

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՆԵՐ ԵՎ
ԲՆԱՊԱՀՊԱՆԱԿԱՆ ՈՒՐՏԱՐԱՊԵՏՈՒԹՅՈՒՆ

**ՆԻԿԵԼԻ ԻՊՐՈՔՍԻԴԻ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ՖՈՐՄԱԼ-ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ՕՐԻՆԱԶՄՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ա. Գրիգորյան, Գ. Ալվազյան, Կ. Թահմազյան

Ջրոլորտի առավել տարածված աղտոտիչներից է նիկելը, ինչը պայմանավորված է գալվանական գործընթացներում և հոսանքի քիմիական աղբյուրների արտադրությունում բվական մեծ կիրառությամբ:

Նիկելի հիդրօքսիդի նստեցումը թափոնաչրերի մաքրման առավել դանդաղ փուլն է, որը տևում է 6÷12 ժամ: Գործընթացի ինտենսիվացման համար առավել հաճախ թափոնաչրեր են ներմուծվում պոլիմերային ֆլուկուլյանտներ:

Նիկելի հիդրօքսիդի նստեցման գործընթացի վրա պոլիմերային ֆլուկուլյանտների ազդեցությունը գնահատելու և ֆլուկուլյացման գործընթացի կինետիկական օրինաչափությունների քննարկման նպատակով նիկելի հիդրօքսիդի նստեցումն իրականացվել է ինչպես ֆլուկուլյանտների առկայության, այնպես էլ դրանց բացակայության պայմաններում:

Պոլիմերային ֆլուկուլյանտների բացակայության պայմաններում նիկելի հիդրօքսիդի նստեցումն իրականացվել է $[Ni^{2+}]$ -ի 50, 100, 200, և 500մլգ/լ կոնցենտրացիաների դեպքում: Մանրամասն ուսումնասիրվել և վերլուծվել են $[Ni^{2+}]$ -ի 100մլգ/լ կոնցենտրացիայի դեպքում ստացված տվյալները, քանի որ հենց այդ դեպքում է նկատվել նստեցման գործընթացի առավելագույն արագությունը: Միջավայրի pH=11,0:

Ջրային սուսպենզիաներից նիկելի հիդրօքսիդի մասնիկների նըստեցման կինետիկային ուսումնասիրման տեսանկյունից առավել մեծ հետաքրքրություն էր ներկայացնում նիկելի հիդրօքսիդի նստվածքագոյացման կորի I-ին հատվածի հենց նստվածքագոյացման փուլի, հետազոտությունը, որի առավել մեծ մասշտաբով վերարտադրման և գրաֆիկական եղանակով դիֆերենցման շնորհիվ հնարավոր դարձավ ստանալ ժամանակի ընթացքում նստեցման արագության փոփոխությունը:

Առաջնորդվելով Ստոքսի օրենքով (ենթադրելով համակարգը մոնոդիսպերս և համարելով, որ աշխատանքային միջավայրում ապահովվում են Ստոքսի օրենքի պայմանները) յուրաքանչյուր ժամանակահատվածի համար ունենալով դիսկրետ արագությունները, կարելի էր որոշել այդ նույն ժամանակահատվածում մասնիկների շառավիղները և, նախօրոք իմանալով նիկելի հիդրօքսիդի խտությունը, իսկ մասնիկների երկրաչափական ձևն ընդունելով գնդային (նիկելի հիդրօքսիդի համար դա բնական է), դժվարություն չէր ներկայացնում որոշել մասնիկների զանգվածները, ինչպես նաև մասնիկների թիվը միավոր ծավալում:

$$r = k \sqrt{\frac{H}{t}},$$

որտեղ r - մասնիկի շառավիղն է,

$$k = \sqrt{\frac{g}{2} \frac{\eta}{(\rho - \rho_0) g}}$$

որտեղ

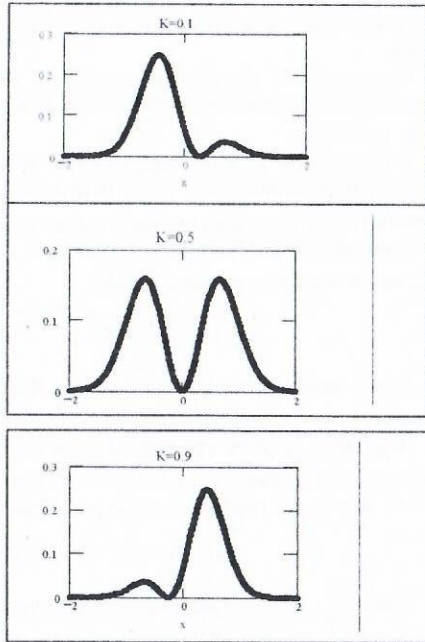
k - Ստոքսի հաստատունն է, η - միջավայրի մածուցիկությունն է,

ρ -ն և ρ_0 -ն համապատասխանաբար նիկելի հիդրօքսիդի և միջավայրի խտություններն են,

g - ազատ անկման արագացումն է:

