,0	13,1
				21,3	1,4	75,5	9,2
30	3:1	60	5	12,9	2,7	45,7	17,6
				23,7	1,3	84,0	9,2
30	3:1	12	5	14,7	3,6	52,1	24,2
				23,8	1,5	80,9	10,5
30	3:1	60	5	11,7	2,7	41,5	17,6
				19,5	16,2	69,1	9,2
30	3:1	60	10	14,7	4,5	52,1	22,9
				21,0	1,5	75,5	9,2
30	3:1	60	15	16,8	4,5	59,6	28,8
				24,3	2,4	86,2	16,3
30	3:1	60	20	18,0	6,0	63,8	39,9
				24,9	2,7	88,3	18,0
30	3:1	60	25	19,5	8,1	69,1	53,6
				29,4	3,3	93,6	22,1

* В табл. 3 в столбцах 5—8 в числителе приводятся результаты выщелачивания огарка, обожженного при температуре 400°, в знаменателе — результаты выщелачивания огарка, обожженного при температуре 600°.



Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением соотношения Ж:Т от 1,5:1 до 3:1 степень извлечения меди возрастает на 10—15%. Дальнейшее увеличение соотношения Ж:Т приводит к более значительному увеличению степени извлечения меди, однако при этом в фильтрате уменьшается концентрация меди.

Повышение температуры весьма благоприятно влияет на степень извлечения меди из огарка. Однако нет необходимости в специальном обогреве реактора, т. к. температура (28—30°), достигаемая в результате взаимодействия огарка с серной кислотой, обеспечивает вполне приемлемую скорость выщелачивания.

На степень извлечения меди заметное положительное влияние оказывает концентрация серной кислоты. Рост концентрации серной кислоты значительно увеличивает также извлечение железа (22—53%) , что нецелесообразно с точки зрения осложнений при дальнейшей переработке раствора сульфата меди.

Следует отметить, что результаты выщелачивания огарка, полученного в процессе совместного обжига халькопиритного концентрата и известняка при 600°, существенно превосходят аналогичные показатели выщелачивания огарка, полученного при обжиге указанной смеси при 400°.

На основе проведенных опытов считаем целесообразным проводить совместный обжиг халькопиритного концентрата и известняка при 600° в продолжение 3,5 часов при соотношении в шихте S/S(Ca + Cu) = 1/1,5, а полученный огарок выщелачивать 10-15% серной кислотой при соотношении Ж:Т=3:1 в течение 60 минут при температуре 30°.

На основании проведенных экспериментов предложена технологическая схема переработки халькопиритного концентрата и карбоната кальция (рис. 1).

В подобранных условиях по предложенной схеме сквозное извлечение меди, с учетом суммарных результатов двухстадийного выщелачивания, составляет 95—99%. При этом полученный раствор содержит 20—25 г/л меди и после очистки от железа может быть использован для получения медного порошка посредством электролиза.

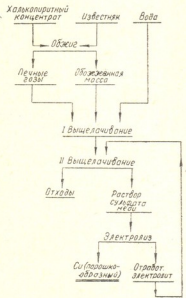


Рис. 1. Технологическая схема совместной переработки халькопиритного концентрата и известняка

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Поступило 03.09.1984

ლ. ზოზიჩაძე, ვ. ზაფრინაშვილი, ირ. ბერიკაშვილი, თ. ჯანივაძე
 ალკოპირიტის კონცენტრატისა და კირკმის ერთობლივი გადამამუშავება

რეზიუმე

მოწოდებულია ქალკოპირიტის კონცენტრატისა და კირკმის ერთობლივი გადამამუშავების პირო-შიდრომეტალურული ტექნოლოგია, რომელიც ითვალისწინებს აღნიშნული კაზმის გამოწვას ჰაერის თანაობისა მბრუნავ ლუ-

მელში (600° გამოწვის ხანგრძლივობა — 3,5 საათი, ფარდობა S საერთო/S (Ca+Cu)=1/1,5) და მიღებული ნაშვის ჰიდრომეტალურგიულ გადამამუშავებას გოგირდმჟავით (გამოტუტვის ტემპერატურა — 30°, გამოტუტვის ხანგრძლივობა — 60 წთ. გოგირდმჟავას კონცენტრაცია — 10%-15%, ფარდობა თხ./მყ. = 3/1).

ამ პირობებში სპილენძის ამოღების ხარისხი 95%-99%-ს აღწევს. გოგირდის ძირითადი ნაწილი მიიღება კალციუმსულფატის სახით, რითაც მნიშვნელოვნად მცირდება გოგირდის ჟანგულების შემცველობა ატმოსფეროში გამავალ აირებში.

L. D. GOGICHADZE, V. N. GAPRINDASHVILI, I. G. BERIKASHVILI,
T. B. JANIMANOV

ON COPROCESSING OF CHALCOPYRITE AND LIMESTONE

Summary

Coprocessing of chalcopyrite concentrate and limestone has been studied. A technological scheme of coprocessing, based on the results of the carried out experiments is suggested. The conditions for annealing of chalcopyrite concentrate and limestone mixture and for the obtained cynder leaching have been selected: the annealing temperature is 600°C, the process duration is 3,5 hours with the blend ratio S:S (Ca—Cu)=1:1,5; solution for leaching is 10—15% sulfuric acid, the ratio L:S=3:1, the leaching duration is 60 min, the leaching temperature is 30°C. Under the mentioned conditions the copper extraction is 95—99%.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Осина А. В., Пресс Ю. С. Цветные металлы, 1978, № 3, с. 25.
2. Гаприндашвили В. Н., Гогичадзе Л. Д. Авт. свид. № 358393, 1972, Бюл. изобр. № 34, 03, 11. 1972.
3. Bartlett R. W., Haung H. U. Journal of Metals, 1973, 25, № 12, p. 28—34.
4. Haver F. P., Wong M. M. Rept. Invest. Bur. Mines U. S. Dep. Inter, 1975, № 8006 17 pp.
5. Robert H. Borgwardt, Richard D. Harvey. Environmental Science and Technology, 1972, 6, 4, 350.
6. Ангелова В. Х. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, 1971, № 1, с. 95.
7. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экспериментов, М.: Наука, 1965.
8. Смирнов В. И., Тихонов А. И. Обжиг медных руд и концентратов, 1959, с. 62.

УДК 661.56 : 541.123.7

А. С. ЕГИАЗАРОВ, Е. Д. ОЗИАШВИЛИ, З. Ю. ТОЛОРДАВА, Г. В. ХАЧИШВИЛИ

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ АЗОТА В СИСТЕМЕ ОКИСЛЫ АЗОТА — АЗОТНАЯ КИСЛОТА

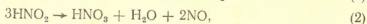
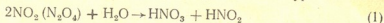
В настоящее время наиболее распространенным способом разделения изотопов азота является процесс химического изотопного обмена между окислами азота и азотной кислотой, который осуществляется в насадочных противоточных колоннах при комнатной температуре, атмосферном давлении с использованием 10 М азотной кислоты [1]. При проведении процесса разделения окислы азота, выходящие из верхней части разделительной колонны, в специальных абсорберах перерабатываются в водные растворы азотной кислоты с концентрацией до 8-10 М.

Экспериментальные данные, полученные нами, а также данные работы [2] показывают, что процесс разделения более эффективно протекает при использовании азотной кислоты с концентрацией выше 10 М. В связи с этим появилась необходимость получения в процессе разделения изотопов концентрированной азотной кислоты для ее повторного использования в технологическом цикле разделения изотопов азота.

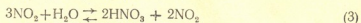
При совмещении процесса получения концентрированной азотной кислоты с процессом разделения изотопов азота следует иметь в виду, что многие промышленные способы получения концентрированной азотной кислоты (под давлением, с применением инверсионных газов и др.) не могут быть использованы из-за ограничений, обусловленных процессом разделения.

Процесс абсорбции окислов азота водой, а также водными растворами азотной кислоты представляет актуальную и сложную задачу. Об этом говорит большое количество публикаций, посвященных данной проблеме [3]. Трудность состоит в том, что существуют несколько окислов азота, из которых NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 играют важную роль в реакциях и диффузионных процессах, проходящих как в жидкой, так и в газовой фазах.

Известно [4], что основные реакции, по которым образуется азотная кислота в промышленных абсорберах, представлены уравнениями:



которые эквивалентны суммарной реакции:



Часто при конструировании абсорберов используется эмпирический подход. Эмпирически определена и скорость образования азотной кислоты по суммарной реакции в результате проведения обширных опытов на предприятиях по производству азотной кислоты [5].

Экспериментально установлено, что скорость образования азотной кислоты возрастает при снижении температуры, однако механизм влияния температуры на процесс переработки окислов азота в азотную кислоту сложен. Так при уменьшении температуры протекает быстрее газофазная реакция между окисью азота и кислородом. Окисление окиси азота представляет собой необычную тримолекулярную реакцию



с кажущимся отрицательным температурным коэффициентом. При понижении температуры увеличивается степень полимеризации двуокиси азота, которая поглощается водным раствором азотной кислоты в 1,42 раза быстрее, чем двуокись азота [4]. При обычных температурах количество выделяющейся окиси азота соответствует одной трети количества поглощенной двуокиси азота, как видно из реакции (3). При снижении температуры абсорбции до минус 10° количество выделившейся окиси азота становится равным одной пятой от количества поглощенной двуокиси азота [6].

Учитывая вышеизложенное, было решено процесс переработки окислов азота в азотную кислоту проводить при пониженных температурах.

Основным компонентом газовой фазы, выходящей из колонны изотопного обмена, является окись азота (в условиях наших экспериментов 60% и более), которую необходимо окислить до двуокиси азота. С целью определения области пониженных температур, необходимых для окисления окиси азота и абсорбции двуокиси азота, были предварительно проведены расчеты по определению степени окисления и концентрации HNO_3 .

Степень окисления (α) окиси азота (содержание в газовой смеси 60%) через 1 секунду после взаимодействия с окислителем рассчитывали по уравнению [4]:

$$K \cdot \tau = \frac{\alpha}{a(1-\alpha)}, \quad (5)$$

где K — константа скорости, τ — время окисления, a — начальная концентрация окиси азота.

Расчеты показали, что при температурах 0, -5, -10, -15, -20° степени окисления равны 0,48; 0,49; 0,51; 0,523; 0,535 соответственно. Степень полимеризации двуокиси азота была рассчитана по уравнению

$$\text{PN}_2\text{O}_4 / \text{P}^2\text{NO}_2 = (1 - x^2) / x^2 \text{P} = K_p, \quad (6)$$

где x — доля продиссоциировавших молекул N_2O_4 , P — суммарное давление, K_p — константа равновесия реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$.

Далее с помощью уравнения, характеризующего равновесие суммарной реакции (3)

$$K_c = \text{PNO} / \text{P}^{1.5} \text{N}_2\text{O}_4, \quad (7)$$

графика Карберри и эмпирического уравнения, описывающего этот график [3], было найдено, что через одну секунду равновесный состав окислов при температурах 0, -5, -10, -15, -20° соответствует азотной кислоте с концентрациями: 60,5; 61,0; 61,7; 62,2; 62,5% соответственно.

Таким образом, предварительный расчет показал, что при ведении процесса в области температур минус 15° концентрация азотной кислоты на нижних тарелках абсорбера может стать равной 62%.

На рис. 1 представлена схема абсорбера для регенерации азотной кислоты в процессе разделения изотопов азота. Абсорбер был изготовлен из кварцевого стекла и состоял из двух термостатируемых секций, каждая длиной 0,75 м и диаметром 0,04 м, расположенных по вертикали. Верхняя секция работала при температуре 20°, нижняя секция — в

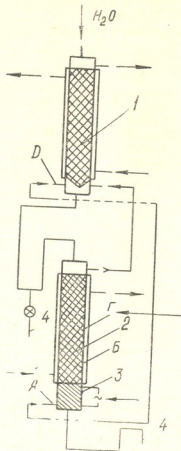


Рис. 1. Схема абсорбера для регенерации азотной кислоты в процессе разделения изотопов азота

Таблица 1

Зависимость изменения концентрации азотной кислоты от температуры и потока воздуха

Температура на I секции, °C	Температура на II секции, °C	Поток воздуха, м³/мин	Поток окислов азота, м³/мин	Концентрация HNO ₃ внизу I секции, моль/м³	Концентрация HNO ₃ внизу II секции, моль/м³	Содержание NO на входе II секции, %
20	20	0,005	0,0016	0,0055	0,0121	59,8
20	10	0,005	0,0016	0,0060	0,0126	60,0
20	-5	0,005	0,0016	0,0063	0,0135	63,0
20	-10	0,005	0,0016	0,0066	0,0146	65,0
20	-15	0,005	0,0016	0,0085	0,0155	81,0
20	-20	0,005	0,0016	0,0080	0,0156	86,0
20	-25	0,005	0,0016	0,0080	0,0157	90,0
20	-15	0,003	0,0016	0,0081	0,013	81,0
20	-15	0,004	0,0016	0,0080	0,0143	83,0
20	-15	0,006	0,0016	0,0066	0,0148	81,0
20	-15	0,0072	0,0016	0,0060	0,0141	81,0
20	-15	0,008	0,0016	0,0062	0,0132	81,0

интервале температур от плюс 20° до минус 25°. Температура в холодной секции абсорбера поддерживалась при помощи фреонового агрегата ФДС — 1, 2 — 70 В с точностью $\pm 1^\circ$. Ввод окислов азота, выходящих из разделительной колонны, производился в нижнюю часть охлаждаемой секции абсорбера (ввод Б). Так как максимальная скорость окисления NO при использовании воздуха в качестве окислительного агента достигается при концентрации кислорода 6,9%, которую необходимо поддерживать на этом уровне по всей длине системы [4], поток воздуха подавался в три точки абсорбера — А, Г, Д. Условия и результаты опытов представлены в таблице 1.

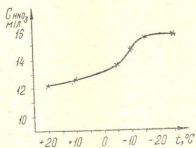


Рис. 2. Зависимость концентрации азотной кислоты от температуры

Как видно из таблицы, для получения азотной кислоты с концентрацией не менее 15 М температура в «холодной» секции абсорбера должна быть не выше минус 15°. При температуре минус 15° концентрация азотной кислоты фактически соответствует максимальной концентрации кислоты, получаемой в результате взаимодействия окиси азота с водой по суммарной реакции (3). В связи с этим, дальнейшее понижение температуры нецелесообразно, так как это не приводит к существенному изменению концентрации азотной кислоты.

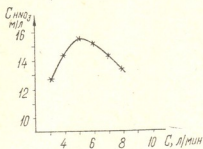


Рис. 3. Зависимость концентрации азотной кислоты от величины потока воздуха, подаваемого в абсорбер

На рис. 2 представлена зависимость концентрации азотной кислоты, получаемой в абсорбере, от температуры процесса переработки окислов азота в кислоту. Из графика видно, что при уменьшении температуры от 20° до минус 5° наблюдается приблизительно линейное возрастание концентрации азотной кислоты с понижением температуры. В интервале температур минус 5° — 15° наблюдается интенсивный рост концентрации кислоты. Это, вероятно, связано с тем, что в области указан-

ных температур происходит ускоренная конденсация высших окислов из газовой фазы (при температуре минус 15° газовая фаза практически не содержит двуокиси азота), и скорость образования азотной кислоты возрастает за счет быстрой реакции четырехоксида азота с водой, протекающей в жидкой фазе.

На рис. 3 представлена зависимость концентрации HNO_3 от величины потока воздуха, подаваемого в абсорбер. В условиях нашего эксперимента оптимальный поток воздуха при атмосферном давлении составляет 0,005 м³/мин. Изменение указанной величины в ту или иную сторону приводит к понижению концентрации кислоты. По результатам экспериментов установлено, что отношение потока окислов азота к потоку воздуха должно быть около 1 : 3.

В результате опытов было также установлено, что снижение температуры процесса переработки окислов азота в азотную кислоту благоприятно сказывается на вопросе охраны окружающей среды; начиная с температуры минус 5° и ниже, газовая фаза, покидающая абсорбер, не содержит окись азота в пределах погрешности метода анализа по ИК-спектрам поглощения (меньше 1% объемных).

Несмотря на то, что с понижением температуры константы скоростей протекания большинства химических реакций уменьшаются, в рассматриваемом случае, где важными стадиями являются окисление окиси азота в двуокись азота, полимеризация двуокиси азота и поглощение четырехоксида азота водными растворами азотной кислоты, снижение температуры благоприятно сказывается в целом на процессе получения концентрированной азотной кислоты.

Таким образом, переработка окислов азота в азотную кислоту при пониженных температурах решает задачу получения концентрированной азотной кислоты (65—70%) в технологическом процессе разделения изотопов азота.

В случае крупномасштабного производства изотопа азота — 15, отход производства — обедненная по изотопу ¹⁵N концентрированная азотная кислота будет эффективно использоваться в химической промышленности для получения азотных удобрений, в частности, аммиачной селитры [7].

Процесс переработки окислов азота в концентрированную азотную кислоту и конструкция узла регенерации HNO_3 прошли испытание в составе лабораторной установки по разделению изотопов азота.

Научно-исследовательский институт
стабильных изотопов г. Тбилиси

Поступило 21.01.1985

ა. აგიაზაროვი, ე. ოკიაშვილი, ზ. თოლორაძე, ბ. ხაჩიძე

აზოტის იზოტოპების დაყოფის ტექნოლოგიური კონცენტრაციის
კონცენტრირებული აზოტის მიღება სისტემაში
აზოტის ოქსიდები — აზოტმევა

რეზიუმე

შესწავლილია კონცენტრირებული აზოტმევის მიღების შესაძლებლობა აზოტის იზოტოპების დაყოფისას ქიმიური გაცვლის მეთოდით, სისტემაში აზოტის ოქსიდები — აზოტმევა.