Ժամանակից կախված նիկելի հիդրօքսիդի մասնիկների թվի փոփոխման տվյալներով գրաֆիկի կառուցման և գրաֆիկական եղանակով դիֆերենցման արդյունքում հնարավոր դարձավ կառուցել մասնիկների թվից կախված դրանց արագության ω , փոփոխման լոգարիթմական կախվածության գրաֆիկը, որն ուղիղ գիծ է, ներկայացնում, իսկ թեքության անկյան տանգենտը ցույց է տալիս փոխակերպման կարգն ըստ սուսպենզված մասնիկների:

K	α	C
0.1	3.508	0.258
0.2	2.775	0.219
0.3	2.49	0.119
0.4	2.363	0.058
0.5	2.325	0
0.6	2.363	-0.058
0.7	2.49	-0.119
0.8	2.775	-0.219
0.9	3.508	-0.258



Как видно из графиков функция типа (2) с учетом условий (3) обеспечивает наличие щели вблизи уровня μ (C — в безразмерных единицах), величина которого зависит от степени компенсации.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1.Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос. ФТП, том 14, вып 5, (1980).
 2.А.Л.Ефрос. J. Phys. C: Sol. St. Phys. 9, 2021 (1976).

ՆԻԿԵԼԻ ԴԻՊՐՈՔՍԻԴԻ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ՖՈՐՄԱԼ-ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ Ա. Գրիգորյան, Գ. Այվազյան, Կ. Թահմազյան

Ջրոլորտի առավել տարածված աղտոտիչներից է նիկելը, ինչը պայմանավորված է գալվանական գործընթացներում և հոսանքի քիմիական աղբյուրների արտադրությունում բավական մեծ կիրառությամբ:

Նիկելի հիդրոքսիդի նստեցումը բափոնաչրերի մաքրման առավել դանդաղ փուլն է, որը տևում է 6-12 ժամ: Գործընթացի ինտենսիվացման համար առավել հաճախ բափոնաչրեր են ներմուծվում պոլիմերային ֆլոկուլյանտներ:

Նիկելի հիդրոքսիդի նստեցման գործընթացի վրա պոլիմերային ֆլոկուլյանտների ազդեցությունը զնահատելու և ֆլոկուլացման գործընթացի կինետիկական օրինաչափությունների քննարկման նպատակով նիկելի հիդրոքսիդի նստեցումն իրականացվել է ինչպես ֆլոկուլյանտների առկայության, այնպես էլ դրանց բացակայության պայմաններում:

Պոլիմերային ֆլոկուլյանտների բացակայության պայմաններում նիկելի հիդրոքսիդի նստեցումն իրականացվել է $[Ni^{2+}]$ -ի 50, 100, 200, և 500մգ/լ կոնցենտրացիաների դեպքում: Մանրամասն ուսումնասիրվել և վերլուծվել են $[Ni^{2+}]$ -ի 100մգ/լ կոնցենտրացիայի դեպքում ստացված տվյալները, քանի որ հենց այդ դեպքում է նկատվել նստեցման գործընթացի առավելագույն արագությունը: Միջավայրի pH=11,0:

Ջրային սուսպենզիաներից նիկելի հիդրոքսիդի մասնիկների նստեցման կինետիկային ուսումնասիրման տեսանկյունից առավել մեծ հետաքրքրություն էր ներկայացնում նիկելի հիդրոքսիդի նստվածքազոյացման կորի I-ին հատվածի հենց նստվածքազոյացման փուլի, հետազոտությունը, որի առավել մեծ մասշտաբով վերարտադրման և գրաֆիկական եղանակով դիֆերենցման շնորհիվ հնարավոր դարձավ ստանալ ժամանակի ընթացքում նստեցման արագության փոփոխությունը:

Առաջնորդվելով Ստոքսի օրենքով (ենթադրելով համակարգը մոնոդիսպերս և համարելով, որ աշխատանքային միջավայրում ապահովվում են Ստոքսի օրենքի պայմանները) յուրաքանչյուր ժամանակահատվածի համար ունենալով դիսկրետ արագությունները, կարելի էր որոշել այդ նույն ժամանակահատվածում մասնիկների շառավիղները և, նախօրոք իմանալով նիկելի հիդրոքսիդի խտությունը, իսկ մասնիկների երկրաչափական ձևը ընդունելով գնդային (նիկելի հիդրոքսիդի համար դա բնական է), դժվարություն չէր ներկայացնում որոշել մասնիկների զանգվածները, ինչպես նաև մասնիկների թիվը միավոր ծավալում:

$$r = k \sqrt{\frac{H}{t}},$$

որտեղ r - մասնիկի շառավիղն է,

$$k = \sqrt{\frac{g}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

որտեղ

k - Ստոքսի հաստատունն է, g - միջավայրի մածուցիկությունն է, ρ -ն և ρ_0 -ն համապատասխանաբար նիկելի հիդրոքսիդի և միջավայրի խտություններն են, g - ազատ անկման արագացումն է:

Ժամանակից կախված նիկելի հիդրոքսիդի մասնիկների թվի փոփոխման տվյալներով գրաֆիկի կառուցման և գրաֆիկական եղանակով դիֆերենցման արդյունքում հնարավոր դարձավ կառուցել մասնիկների թվից կախված դրանց արագության ω , փոփոխման լոգարիթմական կախվածության գրաֆիկը, որն ուղիղ գիծ է, ներկայացնում, իսկ թեքության անկյան տանգենտը ցույց է տալիս փոխակերպման կարգն ըստ սուսպենզված մասնիկների:

$$\omega = -\frac{dN}{dt} = kN^n,$$

որտեղ

k - նստեցման հաստատունն է, n - փոխարկման կարգն է ըստ մասնիկների թվի:
Ln q արիթմետիկ ունենում ենք:

$$\ln \omega = \ln k + n \ln N,$$

այսինքն լոգարիթմական կոորդինատներով գրաֆիկից հեշտ է որոշել k և n, որոնք նիկելի հիդրօքսիդի համար համապատասխանաբար հավասար են $2,25 \cdot 10^{-2}$ վրկ⁻¹ և 1:

Որպես նիկելի հիդրօքսիդի ֆլոկուլացման ջրալուծ պոլիմերներ փորձարկվել են նատրիումի ակրիլատի հետ ակրիլամիդի համապոլիմերը (անիոնաակտիվ ֆլոկուլյանտ) և պոլիդիալիլդիմեթիլամոնիումի քլորիդը (կատիոնաակտիվ ֆլոկուլյանտ):

Նիկելի հիդրօքսիդի մասնիկների նստեցումն իրականացվել է $[Ni^{2+}]$ -ի հաստատուն 1100 մկգ/լ և ֆլոկուլյանտների փոփոխական (անիոնաակտիվի դեպքում 0,10, 0,20, 0,25, 0,30 և 0,35 մկգ/լ, իսկ կատիոնաակտիվի դեպքում 0,10, 0,20, 0,25, 0,45, 0,50 և 0,55 մկգ/լ) կոնցենտրացիաների պայմաններում: Փորձերի իրականացման պայմանները և սարքերը նույնն են, ինչ որ պոլիմերային ֆլոկուլյանտի բացակայությամբ նիկելի հիդրօքսիդի մասնիկների նստեցման դեպքում:

Պոլիմերային ֆլոկուլյանտների առկայությամբ նիկելի հիդրօքսիդի մասնիկների նստեցման գործընթացի փորձնական տվյալները հետազոտվել և մշակվել են դրանց բացակայությամբ այդ նույն գործընթացի փորձնական տվյալների հետազոտման վերը նկարագրված սկզբունքներով և հաջորդականությամբ: Այս դեպքում միավոր ծավալում պոլիմերային մասնիկների կոնցենտրացիայի որոշման համար ընդունվել է, որ մեկ մասնիկը կազմված է մեկ մակրոմոլեկուլից, քանի որ ֆլոկուլյանտների բոլոր կոնցենտրացիաների դեպքում աշխատանքները տարվել են պոլիմերային ֆլոկուլյանտների գերնսար լուծույթների հետ: Հաշվարկների արդյունքներով և արդյունաբերական տվյալներով կառուցվել են ինչպես անիոնաակտիվ, այնպես էլ կատիոնաակտիվ ֆլոկուլյանտների կոնցենտրացիաներից կախված ֆլոկուլացման արագության լոգարիթմական կախվածության գրաֆիկները, որոնք հետևյալ հավասարմամբ նկարագրվող ուղիղ գծեր են

$$\ln \omega_0 / N_0 = \ln k + m \ln [I],$$

որտեղ

m - ֆլոկուլացման գործընթացում փոխարկման կարգն է ըստ պոլիմերի, k - ֆլոկուլացման գործընթացի արագության հաստատունն է, [I] - ֆլոկուլյանտի կոնցենտրացիան է:

Ըստ պոլիմերի, ֆլոկուլացման կարգը m, համապատասխանում է վերը նշված գրաֆիկների թեքության անկյան տանգենտին և, ինչպես անիոնաակտիվ, այնպես էլ կատիոնաակտիվ ֆլոկուլյանտի դեպքում, այն հավասար է 1,5: Ունենալով փոխարկման կարգի թվային արժեքը, դժվարություն չէր ներկայացնում որոշել ֆլոկուլացման գործընթացի արագության հաստատունի թվային արժեքները և՛ անիոնաակտիվ, և՛ կատիոնաակտիվ ֆլոկուլյանտներով նիկելի հիդրօքսիդի մասնիկների նստեցման գործընթացներից յուրաքանչյուրի համար: Կատարելով համապատասխան հաշվարկներ՝ ստացվել է.