აზოტის ოქსიდების გადამუშავება 14 მოლურზე მეტი კონცენტრაციის აზოტმევის მისაღებად წარმოებდა დაბალ ტემპერატურებზე (—20°). განსაზღვრულია დაბალტემპერატურული არე, რომელიც აუცილებელია NO_x -ს დაქანვისა და NO_2 -ის აბსორბციისათვის.

შესწავლილია აზოტმევის კონცენტრაციის დამოკიდებულება ტემპერატურასა და დამქანავის ნაკადზე. დადგენილია: 15 მოლური აზოტმევის მი-

საღებად ტემპერატურა აბსორბების „ცივ“ სექციაში უნდა იყოს არა უმეტეს -15° , დამჟანგავის ნაკადი (ჰაერი) ატმოსფერული წნევის დროს $0,005$ მ³/წთ, აზოტის ოქსიდების ფარდობა ჰაერის ნაკადთან 1:3.

აზოტის იზოტოპების ქიმიური გაცვლის მეთოდით დაყოფის დანადგარზე გამოცდილია აზოტის ოქსიდების გადამუშავების პროცესი და აბსორბერის კონსტრუქცია.

A. S. EGIAZAROV, E. D. OZIASHVILI, Z. Yu. TOLORDAVA,
T. V. KHACHISHVILI

OBTAINING OF CONCENTRATED NITRIC ACID IN THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF SEPARATION OF NITROGEN ISOTOPES IN THE SYSTEM NITROGEN OXIDES — NITRIC ACID

Summary

A possibility of obtaining concentrated nitric acid in the technological process of separation of nitrogen isotopes in the system nitrogen-oxides—nitric acid has been studied.

A scheme of two section absorber was developed. The latter was used to determine nitric acid concentration dependence on temperature and oxidizing agent flow.

The optimum conditions of obtaining nitric acid with the concentration higher than 14 m were determined.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Гвердцители И. Г., Озиашвили Е. Д., В сб.: Производство изотопов, М.: Атомиздат, 1973, с. 455.
2. Koehret V., Guernier G., et. Enjalbert M., Chem. Eng. sci., 1973, 28, 735.
3. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки У., Массопередача, М.: Химия, 1981, с. 380.
4. Атрощенко В. И., Каргин С. И., Технология азотной кислоты, М.: изд. химической литературы, 1962, с. 138.
5. Chilton T. H., Chem. Eng. Progr. Monogr. Ser., 1960, 3, 56.
6. Панов В. П., Чупалов В. С., Губарев В. Б., Терещенко Л. Я. ЖПХ, 1979, 9, 2101.
7. Каганский И. М., Караваев М. М., Скворцов Г. А., ЖПХ, 1965, 9, 1944.



УДК 541.128

М. В. ЧАГУНАВА, Л. И. ГВАСАЛИЯ, Н. А. ДЖВАРЕЛИЯ

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА МЕДЬХРОММАРГАНЦЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

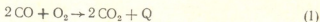
Для очистки отработанных газов двигателей внутреннего сгорания от монооксида углерода наиболее перспективным является метод каталитического окисления.

Высокой активностью в отношении окисления токсичных компонентов отработанных газов отличаются катализаторы на основе благородных металлов [1, 2].

Для процесса окисления монооксида углерода применимы катализаторы, состоящие из оксидов меди, марганца, кобальта, никеля, хрома, железа и др. [3].

Нами проведены исследования по применению для этой цели медь-хроммарганцевого катализатора нанесенного типа. В качестве носителя применен алюмосиликат—шамот.

В представленной работе приведены результаты исследования кинетики процесса окисления монооксида углерода кислородом воздуха по реакции



на медьхроммарганцевом катализаторе [4]. Процесс проводился при атмосферном давлении на проточной лабораторной установке. Порядок реакции по CO, O₂, CO₂ определяли методом Вант-Гоффа [5, 6], пользуясь уравнением

$$n = \frac{\lg \frac{dc_1}{d\tau} - \lg \frac{dc_2}{d\tau}}{\lg c_1 - \lg c_2}, \quad (2)$$

где c_1 и c_2 — начальные концентрации исследуемого компонента; $\frac{dc_1}{d\tau}$,

$\frac{dc_2}{d\tau}$ — скорость окисления CO при начальных концентрациях c_1 и c_2 соответствующего компонента.

Скорость реакции рассчитывали по уравнению

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{[\text{CO}_0]^\alpha \cdot T \cdot W \cdot 101320}{3600 \cdot 273 \cdot \mu \cdot P} \text{ см}^3/\text{см}^3 \text{ кат. сек.}, \quad (3)$$

где CO₀ — концентрация монооксида углерода в исходном газе, в долях единицы; α — степень превращения, в долях единицы; W — объемная скорость, ч⁻¹; T — температура реакционной зоны, °K; P — атмосферное давление, Па; μ — доля свободного объема катализатора ($\mu=0,5$).

Данные о зависимости скорости окисления монооксида углерода от исходного содержания CO, O₂, CO₂ в газовых смесях и результаты расчета порядка реакции даны в таблице 1.

Т-ра, °С	Исходная газовая смесь, %			Скорость реакции см ³ /см ³ кат. сек. при объемной скорости			Порядок реакции		
	CO	O ₂	CO ₂	15000	20000	25000	CO	O ₂	CO ₂
300	2	5,4	—	0,324	0,434	0,547	1	0	-0,3
	2	5,4	—	0,806	1,079	1,360			
	2	8,6	—	0,320	0,402	0,562			
	2,1	5,32	6,7	0,328	0,448	0,573			
	2,1	5,29	10,2	0,289	0,398	0,505			

Как видно из таблицы, при увеличении начальной концентрации монооксида углерода соответственно увеличивается скорость реакции и порядок по CO — первый. Увеличение начальной концентрации O₂ не меняет скорость процесса, следовательно порядок по кислороду — нулевой. Увеличение же начальной концентрации CO₂ уменьшает скорость процесса и порядок по CO₂ — минус 0,3.

Согласно [6], скорость окисления монооксида углерода можно описать уравнением:

$$-\frac{dc}{d\tau} = K_1[\text{CO}]^m[\text{O}_2]^n[\text{CO}_2]^q - K_2[\text{CO}]^m[\text{O}_2]^n[\text{CO}_2]^q, \quad (4)$$

где K₁ и K₂ — константы скорости прямой и обратной реакций; m, n, q — порядки реакции по отдельным компонентам; CO, O₂, CO₂ — текущие концентрации компонентов.

После преобразования уравнения (4) получим:

$$-\frac{dc}{d\tau} = K_1[\text{CO}_0]^z(1-\alpha)^m(b+\alpha)^q(a-\alpha)^n\mu(\alpha), \quad (5)$$

где α — степень превращения; CO₀ — начальная концентрация CO; a, b — отношения начальных концентраций O₂ и CO₂ к начальной концентрации CO; z — суммарный порядок реакции m + n + q = 0,7; $\mu(\alpha)$ — множитель, учитывающий обратную реакцию:

$$\mu(\alpha) = \left[1 - K_p \frac{b + \alpha}{(1 - \alpha)(a - \alpha)} \right] \quad (6)$$

$$K_p \text{ — константа равновесия реакции (1), } K_p = \frac{p^2_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}}{p^2_{\text{CO}_2}} \quad (7)$$

Константу равновесия определяли по уравнению

$$\lg K_p = -\frac{29530,5}{T} + 2,769 \lg T - 0,0012 T + 0,1356 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,150 \quad (8)$$

В интервале температур 493—653 К значение K_p меняется от 10⁻⁵⁵ до 10⁻⁴⁰, следовательно второй член правой части уравнения (6) является бесконечно малой величиной, и $\mu(\alpha) = 1$. Значит, влияние обратной реакции можно не учитывать, и уравнение кинетики процесса окисления монооксида углерода примет следующий вид:

$$-\frac{dc}{d\tau} = K_1[\text{CO}_0]^{0,7}(1-\alpha)(b+\alpha)^{-0,3} \quad (9)$$

С целью определения кинетических параметров процесса были проведены исследования при объемных скоростях 9800—57000 ч⁻¹, в температурном интервале 220—380°. По экспериментальным данным были

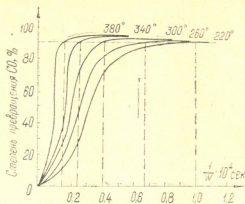


Рис. 1. Зависимость степени превращения СО от величины обратной объемной скорости

построены кривые зависимости степени превращения от величины обратной объемной скорости. С использованием уравнения (9) были рассчитаны константы скорости, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Скорость окисления монооксида углерода на медьхроммарганцевом катализаторе при исходной газовой смеси (СО — 2 об. %; О₂ — 5,4 об. %; N₂ — 92,6 об. %)

Т-ра, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹	Степень превращения, %	Скорость окисления, см ³ /см ³ кат. сек	Константа скорости, (К, сек ⁻¹)
220	9800	90	0,137	13,48
	15000	85	0,134	13,3
	19500	78	0,283	13,2
260	9500	92	0,179	26,89
	14500	90	0,274	26,91
	30000	75	0,582	27,0
300	9500	94	0,210	53,2
	15000	92	0,324	53,1
	25000	90	0,547	53,7
	30000	80	0,743	53,8
340	20000	94	0,472	89,08
	28000	92	0,610	88,9
	38000	90	0,902	89,0
	42000	85	0,976	83,3
380	34000	96	0,909	144,9
	38000	92	0,959	144,1
	57000	90	1,462	144,0

По данным рис. 1 и таблицы 2 определили температурную зависимость скорости окисления монооксида углерода, которая в интервале температур 220—380° подчиняется уравнению Аррениуса:

$$K = K_0 e^{-E/RT} \quad (10)$$

Для определения K_0 и E при различных температурах была составлена система уравнений:

$$A + \frac{1}{T_1} B = \ln K_1$$

$$A + \frac{1}{T_2} B = \ln K_2$$

.....

$$A + \frac{1}{T_1} B = \ln K_1 \quad (11)$$

.....

$$A + \frac{1}{T_N} B = \ln K_N,$$

$$\text{где } A = \ln K_0, \quad B = -\frac{E}{R},$$

т. к. число неизвестных равно двум, система нормальных уравнений будет следующей

$$CA + DB = E_1 \quad (12)$$

$$DA + FB = H$$

$$\text{С учетом того, что } C=N; \quad D = \sum_1^N \frac{1}{T}; \quad E_1 = \ln K;$$

система уравнений примет следующий вид:

$$N \ln K_0 - \frac{E}{R} \sum_1^N \frac{1}{T} = \sum \ln K$$

$$\ln K_0 \sum_1^N - \frac{E}{R} \sum_1^N \left(\frac{1}{T}\right)^2 = \sum_1^N \left(\frac{1}{T} \ln K\right) \quad (13)$$

Для решения этой системы был применен язык программирования PL/1 и реализован на ЭВМ ЕС1033. Результаты расчетов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные данные зависимости константы скорости реакции окисления монооксида углерода от температуры

Т-ра, °C	K эксп., с ⁻¹	ln K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\frac{1}{T} \ln K \cdot 10^2$	$\left(\frac{1}{T}\right)^2 \cdot 10^5$	K расч., с ⁻¹
220	13,5	2,60	2,02	0,5252	4,080	11,46
260	26,9	3,29	1,87	0,6152	3,490	25,9
300	53,7	3,98	1,74	0,6925	3,027	53,7
340	89,1	4,49	1,63	0,7300	2,656	96,1
380	144,5	4,97	1,53	0,7600	2,341	164,3
\sum_1^N		19,33	8,79	3,32	15,602	



Были получены следующие значения K_0 и $\frac{E}{R} \cdot \frac{E}{R} = 5357,8$

$E = 43773,2$ Дж/моль, ($\ln K_0 = 13,3$) $K_0 = 2,6 \cdot 10^5$.

Температурная зависимость константы скорости реакции окисления монооксида углерода на медьхроммарганцевом катализаторе будет иметь следующий вид:

$$K = 2,6 \cdot 10^5 \exp \left(- \frac{43773,2}{RT} \right) \quad (14)$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных позволяет судить о достоверности выведенного уравнения.

Грузинский политехнический институт
им. В. И. Ленина.

Поступило 25.01.1985

მ. ჩაგუნავა, ლ. გვასალია, ნ. ჯვარელია

ნახშირბადის დაჟანგვის კინეტიკა სპილენძ-ქრომ-მანგანუმის კატალიზატორზე

რეზიუმე

გამოთვლილია ნახშირბადის დაჟანგვის რეაქციის სიჩქარეები და მათი მნიშვნელობების მიხედვით — რეაქციის რიგი ნახშირბადის, ჟანგბადისა და ნახშირორბადის მიმართ. დადგენილია, რომ რეაქცია ნახშირბადის მიმართ პირველი რიგისაა, ჟანგბადის მიმართ — ნულოვანი რიგისა, ხოლო ნახშირორბადის მიმართ ტოლია მინუს 0,3-სა.

ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია K_0 და E მნიშვნელობები. დადგენილია, რომ $E = 43773,2$ ჯ/მოლი.

ნახშირბადის დაჟანგვის რეაქციის სიჩქარის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან გამოისახება ფუნქციით:

$$K = 2,6 \cdot 10^5 \exp \left(- \frac{43773,2}{RT} \right)$$

M. V. CHAGUNAVA, L. I. GVASALIA, N. A. JVARELIA

KINETICS OF CARBON MONOXIDE OXIDATION ON COPPER-CHROMIUM-MANGANESE CATALYST

Summary

The reaction rates of carbon monoxide oxidation are calculated under the conditions of various temperatures and flow rates. Their values are used for the determination of the reaction orders with respect to CO, O₂ and CO₂. It is found that reaction with respect to carbon monoxide is of the first order, with respect to oxygen of the zero order, and with respect to CO₂ the reaction order is -0,3.

The values of the parameters K_0 and $\frac{E}{R}$ are calculated by the computer EC1033 using the experimental data for rate constants and the temperature values. $E/R = 5357,8$, $E = 43773,2$ joules per mole.

The temperature dependence of the rate constant for the reaction of carbon monoxide oxidation on copper—chromium—manganese catalyst is expressed by the function $K = 2,6 \cdot 10^5 \exp (-43773,2/RT)$.

1. Третьяков И. И., Скляр А. В. Процессы глубокого окисления, 1973, 77—87.
 2. Kawai M., Onishi T., Tamagi K. Appl. Surface Sci., 1981, 8, № 4, 361—372.
 3. Османов М. А., Алхазов Т. Г., Усейнов А. У., Исмаилова С. М., Авт. свид. № 521925, 1976. Б. И. № 27, 1976, с. 18.
 4. Гвасалия Л. И., Эрадзе Л. Д., Джварелия Н. А. Авт. свид. № 1121032, 1982; Б. И. № 40, 1984, с. 21.
 5. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты, М.: Госхимиздат, 1951.
 6. Кочергин С. М. Добренъков., Никулин В. Н. Краткий курс физической химии, М.: Высшая школа, 1978, 312.
-



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.135

В. Ю. МИНДИН, А. Ш. АВАЛИАНИ, Г. Н. КИПИАНИ, Л. Н. ШУЛЯЯ

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

В [1] была показана возможность определения термодинамических свойств бинарных сплавов по результатам снятия поляризационных кривых. Экстраполяция этих кривых на нулевую плотность тока даст потенциалы электродов (содержащих мольную долю компонента $(N_1)^*$ относительно выбранного электрода сравнения (E_1)). Для определения эффекта деполаризации снимается поляризационная кривая выделения одного из компонентов на твердом электроде, не взаимодействующем с выделяемым компонентом (E_0) .

По величинам эффектов деполаризации (ΔE_1) рассчитываются известными методами [2]:

парциальная мольная энергия Гиббса:

$$\Delta \bar{G}_1 = -nF(E_1 - E_0) \quad (1)$$

логарифм активности;

$$\ln a_1 = \frac{\Delta \bar{G}_1}{RT} \quad (2)$$

коэффициент активности:

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{N_1} \quad (3)$$

избыточная парциальная мольная энергия Гиббса:

$$\Delta G_1^E = \Delta \bar{G}_1 - RT \ln N_1 \quad (4)$$

Для расчета парциальных мольных функций второго компонента, например, энергии Гиббса, пользуются соотношением.

$$\Delta \bar{G}_k = \int_0^{N_1} \frac{\Delta \bar{G}_1}{(1-N_1)^2} dN_1 - \frac{N_1}{1-N_1} \Delta \bar{G}_1 \quad (5)$$

Вычисление интеграла обычно ведут графически, что представляет сравнительно трудоемкую и неточную процедуру. Один из возможных путей повышения точности расчета состоит в „свертке“ значений $\frac{\Delta \bar{G}_1}{(1-N_1)^2}$

в полином:

$$f \left(N_1, \frac{\Delta \bar{G}_1}{(1-N_1)^2} \right) \cong \sum_{\mu=0}^n \alpha_{\mu} \cdot N_1^{\mu} \quad (6)$$

* Здесь и далее индекс «i» относится к I-му компоненту, индекс «к» — ко II-му.

Подстановка (6) в (5) и интегрирование дают:

$$\Delta \bar{G}_k = \sum_{\mu=0}^n \frac{\alpha_{\mu} \cdot N_i^{\mu+1}}{\mu+1} - N_i (1 - N_i) \sum_0^n \alpha_{\mu} \cdot N_i^{\mu} = \quad (7)$$

$$= \sum_{\mu=0}^n \left\{ \alpha_{\mu} \cdot N_i^{\mu+1} \left(\frac{1}{\mu+1} + N_i - 1 \right) \right\}$$

Расчет остальных термодинамических параметров второго компонента производится по формулам (2—4) с заменой индекса «i» на «к».

Изменение интегральной мольной энергии Гиббса определяется по уравнению:

$$\Delta G^M = N_i \Delta \bar{G}_i + N_k \Delta \bar{G}_k = N_i \Delta \bar{G}_i + (1 - N_i) \Delta \bar{G}_k \quad (8)$$

а избыточная интегральная энергия Гиббса:

$$\Delta G^E = \Delta G^M - RT (N_i \ln N_i + N_k \ln N_k) \quad (9)$$

Относительно свертки экспериментальных данных в уравнение (6) отметим следующее.