նատրիումի ակրիլատի հետ ակրիլամիդի համապոլիմերի դեպքում.

$$k = 2,39 \cdot 10^{26} \cdot d^{9/2} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

պոլիդիալիլդիմեթիլամոնիումի քլորիդի դեպքում.

$$k = 5,87 \cdot 10^{30} \cdot d^{9/2} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

Փորձնական և հաշվարկային տվյալներից երևում է, որ անիոնաակտիվ ֆլոկուլյանտն առավել արդյունավետ է և ֆլոկուլացման առավելագույն արդյունավետության հասնում է կատիոնաակտիվ ֆլոկուլյանտի հետ համեմատ առավել փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում, ինչը կարելի է բացատրել հետևյալ կերպ՝ հիմնային միջավայրում անիոնաակտիվ ֆլոկուլյանտը բեմոտորբվելով կոլոիդ մասնիկների վրա, կարողանում է ծածկել դրանց մակերևույթի ավելի մեծ մակերես. քան կատիոնաակտիվը: Արդյունքում անիոնաակտիվ ֆլոկուլյանտի դեպքում մասնիկների օպտիմալ ծածկմանը հասնում ենք ավելի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում:

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД КРАСИЛЬНО-ОТДЕЛОЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ

А. Степанян, Г. Айвазян, Н. Тагмазян, К. Тагмазян

Легкая промышленность оказывает существенное негативное воздействие на водные объекты. Одними из наиболее опасных для окружающей среды являются сточные воды красильно-отделочных производств. Они содержат в большом количестве загрязняющие вещества органической и неорганической природы: остатки красителей в растворенном или мелкодисперсном виде, поверхностно-активные вещества, соли и т. д.

Наиболее распространенный метод очистки сточных вод красильно-отделочных производств — реагентный, заключающийся в переводе растворенных примесей в нерастворенное состояние посредством специально добавляемых в сточную воду веществ. При этом, наряду с составом очищенной воды, важным показателем эффективности процесса является скорость осаждения примесей. Седиментация частиц в ряде случаев может длиться недели и даже месяцы.

Это обстоятельство делает необходимым применение наряду с другими веществ (флокулянтов), приводящих к сильному укрупнению частиц дисперсной системы и как результат этого к резкому увеличению скорости осаждения.

В ряду флокулирующих агентов особой эффективностью отличаются органические водорастворимые полимеры [1].

Исследования проводились как на реальных, так и модельных сточных водах. Модельные сточные воды готовились растворением ингредиентов (красители, ПАВ, соли и т. д.) в воде в концентрациях, соответствующих таковым в условиях красильного цеха Ереванской фирмы "Тоси".

Результаты экспериментальных исследований обобщены в табл. 1, 2.

Состав сточных вод фирмы "Тоси".

Таблица 1

N	Показатель	Номер пробы				
		1	2	3	4	5
1.	Цветность, град	5	5	-	-	-
2.	Цвет	хаки	бордо	бесц.	бесц.	бесц.
3.	Прозрачность, см	0	0	5	5	2
4.	Взвешанные в-ва, мг/л	710	652	418	328	118
5.	pH	6	5	6	5	6
6.	БПК, мг O ₂ /дм ³	64	60	56	40	40
7.	ХПК, мг O ₂ /дм ³	360	140	180	240	150
8.	Сухой остаток, мг/дм ³	832	840	784	810	740
9.	Хлориды, мг/дм ³	100	104	160	100	108
10.	Сульфаты, мг/дм ³					
11.	Синтетич. ПАВ, мг/дм ³					
12.	Силикаты, мг/дм ³		1000	918	1000	
13.	Порог исчезновения цвета (по разведению)	1:170	1:250			

Синтетические органические красители, применяемые в текстильной промышленности, как правило, представляют собой натриевые соли сульфокислот.

Однако, лучшие результаты получаются при применении полимерного катионо-активного флокулянта КГ-163 (синтезированный нами водорастворимый миламино-формальдегидный сополимер, аналог американского флокулянта E-163. Это вещество существенно превышает по эффективности другие полимерные флокулянты, равно как и осадители неорганической природы. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Бентонит вводится в систему для ускорения осаждения, поэтому его содержание выбиралось на основании количественных измерений скорости седиментации. Наиболее оптимальным является содержание бентонита 0,2 масс. ч. на 100 объемов сточной воды.

Меньшее содержание бентонита, отрицательно сказывается на скорости осаждения. Увеличение содержания бентонита выше 0,2 масс.ч. несколько повышает скорость осаждения, однако при этом возникают проблемы утилизации большого количества обработанного бентонита.

Литература

1. Вейцер Ю. М., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки сточных вод. М.: Стройиздат, 1984.
2. Степанян А., Айвазян Г., Тагмазян К. Очистка сточных вод красильно-отделочных производств// Информационные технологии и управление, 2000

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

А. Амбарцумян, А. Григорян, Ш. Арсенян, К. Тагмазян

Полиэтиленоксид (ПЭО) широко используется в качестве загустителя водных растворов различного назначения (военного, медицинского и пр.). Однако, этот полимер обладает существенным недостатком – он легко подвергается фото-, термо- и окислительной деструкции. Известные ингибиторы деструкции (ИД) ПЭО – спирты, сахара и др. – снижают исходную вязкость его водных растворов. Они также снижают поверхностное натяжение растворов, что отрицательно сказывается на свойствах моющих растворов, загущенных с помощью ПЭО. В качестве ИД, не обладающего подобными недостатками нами был опробован поливиниловый спирт (ПВС).