Выбор степени приближающего полинома должен быть проведен так, чтобы погрешность представления экспериментальных данных полиномом соответствовала погрешности самих экспериментальных данных. При наличии программ для ЭВМ в качестве аппроксимирующего полинома выбирается полином, для которого соответствующее F — отношение (подробнее см. [2]) оказывается меньше табличного значения для выбранного уровня значимости.

При расчете вручную коэффициенты аппроксимирующего полинома могут быть определены решением системы нормальных уравнений [3].

Для упрощения расчетов термодинамических свойств компонентов бинарных сплавов по указанному алгоритму разработана программа на «Фортране». Программа включает блок расчета термодинамических свойств (ТС) первого компонента, блок свертки ТС первого компонента (этот блок обращается к стандартной подпрограмме метода наименьших квадратов — SIMQ [4]), блок расчета $\Delta \bar{G}_k$ по (7), ΔG^M и ΔG^E по (8) и (9), соответственно, блок распечатки результатов.

Институт неорганической химии и
электрохимии АН ГССР

Поступило 15.12.1984

ბ. თხელონი, ა. ავალიანი, ბ. ჟიფანი, ლ. ზულანი

ორკომპონენტიანი შენადნობების თერმოდინამიკურ თვისებათა
განსაზღვრის მეთოდია

რ ე ზ ი უ მ ე

პოლარიზაციული მრუდების გადაღების საშუალებით განსაზღვრულია ორმაგი შენადნობების თერმოდინამიკური თვისებები, კერძოდ, გიბსის პარციალური მოლარული ენერგია ($\Delta \bar{G}$), აქტივობა (a), აქტივობის კოეფიციენტი (γ) და გიბსის ჰარბი პარციალური ენერგია (ΔG^E)

ორკომპონენტიანი შენადნობების თერმოდინამიკურ თვისებათა გათვლის გამარტივების მიზნით, შემუშავებულია პროგრამა „ფორტრანზე“.

პროგრამა მუშაობს დიალოგურ რეჟიმში და ფუნქციონირებს ეგმ-სათვის (СМ—4).



THE DETERMINATION METHOD OF THE BINARY ALLOYS
THERMODYNAMIC PROPERTIES

Summary

By the results of the polar curve removal, we have determined some thermodynamic properties of the binary alloys, specifically, Gibb's partial molar energy ($\Delta\bar{G}$), activity (a), activity factor (γ) and Gibb's excess partial molar energy (ΔG excess).

To simplify the calculation of the thermodynamic properties of binary alloys components the program is worked out on the Fortran.

The program works in the dialog regim on the SM-4 computer.

ლიტერატურა — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Морачевский А. Г., Герасименко Л. Н., Демидов А. И., Дроздова О. А., Электрохимия, 1972, VIII, 1622.
 2. Морачевский А. Г., Авалиани А. Ш., Миндин В. Ю., Жидкие катоды, Тбилиси: Мецниереба, 1978.
 3. Налимов В. В., Применение математической статистики при анализе вещества, М., Физматгиз, 1950.
 4. Сборник научных программ на Фортране, М.: Статистика, 1964.
-



УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, Ц. Н. ГУДУШАУРИ, М. М. КАРИАУЛИ, А. Л. ГОЗАЛОВ

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ТИТАНА (IV) И
 ВАНАДИЯ (IV) ОТ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА
 АНИОНИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОНАМИ**

Проведенное нами ранее [1, 2] исследование сорбционного поведения титана (IV) в хроматографической системе «ион пероксититанила — анионит, модифицированный анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)» и ванадия (IV) — в системе «ион ванадила — анионит, модифицированный анионами нитрилтриуксусной

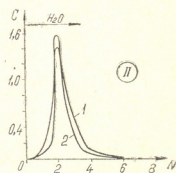
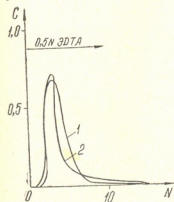
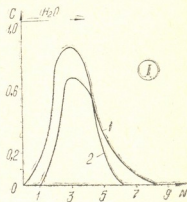
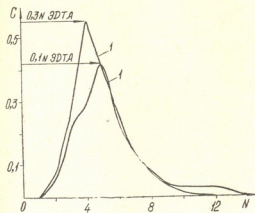


Рис. 1. Выходные кривые элюирования Fe (III) из ЭДТА-форм анионитов растворами ЭДТА. 1 — анионит АВ-16; 2 — анионит АВ-17.

Рис. 2. Выходные кривые элюирования Fe (III) дистиллированной H₂O. I — ЭДТА-формы анионитов; II — НТА-формы анионитов. 1 — анионит АВ-16; 2 — анионит АВ-17.

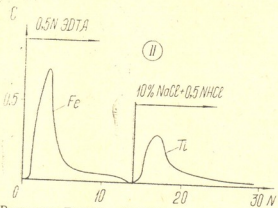
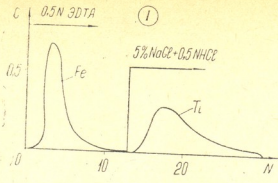


Рис. 3. Разделение Fe (III) и Ti (IV) на ЭДТА-формах анионитов. I — анионит АВ-16; II — анионит АВ-17.

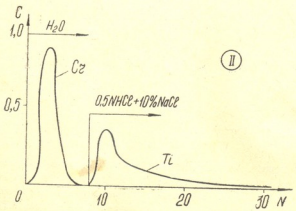
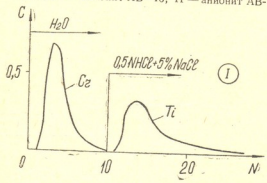


Рис. 4. Разделение Cr (III) и Ti (IV) на ЭДТА-формах анионитов. I — анионит АВ-16; 2 — анионит АВ-17

кислоты (НТА)» позволило выявить оптимальные условия сорбции ионов этих металлов на ЭДТА- и НТА-формах анионитов АВ-16 и АВ-17, установить влияние химической природы и концентрации изученных элюентов на эффективность десорбции, а также сделать обоснованное заключение о перспективности использования изученных систем и ряда исследованных элюентов для разработки хроматографических методов концентрирования титана (IV) и ванадия (IV) и их отделения от ионов сопутствующих металлов.

Определению титана (IV) многими фотометрическими методами мешает присутствие хрома (III), железа (III) и ванадия (IV), а определению ванадия (IV) — присутствие хрома (III) [3—6].

С целью разработки хроматографических методов отделения титана (IV) и ванадия (IV) от этих мешающих ионов нами были изучены процессы десорбции хрома (III), железа (III) и ванадия (IV) в хроматографической системе «ион металла (в присутствии перекиси водорода) — анионит, модифицированный анионами ЭДТА» (система I) и хрома (III) — в системе «хром (III) — анионит, модифицированный анионами НТА» (система II). В качестве сорбентов использовались соответственно ЭДТА- и НТА-формы анионитов АВ-16 и АВ-17. Все эксперименты проводились в динамических условиях методом построения выходных кривых элюирования в координатах «содержание десорбируемого иона во фракциях элюата (С, мг/10 мл) — номера фракций элюата (N, по 10 мл)». Диаметр колонки 1,6 см; высота слоя сорбента 9 см. Количество предварительно сорбированных изучаемых ионов — по 2 мг. Процессы десорбции количественно контролировались путем непрерывного отбора фракций элюатов по 10 мл, которые анализировались на содержание десорбируемых металлов соответствующими фотометрическими методами (титан и ванадий — с перекисью водорода [5, 6]; железо и хром — в виде комплексов с ЭДТА [7]; хром — с дифенилкарбазидом [8]). Скорость потока растворов через колонки на стадиях предварительной сорбции изучаемых ионов и их элюирования — 2,5 см/мин.

С учетом результатов, полученных при изучении процессов десорбции титана (IV) и ванадия (IV) в указанных выше системах [2], в качестве элюентов исследовались дистиллированная H_2O , растворы комплексов (0,1—0,5 N), кислот (H_2SO_4 , HCl).

Как показали эксперименты, Fe (III) в системе I не десорбируется дистиллированной H_2O , но с достаточно высокой эффективностью элюируется растворами ЭДТА (рис. 1). Хром (III) в системах I и II практически количественно десорбируется дистиллированной H_2O

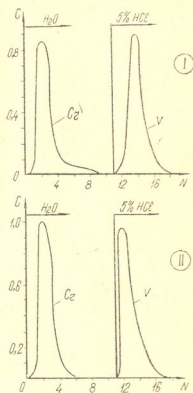


Рис. 5. Разделение Cr(III) и V(IV) на НТА-формах анионитов. I — анионит АВ-16; II — анионит АВ-17.



(рис. 2) и остальными изученными элюентами. Ванадий (IV) в системе I количественно десорбируется 5%-ным раствором HCl, не элюируется дистиллированной H₂O и растворами 0,1—0,5N ЭДТА. Сопоставление этих данных с результатами, полученными нами ранее при изучении процессов десорбции титана (IV) в системе I и ванадия (IV) — в системе II [2], позволило разработать хроматографические методы разделения на НТА- и ЭДТА-формах анионитов ряда смесей, содержащих ионы Cr (III), V (IV), Ti (IV) и Fe (III) при их различных сочетаниях (см. таблицу).

Т а б л и ц а 1

Хроматографическое разделение смесей ионов некоторых металлов на анионитах АВ-16 и АВ-17, модифицированных комплексонами

№№ п/п	Разделяемые ионы	Элюенты (в порядке элюирования разделяемых ионов)
НТА - формы анионитов		
1	Cr(III) — V(IV)	дист. H ₂ O — 5% HCl
2	Cr(III) — V(IV)	дист. H ₂ O — 5% NaOH
ЭДТА - формы анионитов		
3	Cr(III) — Ti(IV)	дист. H ₂ O — (5% NaCl + 0,5 N HCl)
4	Fe(III) — Ti(IV)	0,5 N ЭДТА — (5% NaCl + 0,5 N HCl)
5	Cr(III) — Fe(III) — Ti(IV)	дист. H ₂ O — 0,5N ЭДТА — (5% NaCl + 0,5N HCl)
6	Cr(III) — Fe(III)	дист. H ₂ O — 0,5 N ЭДТА
7	Fe(III) — V(IV)	0,5 N ЭДТА — 5% HCl
8	Cr(III) — V(IV)	дист. H ₂ O — 5% HCl
9	Cr(III) — Fe(III) — V(IV)	дист. H ₂ O — 0,5 N ЭДТА — 5% HCl
10	Fe(III) — V(IV), Ti(IV)	0,5 N ЭДТА — 5% HCl
11	Cr(III) — V(IV), Ti(IV)	дист. H ₂ O — HCl
12	Cr(III) — Fe(III), V(IV), Ti(IV)	дист. H ₂ O — 0,5 N ЭДТА — 5% HCl

Результаты проверки ряда разработанных методик на модельных смесях, содержащих по 2 мг разделяемых ионов (рис. 3—5), свидетельствуют об их достаточно высокой эффективности и целесообразности использования в практике химического анализа.

Грузинский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 10.04.1985

ფ. ბოლუჩაძე, ვ. ლუღუშაური, მ. კარიაშვილი, ა. გოჯალოვი

კომპლექსონებით მოდიფიცირებულ ანიონიტებზე ტიტანის (IV) და ვანადიუმის (IV) ქრომატოგრაფიული დაცილვაა ზომიერით ლითონთა იონებისაგან

რ ე ზ ი ე მ ე

დინამიკურ პირობებში შესწავლილია ქრომის (III), რკინის (III) და ვანადიუმის (IV) დესორბციის პროცესები ქრომატოგრაფიულ სისტემებში „ლოთონის იონი (წყალბადის ზეჟანგის თანაობისას) — ეთილენდიამინტეტრაამარმეავას ანიონებით (EDTA) მოდიფიცირებული ანიონიტი“ და ქრომის (III) დესორბაციის პროცესი სისტემაში „ქრომი (III) — ნიტრილოტრიამარმეავას ანიონებით (NTA) მოდიფიცირებული ანიონიტი“.

პირველ სისტემაში ტიტანის (IV) და მეორე სისტემაში ვანადიუმის (IV) სორბციული ქცევის შესახებ წინათ მიღებული შედეგების გათვალისწინებით შემუშავებულია ტიტანის (IV), ქრომის (III), ვანადიუმის (IV) და რკინის (III) შემცველი სხვადასხვა ნარეუბების ქრომატოგრაფიული გაყოფის მეთოდები AB—16 და AB—17 ანიონიტების EDTA- და NTA-ფორმებზე.



CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF TITANIUM (IV) AND VANADIUM (IV) FROM IONS OF SOME METALS ON THE ANYONITES, MODIFIED BY COMPLEXONS

Summary

Desorption processes of chrom (III), ferrum (III) and vanadium (IV) were studied in chromatographic system „ion of metal (in the presence of hydrogen peroxide) — anyonite, modified by ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)“ and chrom (III) in the system — „chrom (III) — anyonite, modified by anions of nitrilotriacetic acid (NTA)“.

With regard for the earlier obtained data of the sorption behaviour of titanium (IV) in the first of the mentioned systems, and vanadium (IV) — in the second, chromatographic methods of separation of some mixtures (titanium—chrom, titanium—ferrum, vanadium—ferrum and etc.) were worked out.

The process was carried out on EDTA-forms, while chrom — vanadium mixture — on NTA-forms of anyonites AB-16 and AB-17.

ლიტერატურა — REFERENCES

1. Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Гозалов А. Л. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1986, т. 12, № 4.
2. Броучек Ф. И., Кариаули М. М., Гозалов А. Л. Изв. АН ГССР, сер. химич., 1987, т. 13, № 1.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии, М., 1965.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов, М., 1971.
5. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов, М.: Химия, 1978.
6. Музгин В. М., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруков И. Я. Аналитическая химия ванадия, М.: Наука, 1981.
7. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе, М.: ИЛ, 1960, с. 184 — 186, 191—192.
8. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов, М.: Мир, 1964, с. 351.

УДК 661.847.24

Р. П. ГОГОРИШВИЛИ, О. А. ДЖАОШВИЛИ, Б. А. ЛАШХИ

**СУШКА ЛИТОПОНА-СЫРЦА НА ВАКУУМ-РОТАЦИОННОМ
 ИСПАРИТЕЛЕ**

Необходимые технические свойства (маслоемкость, укрывистость и др.) литопон приобретает в результате специальной обработки, заключающейся в прокаливании полуфабриката с последующим быстрым охлаждением раскаленной массы в холодной воде [1].

Таблица 1

Планирование эксперимента для определения процесса сушки литопона-сырца

Условия планирования эксперимента						
Ф а к т о р ы	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4		
Основной уровень	45	$1,5 \cdot 10^{-1}$	70	1,20		
Интервал варьирования	15	$0,5 \cdot 10^{-1}$	10	0,05		
Верхний уровень (+1)	60	$1 \cdot 10^{-1}$	80	1,25		
Нижний уровень (-1)	30	$2 \cdot 10^{-1}$	60	1,15		

План эксперимента					К-во конденсата, мл	Влажность, %
О п ы т ы	x_1	x_2	x_3	x_4		
1	—	—	—	—	40	—
2	—	—	—	+	40	—
3	—	—	+	—	45	—
4	—	—	+	+	50	—
5	—	+	—	—	225	26
6	—	+	—	+	250	31
7	—	+	—	—	350	16
8	—	+	+	+	355	18
9	+	—	—	—	60	—
10	+	—	—	+	60	—
11	+	—	+	—	95	—
12	+	—	+	+	95	—
13	+	+	—	—	255	31
14	+	+	—	+	250	32
15	+	+	+	—	390	14
16	+	+	+	+	395	14

Движение вдоль линии кругого восхождения

Коэффициенты b_i	15,31	124	37,2	-2,2	К-во конденс., мл	Влажность по расч., %	Влажн. по эксп., %
$b_i P_i$	229,6	$6,2 \cdot 10^{-1}$	372	-0,11			
Шаг	1,06	$0,2 \cdot 10^{-1}$	2,65	-0,028			
Округление	1,00	$0,2 \cdot 10^{-1}$	2,70	-0,03			
17	46	$1,3 \cdot 10^{-1}$	72,7	1,17	234,2	27,5	28,4
18	47	$1,1 \cdot 10^{-1}$	75,4	1,14	280,2	26,2	25,0
19	48	$9 \cdot 10^{-2}$	78,1	1,11	328,4	21,2	20,0
20	49	$7 \cdot 10^{-2}$	80,8	1,08	375,4	15,2	14,8
21	50	$5 \cdot 10^{-2}$	83,5	1,05	422,0	9,5	9,6



По существующей технологии производства литопона сходящий с вакуум-фильтра полуфабрикат содержит 43—45% воды. Такой литопон перед прокалкой следует высушить до содержания влаги 5% [2]. Стадии уплотнения пульпы и сушки литопона-сырца в заводских условиях требуют больших трудовых и материальных затрат, а в аппаратурном оформлении они занимают большие площади. Замена указанных стадий процессом сушки на вакуум-ротационном испарителе упростит технологию, уменьшит пылеунос, появится возможность регулирования влажности материала.

Выпарные устройства разных конструкций широко применяются для концентрирования растворов в различных отраслях промышленности [3].

Исследованию возможности использования вакуум-ротационного испарителя (ИР) для сушки литопонной массы ($d = 1,2 - 1,24$) посвящена настоящая работа.