В экспериментах использовали ПЭО с молекулярной массой $3,5 \cdot 10^6$ и ПВС – 11/2 с исходными вязкостями при 20°C 4% масс. водных растворов $2,1 \cdot 10^4$ сПз. и $1,2 \cdot 10^4$ сПз., соответственно. Используя эти растворы готовили 5 растворов, содержащих 3% масс. ПЭО и 0 – 0,4% масс. ПВС, загружали их в вискозиметры Оствальда с диаметрами капилляров 1,5 – 2 мм. и термостатировали их при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в течении одного месяца. С периодичностью 3 суток проводили замеры вязкости, в качестве растворителя во всех случаях использовали бидистиллиат, вторично отогнанный в стеклянной посуде. Каждую из измеренных вязкостей (η_r) соотносили с исходной (η_0) и строили графики в координатах $\eta_r / \eta_0 = \varphi(\tau)$ (см. рис. 1.). В течение одного месяца падение вязкости как в отсутствие ПВС, так и во всем диапазоне исследованных концентраций, протекает прямолинейно. Скорость уменьшения вязкости, составляющая для 3% масс. раствора ПЭО в отсутствие ПВС $1,368 \pm 0,002 \cdot 10^{-3}$ сПз./сек. (при $p = 0,975$ и $f = 27$), упала до $0,006 \pm 0,001$ сПз./сек. (при $p = 0,975$ и $f = 32$) в присутствии 13,3 % ПВС от ПЭО, т.е. более чем в 200 раз.

$\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$, где R – сложный органический радикал, включающий хромофорные группы.

Такие красители выделяются из раствора солями алюминия, причем полнота высаживания и скорость седиментации увеличиваются при введении в систему члена дисперсного осадителя бентонита [2].

Являясь натриевыми солями сульфокислот, органические красители организуют частицы с отрицательно заряженной поверхностью. Поэтому в ряду полимерных флокулянтов логично ожидать наибольшей эффективности катионоактивных водорастворимых полимеров.

Таблица 2

Результаты анализов сточной воды, очищенной посредством введения КГ-163 и сульфата алюминия.

N	Дозировка осадителей			Относительный объем пульпы	Цвет (визуально)	ПАВ, мг/л	Силикаты, мг/л
	КГ-163'	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ''	Бентонит'''				
1.	2.0	-	0.2	60	бледно-розов.	25	3.5
2.	3.0	-	0.2	50	бледно-розов.	21	3.1
3.	2.0	4.0	0.2	40	бесцв.	17	2.4
4.	2.0	2.0	0.2	15	бесцв.	10	0.8
5.	2.0	1.0	-	60	бесцв.	25	3.0
6.	2.0	1.0	0.1	45	бесцв.	15	0.7
7.	1.0	1.0	0.2	20	розов.	25	3.1

' - КГ-163 использовали в виде 0.8% водного раствора, (мл/100 мл сточной воды)

'' - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ использовали в виде 1.0% водного раствора, (мл/100 мл сточной воды)

''' - бентонит фракционного состава 0.1±0.4мм, (г/100 мл сточной воды)

Приведенные в таблице 2 результаты химических анализов сточной воды после очистки посредством совместного введения КГ-163 и сульфата алюминия свидетельствуют, что очищенная сточная вода по всем параметрам, удовлетворяет требованиям СЭС может быть пущена в городской коллектор.

Действительно, проведенные эксперименты показали, что неионогенные полимерные флокулянты (были испытаны поливиниловый спирт, полиэтиленгликолими разной молекулярной массы, крахмал и др.) не обладают заметной эффективностью. Аналогичная картина наблюдалась при испытаниях анионо-активных полимеров (полиакрилат натрия, сополимеры акрилата натрия с акриламидом в широком диапазоне соотношений мономерных звеньев).

Катионо-активные флокулянты эффективны, однако сильно отличаются друг от друга в зависимости от природы полимера (молекулярная масса, плотность заряда).

Так полиакриламид, являющийся классическим флокулянтом, в исследуемых системах проявляет весьма незначительную активность. Несколько лучше полидиаллил-диметила аммоний хлористый.

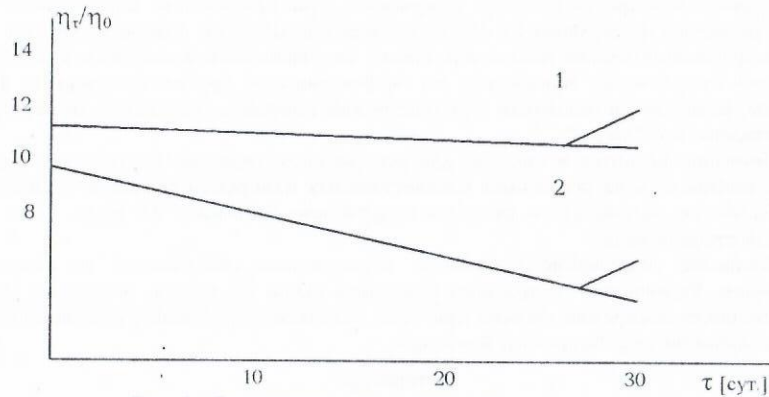


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости при 20°C водного раствора от времени:
 1 - $C_{ПВС} = 0,4\%$ масс.; $C_{ПЭО} = 3\%$ масс.
 2 - $C_{ПВС} = 0\%$ масс.; $C_{ПЭО} = 3\%$ масс.