Для установления количественной зависимости между выходом конденсата (V) и четырьмя основными независимыми переменными — продолжительностью выпарки (ξ_1 , мин), разрежением в реакторе (ξ_2 , атм), температурой испарителя (ξ_3 , °C) и удельным весом исходной суспензии (ξ_4), реализован эксперимент типа 2^4 (см. таблицу). Эксперименты рандомизировались во времени. По данным реализации запланированного эксперимента рассчитаны коэффициенты регрессионного уравнения, показывающего зависимость количества выделившегося конденсата от вышеуказанных факторов:

$$Y = 187,2 + 15,3x_1 + 124,1x_2 + 37,2x_3 - 2,20x_4$$

Результаты экспериментов свидетельствуют, что в условиях опытов № 1—4 и 9—12 происходит недостаточное удаление влаги, а полученный сырец не пригоден для обжига. Экспериментальная проверка точек № 5—8 и 13—16 показала, что в данных условиях получается сырец с остаточной влажностью (14—32%). При этом происходит грануляция материала, что создает благоприятные условия для дальнейшей переработки литопона.

С целью приближения к оптимальным условиям выпаривания-сушки литопона-сырца реализовано крутое восхождение.

Найдено, что из пяти шагов крутого восхождения в условиях опытов № 19, 20 и 21 влажность материала снижается от 28,4% до 9,6%. Гранулы такой влажности можно использовать для последующего обжига литопона-сырца в печи КС.

Институт неорганической химии и электрохимии
АН ГССР

Поступило 05.05.1985

6. გომორივილი, ო. ჯაიოვილი, ბ. ლაშვი

ლითონის ნახევარფაბრიკის შრომა ვაკუუმ-როტაციულ აპარატულაზე

რეზიუმე

ვაკუუმ-როტაციულ აპარატულაზე ლითონის ნახევარფაბრიკის გაიშვითების ქვეშ ($d = 1,2 - 1,24$ მმ ვ. წ. სვ.) შრომის შედეგად მიიღება 9,6 - 28,4%-ის ზღვრებში სინესტის შემცველი გრანულირებული მასალა, რომელიც შეიძლება გამოვიყენოთ მდურარე შრის ლუმელში გამოსაწვავად.



THE DRYING OF LITHOPONE-ADOBE ON VACUUMROTARY EVAPORATER

Summary

The possibility of lithopone half-finished product drying (d-1,2—1,24) on the vacuumrotary evaporater with regulation of a product humidity in the range 9,6—28,4% is established.

Granules with such humidity can be used for the kilning in BL furnace.

ლიტონისადობის — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов, Госхимиздат, 1974.
2. Производство литопона, Техиздат: «Техника და შრომა», Тბილისი, 1939.
3. Шабалин А. Ф. Очистка сточных вод предприятий черной металлургии, М., Металлургиздат, 1953.

УДК 665.664.4

А. Ш. КАНДЕЛАКИ

ГИДРОДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ МОДЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА МАРГАНЦЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В связи с сокращением мировых запасов нефти и увеличения мощностей в переработке тяжелых фракций значительно возрос интерес к процессам деме­тал­ли­за­ции.

Нами исследована гидродеметаллизация модельного сырья — порфирина-ванадил этио-1 ($C_{32}H_{36}N_4VO$), растворенного в ацетоне. Опыты проводились на лабораторной проточной установке с неподвижным слоем марганцевого катализатора. В реактор ($H=150$ мм, $\varnothing=20$ мм) загружались 50 мл катализатора с размером зерен 3×4 мм. Для каждого опыта использовался свежий катализатор. Температура в реакторе регулировалась от 330 до 450°.

Исследование велось при объемном расходе модельного сырья 20 см³/г, расходе водорода 50 см³/мин, давлении 40 ати. Отработанный катализатор экстрагировали ксилолом. Полученный экстракт, а также экстрагированный катализатор анализировались общезвестными методами [1]. Катализатор подвергали действию серы до появления фазы — MnS (рентгенографический анализ); концентрация ванадия составляла 80 мкг/см³.

В ходе исследований было изучено влияние температуры и активности катализатора на степень деме­тал­ли­за­ции и превращения порфирина (табл. 1).

Таблица 1

Результаты каталитической деме­тал­ли­за­ции модельного сырья

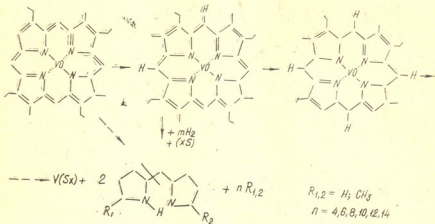
Продолжи- тельность работы, сутки	330°		370°		410°		450°	
	Степень превраще- ния, %	Степень деметал- лизации, %	Степень превраще- ния, %	Степень деметал- лизации, %	Степень превраще- ния, %	Степень деметал- лизации, %	Степень превраще- ния, %	Степень деметал- лизации, %
3	76,0	73,0	81,0	80,0	92,0	90,5	99,0	98,0
6	67,5	61,0	69,5	67,5	80,8	80,0	90,5	90,0
9	52,0	51,0	58,0	57,0	71,9	71,0	81,0	81,0
12	50,0	50,0	53,0	52,5	59,5	59,0	72,5	72,0
15	50,0	49,5	53,0	52,0	50,0	59,0	72,0	72,0

Как видно из таблицы, в начале опытов модельное сырье претерпевает почти полное превращение, которое затем уменьшается. Из данных таблицы также следует, что степень превращения порфирина всегда выше, чем степень собственной деме­тал­ли­за­ции. По-видимому, это обусловлено наличием промежуточных соединений, образовавшихся в результате каталитического превращения.

Следует отметить, что во всех опытах при выше 370° наблюдается уменьшение молекулярной массы жидкого продукта, что объясняется деструкцией порфирина, а также процессами гидрокрекинга.

Рентгенографическое исследование образцов катализаторов показало, что фаза MnO , по сравнению с исходной формой, несколько увеличена, что можно объяснить сорбцией порфирина и действием иона ванадила на сульфидную фазу марганца.

На основе полученных результатов и ранее проведенных исследований [2—5] нами предложена гипотетическая схема диванадизации модельного сырья с учетом промежуточного соединения:



Считаем своим долгом выразить благодарность доктору Отто Вайсеру, который любезно предоставил нам методику исследования во время работы в Пражском химико-технологическом институте.

Кутанский политехнический институт
им. Н. И. Мухелишвили

Поступило 15.10.1985.

ბ. კანდელაკი

მოდელური ნედლეულის ჰიდროდემეტალიზაცია მანვანუმთან კაბალიზატორზე

რ ე ზ ი მ ე

გამოკვლეულია მოდელური ნედლეულის — პორფირინ-ვანდილ-ეთიო-1 ($C_{32}H_{36}N_4VO$) პორფირინის ჰიდროდემეტალიზაცია მანვანუმთან კატალიზატორზე შემდეგ პირობებში: ნედლეულის მოცულობითი ხარჯი 20 სმ³/გ, წყალბადის ხარჯი 50 სმ³/წთ, P=40 ატ, T=330—450°.

ცდების შედეგების გაანალიზებამ გვიჩვენა, რომ პორფირინის გარდაქმნის ხარისხი ყოველთვის უფრო მაღალია, ვიდრე საკუთრივ დემეტალიზაციის ხარისხი.

შემოთავაზებულია მოდელური ნედლეულის დევენალიზაციის სქემა შორისული პროდუქტების გათვალისწინებით.

HYDRODEMETALLIATION OF MODEL RAW PRODUCT ON MANGANESE CATALYST

Summary

Hydrodemetallation of model raw product porfirin - vanadil - ethio-I ($C_{32}H_{36}N_4VO$) is investigated on manganese catalyst in the following conditons: volume expenditure $20\text{cm}^3/\text{gr}$, hydrogen expenditure $50\text{cm}^3/\text{min}$, $P=40\text{at}$, $T=330-450^\circ\text{C}$.

The results of experiments show, that the degree of porfirin reduction is always higher, than the degree of it's own demetallation.

Hypothetic scheme of model raw product devanadiation with respect of intermediate products is suggested.

ҚАЗАҚСТАН АКАДЕМИЯСЫ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. Надиров Н. К. и др. Металлы в нефтях, изд. «Наука» Казахской ССР, Алма-Ата, 1984.
2. Канделаки А. Ш. Сообщения АН ГССР, 1982, 108, № 2.
3. Канделаки А. Ш., Бекаури Н. Г. Нефтепереработка и нефтехимия, М., 1981, № 12.
4. Канделаки А. Ш., Саршвили Ш. Ш. Сообщения АН ГССР, 1984, 189, № 2.
5. Канделаки А. Ш. Сб.: Технология топлив, Прага, 1983, Д 47.

ХРОНИКА

Лауреату Государственной премии СССР, заслуженному деятелю науки СССР, доктору технических наук, профессору, академику АН СССР Р. И. Агладзе

ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЙ РАФАЭЛЬ ИЛЬЧИ!

Химическая общественность Грузии сердечно поздравляет Вас, известного советского ученого-электрохимика и электрометаллурга с 75-летием со дня рождения и 50-летием научной и педагогической деятельности.

Ваша основная научная деятельность направлена на разработку электрохимических методов получения металлов, сплавов и соединений. Ведущее место в Ваших исследованиях занимает проблема использования марганцевых руд и материалов для получения чистых марганцевых продуктов.

Характерным для Вас научным почерком является сочетание обширной исследовательской работы с доведением результатов исследований до полупромышленных установок, проектных работ и строительства промышленных объектов. Тесно связана с этим сочетанием Ваша постоянная деятельность по подготовке кадров инженеров и ученых.

Особо следует отметить Ваш вклад в разработку и внедрение на Зестафонском ферросплавном заводе в годы Великой Отечественной войны новой технологии получения чистого электролитического марганца, позволившей успешно выполнить задания Государственного комитета обороны по обеспечению военной промышленности металлом и освоению новых марок стали, за что Вам и была присуждена Государственная премия СССР 1942 г.

Усовершенствование крупнотоннажного производства электролитического марганца, исследование отдельных стадий этого процесса в течение многих лет и до настоящего времени является предметом неустанного Вашего интереса и интереса Ваших учеников.

Организованные Вами в 1944 г. Институт металла и горного дела, а в 1943 г. — кафедра технологии электрохимических производств в Грузинском политехническом институте им. В. И. Ленина позволили расширить круг исследований уже с помощью учеников и сотрудников и начать работу над вторым крупным процессом — получением перманганата калия прямым анодным растворением ферромарганца. Эта работа со временем охватила разработку и глубокое изучение процессов получения анодным растворением сплавов гаммы марганцевых окислителей — перманганатов натрия, аммония, бария, лития и других, и привела к пуску второго крупного электрохимического предприятия по производству перманганата калия из ферромарганца на Руставском азотно-туковом заводе.

Широкие исследовательские работы в направлении улучшения процесса получения перманганата калия, продолжавшиеся в Институте прикладной химии и электрохимии АН СССР, организатором и директором которого Вы были в течение ряда лет, переименованного затем в Институт неорганической химии и электрохимии АН СССР, вылились в настоящее время в освоение принципиально нового для электрохимии процесса и электролизера — с насыщенными биполярными электродами из ферромарганца.

Глубокие познания, накопленные руководимым Вами коллективом, вызвали к жизни другие оригинальные технологии: процессы получения различных ферритов анодным растворением соответствующих сплавов, изготовление протекторных материалов из сплавов марганца, применение в производстве электролитического диоксида марганца малоизнашиваемых анодов из пассивирующего сплава с марганцем, кото-

рые уже сейчас позволяют ожидать значительного повышения эффективности процесса получения электролитического диоксида марганца.

Большой вклад внесен в гидроэлектроталлургию хрома разработкой технологии его получения из трехвалентных соединений хрома и оригинального интенсивного способа электролиза хромовой кислоты, также подготавливаемого к широкому внедрению в содружестве с институтом Тулачермет. Впервые был осуществлен процесс получения лигатур алюминия с марганцем прямо в электролизере для получения алюминия.

Вы являетесь автором около 350 работ и 80 авторских свидетельств, многие из которых широко освещены в отечественной и зарубежной литературе, вошли в учебники и монографии. Вы — автор и соавтор ряда учебников и учебных пособий на русском и грузинском языках. Сборники Ваших трудов и трудов руководимых Вами коллективов известны в нашей стране и за ее пределами. Это — изданные в АН ГССР «Сплавы марганца», «Гидроэлектроталлургия хрома» и восемь томов «Электрохимия марганца».

Вы не только видный ученый, но и организатор науки. Задавшись целью создать в республике базу для будущего плодотворного развития электрохимической науки и электрохимических производств, Вы начали практически с нуля и в течение 45 лет неуклонно трудитесь в этом направлении. Созданная Вами школа грузинских электрохимиков пользуется широкой известностью и способствовала обеспечению республики квалифицированными кадрами инженеров, проектантов и ученых, воспитанных Вами на кафедре и в проблемной лаборатории сверхчистого марганца в Грузинском политехническом институте и в отделе электрохимии Института неорганической химии и электрохимии АН ГССР.

Подтверждением Ваших больших заслуг являются высокие Правительственные награды и премии, которых Вы удостоены, неоднократное выдвижение Вас депутатом Верховного Совета СССР, избрание в 1947—1951 гг. вице-президентом АН ГССР, академиком-секретарем Отделения технических наук АН ГССР (1955—1958 гг.), членом бюро научного Совета по проблемам электрохимии СССР, председателем Республиканского научного Совета по электрохимии, членом бюро Отделения химии и химической технологии АН ГССР, членом редакционной коллегии нашего журнала и ряда других научных и общественных организаций.

Дорогой Рафаэль Ильич, желаем Вам крепкого здоровья и новых творческих успехов в Вашей плодотворной деятельности на благо нашей великой Родины.

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, კუტუზოვის ქ. 19, ოთახი 18

ტელ. 37-86-78

Адрес редакции:

380060, Тбилиси-60, Кутузова, 19, комната 18

тел. 37-86-78

Корректор Н. Ахобадзе

Сдано в набор 21.12.1986; подписано к печати 25.02.87; УЭ 14973; формат
бумаги 70×108¹/₁₆; бумага № 1; высокая печать; усл. печ. л. 7,0; уч.-изд. л. 5,8;
тираж 1100; заказ 3758; цена 90 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

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В журнале «Известия АН Грузинской ССР, серия химическая» публикуются оригинальные статьи и краткие сообщения, содержащие результаты исследований теоретического и экспериментального характера по основным направлениям современной химии и технологии, а также обзорные статьи, написанные по заданию редакционной коллегии.

Периодически публикуются краткая хроника о конференциях, совещаниях, семинарах и других научно-организационных мероприятиях, проводимых в республике.

2. Объем статьи, включая таблицы, рисунки (3 рисунка приравниваются к одной странице), подписи к рисункам, список использованной литературы, резюме на грузинском и английском языках и реферат, не должен превышать 12 страниц машинописного текста, отпечатанного через два интервала. С левой стороны оставляются поля шириной 3—5 см.

3. Объем кратких сообщений не должен превышать 4 страницы машинописного текста (включая список использованной литературы и краткое резюме). Сообщения могут быть иллюстрированы 1—2 рисунками.

Резюме на английском и грузинском языках, список использованной литературы, таблицы и подписи к рисункам исполняются на отдельных листах.

Резюме и реферат не должны содержать без пояснения термины и формулы, смысл которых можно понять только из текста статьи.

4. Статьи (краткие сообщения) представляются в двух экземплярах с направлением учреждений, решением Ученого совета (кафедры, отдела, лаборатории) об их публикации, с заключением экспертной комиссии и авторскими справками.

В начале статьи (слева сверху) пишется индекс УДК, справа сверху указывается раздел журнала, в котором должна быть опубликована статья, затем следуют инициалы и фамилия авторов, заглавие и текст статьи. В конце текста с левой стороны указывается полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами с указанием на отдельном листе их адресов и телефонов.

5. Изложению экспериментального материала должно предшествовать краткое введение, излагающее цель работы. Далее должно быть приведено описание и обсуждение полученных результатов и краткое заключение. Таблицы, приведенные в тексте статьи, следует озаглавить.

6. Формулы и буквенные обозначения должны быть вписаны четко и аккуратно от руки чернилами или тушью. Особое внимание следует обратить на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита: заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные — сверху; греческие буквы обвести красным карандашом.

7. Рисунки должны быть исполнены на белой бумаге или на кальке тушью, с минимальным количеством обозначений. В тексте следует обязательно указать место для рисунка, вынося номер рисунка на поля. На обороте каждого рисунка карандашом должны быть написаны фамилия авторов, заглавие статьи, к которой относится рисунок. Рисунки и таблицы должны быть представлены в двух экземплярах (в напечатанном конверте).

8. Цитируемая литература приводится на отдельной странице в конце статьи. Все ссылки даются в оригинальной транскрипции. Иностранные фамилии в статье даются в транскрипции основного текста.

Цитируемая литература приводится в следующем порядке:

а) для журнальных статей: фамилии и инициалы всех авторов, название журнала, год, том, номер (серия), страница;

б) для книг: фамилии и инициалы авторов, точное название книги, место издания, издательство, год, том (подчеркнуть) и страница.

При ссылке на патентную литературу указываются фамилия автора, наименование охранного документа, его номер, название страны (в скобках), сведения об издании, в котором опубликован документ.

Ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций) не допускаются.

Использованная литература должна быть расположена в порядке последовательности цитирования.

9. Обозначение и сокращение физических величин должны соответствовать Международной системе единиц «СГС». Кроме них можно использовать лишь единицы, допускаемые к применению наравне с единицами СИ.

10. К статье должен был приложен реферат в двух экземплярах, составленный по форме ВИНИТИ.

11. Рукописи, не отвечающие настоящим правилам, редакцией не принимаются.

12. В журнале статьи публикуются в порядке поступления в редакцию. В случае возвращения автору статьи для доработки текста датой представления считается день получения редакцией окончательного текста. В одном номере журнала может быть опубликована лишь одна статья автора.

13. Редакция посылает автору одну корректуру статьи. В авторской корректуре исправления подлежат только ошибки типографии, никакие дополнения или изменения первоначального текста не допускаются.

Редакция бесплатно выдает авторам 12 отдельных оттисков статьи.

6224/57

Цена 90 коп.



Индекс 13676203
СПб. ЦНБ РГБ