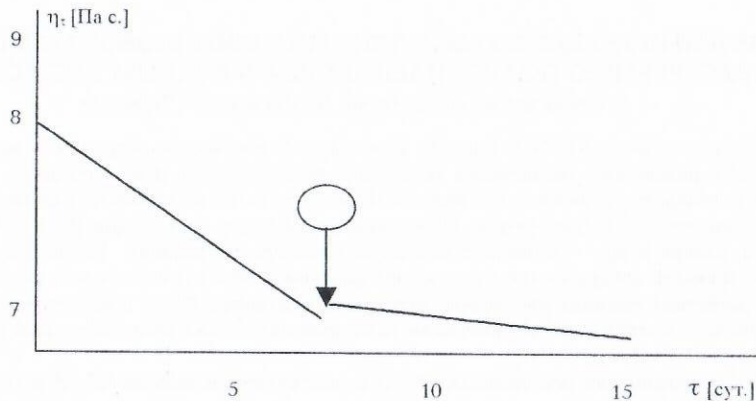


Рис. 2. Падение вязкости водного раствора ПЭО в отсутствие и присутствии ингибитора деструкции - ПВС.
 $C_{ПВС} = 0,1\%$ масс.; $C_{ПЭО} = 2,75\%$ масс;
 $\tau' = 7,5$ сут. - момент подачи раствора ингибитора.

Отдельно было проверено, что ПВС ингибирует также уже начавшуюся в водном растворе деструкцию ПЭО даже на 8 - ые сутки (см. рис. 2). Заметим, что наличие ПВС в растворе ПЭО повышает его вязкость, то есть ПВС и ПЭО являются синергистами по отношению к вязкости в их водном растворе. Причем на рис. 2 это явление выражено заметно, поскольку наблюдается разрыв линии.

Таким образом, ПВС может служить ИД ПЭО в водном растворе, не снижающим исходную вязкость раствора.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ШТУКАТУРНОЙ СУСПЕНЗИИ В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

А. Саркисян, А. Сафарян, А. Амбарцумян, К. Тагмазян

Устойчивость к расслоению является одним из основных требований, предъявляемых к вспомогательно-отделочным строительным материалам. Настоящая работа посвящена вопросам седиментационной устойчивости готовых к употреблению штукатурок на водорастворимом полимерном связующем - натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na -КМЦ).

Модельная штукатурка - суспензия 70% масс. мела в 30% масс. водной фазы, содержащей 0 - 10% масс. Na -КМЦ - подвергалась центрифугированию при частоте вращения ротора (ЧВР) $1 - 7 \cdot 10^3$ мин.⁻¹. По ходу центрифугирования весовым методом определяли количество фугата. По количеству фугата рассчитывали содержание водной фазы в осадке через определенное время - C_t и конечное содержание водной фазы в осадке - C_{∞} , а также отношение этих величин к исходному содержанию водной фазы в материале C_t / C_0 и C_{∞} / C_0 .

Было замечено, что увеличение ЧВР не влияет на величину C_{∞} (см. рис. 1), но приводит к росту скорости выделения водной фазы из суспензии. Эта скорость, в свою очередь, так же является функцией концентрации Na -КМЦ в ВФ и падает с ее ростом. Обсуждение этой функциональной связи выходит за рамки данного исследования, поскольку она носит кинетический характер, и не связана с установлением равновесия. При $C_{КМЦ} = 8\%$ масс. выделение ВФ из материала не наблюдается и, следовательно, скорость выделения становится равной нулю.

Взаимосвязь между концентрацией Na -КМЦ в водной фазе и конечным содержанием последней в осадке, прослеживается по результатам, приведенным в таблице 1.

Характер зависимости - постепенное прекращение выделения водной фазы из штукатурки с ростом $C_{КМЦ}$ свидетельствует о стабилизирующем воздействии на устойчивость суспензии в поле центробежных сил. Последнее мы склонны объяснять увеличением агрегации частиц дисперсной фазы, вследствие образования "поперечных" сорбционных связей мел - КМЦ - мел. В пользу этого предположения свидетельствует увеличение объема осадка до объема исходной суспензии с ростом концентрации Na - КМЦ. Обычно, рост объема осадка при седиментации бывает обусловлен именно ростом агрегации частиц дисперсной фазы.

Таблица 1

$C_{КМЦ}$	0	2	4	6	8	10
C_{∞}	17,60	23,86	26,94	28,42	30,10	30,01
C_{∞} / C_0	0,58	0,79	0,89	0,95	1	1

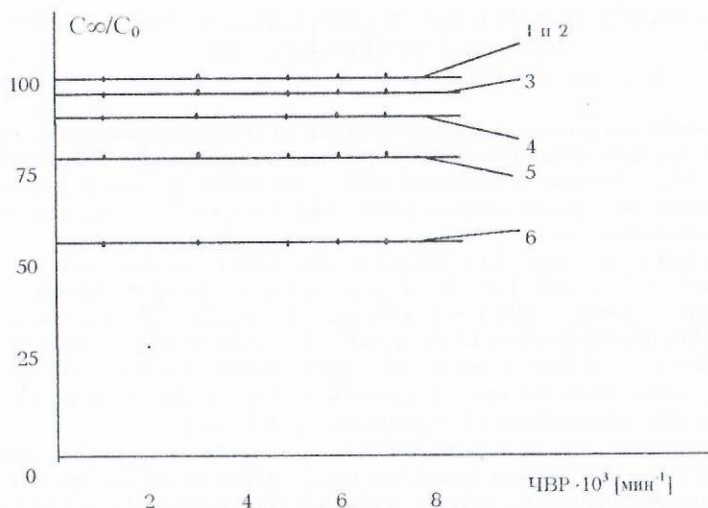


Рис. 1. Зависимость отношения конечного содержания ВФ в осадке к исходному содержанию ВФ в материале C_{∞}/C_0 от частоты вращения ротора. (Содержание КМЦ в ВФ: 1 – 10%; 2 – 8%; 3 – 6%; 4 – 4%; 5 – 2%; 6 – 0%)

Таким образом, получена седиментационно-устойчивая высококонцентрированная суспензия мела, которая может быть использована в качестве основы для разработки рецептур готовых к употреблению штукатурных материалов.

КИНЕТИКА СУШКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНОВОГО МЕЛА

А. Амбарцумян, С. Айрапетян

Осуществляя вододисперсионную полимеризацию (ВДП) хлоропена (ХП) в концентрированных суспензиях мела, получали наполнитель с полимеризационно-модифицированной поверхностью. Адсорбционные и электронно-микроскопические исследования топологии модифицирующего покрытия однозначно выявили целостный, непрерывный характер полимерного слоя, образующегося на поверхности мела по ходу ВДП. Изучение процесса сушки полученных образцов – гидрофильное ядро (мел) и гидрофобная оболочка (ПХП) – представляло определенный интерес, поскольку:

- к влажности наполнителей для полимерных материалов предъявляются жесткие требования;
- продолжительность сушки может послужить подтверждением непрерывности полимерного слоя.

Сушку образцов модифицированного мела, полученного в системе ВДП ХП проводили в 2 этапа. Сначала образец сушили от поверхностной влаги в открытом калорифере, нагретым до 70°C воздухом, при объемном расходе $5 \text{ м}^3/\text{час}$. Освобожденные от поверхностной влаги образцы содержали 3-5% масс. воды, заключенной под гидрофобной оболочкой ПХП. Затем сушку продолжали в вакуумном шкафу при $t = 40^{\circ}\text{C}$ и $P = 1 \text{ торр}$., периодически взвешивая образцы с точностью до $5 \cdot 10^{-5} \text{ гр.}$. По зависимости потери массы образцов от времени сушки строили кинетические кривые процесса.

Кривые имеют S – образный вид, и приводятся на рис. 1. Наличие индукционного периода обусловлено переносом влаги через слой модифицирующего покрытия, а запределивание – исчерпанием влаги, содержащейся в гидрофильном ядре. Продолжительность 2-го этапа сушки до постоянной массы составляла 10-15 дней, в зависимости от содержания модифицирующего полимера.

По продолжительности индукционного периода (40-100 час) рассчитывали коэффициенты диффузии паров воды в ПХП, используя метод Баррера-Дайнеса. Сущность метода заключается в том, что решая уравнение Фика при граничных условиях $C = C_1; X = 0$; для всех τ ;

$$C = C_2; X = l; \text{ для всех } \tau;$$

$$C = C_0; \tau = 0; \text{ и } 0 < X < l;$$

где l – толщина пленки, Дайнес установил, что: $D = \frac{l^2}{6\theta}$, где θ – время индукции.

Продолжительность индукционного периода определяется по графику $\Delta m = \varphi(\tau)$, который приводится на рис. 1.

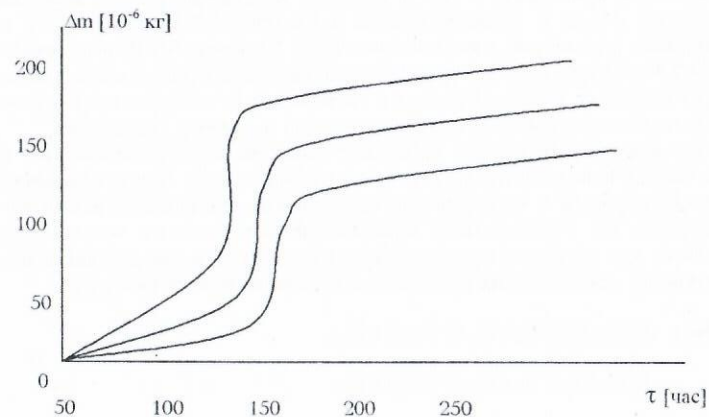


Рис. 1. Зависимость потери влаги от времени при $t = 40^{\circ}\text{C}$ и $P = 1 \text{ торр}$.,

Коэффициенты диффузии зависели от содержания ПХП в образце и составляли $10^{-19} - 10^{-18} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{Па})$. Анализ этой зависимости указывает на образование адсорбционно-ориентированных слоев полимера определенной толщины на поверхности наполнителя. Дальнейшее наращивание модифицирующего слоя приводит к увеличению коэффициентов диффузии, что указывает на аморфность полимера за пределами ориентирующего поля поверхности мела.

Общая продолжительность процесса сушки (10 – 15 сут.), достигающая в отдельных случаях до 20 суток, свидетельствует о непрерывности (сплошности) модифицирующего полимерного покрытия. Последнее утверждение правомерно, если учесть, что не модифицированный мел в тех же условиях достигает постоянной массы за 0,25 сут. (6 час).

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТА ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ СОЛЯМИ АММОНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

М. Варданян, Г. Вардересян, К. Тагмазян

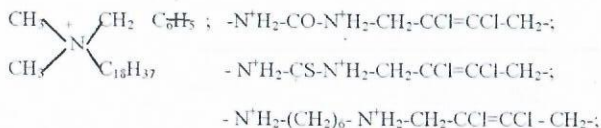
Известно, что многие характеристики вспученного перлита, и в том числе, водо- и нефтепоглощение, зависят от физико-химических свойств его поверхности [1].

Ранее нами было показано, что модифицирование вспученного перлита синтетическими полимерными материалами приводит к значительному увеличению его нефтепоглощательной способности [2].

В продолжение этих работ нами проведены исследования по получению и изучению сорбционных способностей гидрофобного адсорбента на основе вспученного перлита, модифицированного четвертичными аммониевыми солями.

В качестве объекта исследования использовались образцы вспученного перлита с объемно-насыщенной массой $\gamma = 110 \text{ кг/м}^3$, полученные из сырья Арагацского месторождения (Армения). Химический состав и некоторые физико-химические свойства этих образцов приведены в [1]. В качестве модифицирующих веществ использовали катамин АБ-18 и поликонденсаты 1,4-дибром-2,3-дихлорбутена-2 с гексаметилендиамином, мочевиной и тиомочевиной [3]. Катамин АБ-18 и поликонденсат 1,4-дибром-2,3-дихлорбутена-2 с гексаметилендиамином применялись в виде этилспиртовых растворов, а поликонденсаты с мочевиной и тиомочевиной, соответственно, в виде водно-спиртовых (в соотношении 1:1) и водных растворов.

Известно, что вспученный перлит проявляет свойства катионообменника, и поверхность его частиц в водной среде заряжена отрицательно. Как и следовало ожидать, при взаимодействии с четвертичной аммониевой солью аммониевый катион хемосорбируется на отрицательно заряженной поверхности вспученного перлита. Кроме того, для катионов существенным становится и ван-дер-ваальсовское взаимодействие их органических радикалов с поверхностью перлита [4].



Модифицированные сорбенты получены по следующей методике: вспученный перлит обрабатывается при перемешивании в течение 20 мин. растворами четвертичных аммониевых солей с различными концентрациями (0,5...8%) и сушится при температуре 70°C до постоянного веса.

Изменения свойств поверхности вспученного перлита после модифицирования оценивались с помощью адсорбции воды и компрессорного масла в статических условиях [5]. Результаты исследований приведены на рис. 1 (а,б).

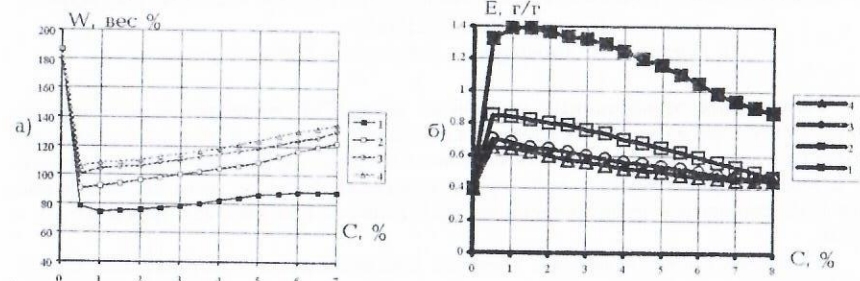


Рис. 1. Зависимость водопоглощения(а) и нефтеемкости(б) модифицированных вспученных перлитов от концентрации растворов: 1. катамин АБ-18; 2. поликонденсат 1,4-дибром-2,3-дихлорбутена-2 и тиомочевины; 3. поликонденсат 1,4-дибром-2,3-дихлорбутена-2 и гексаметилендиамин; 4. поликонденсат 1,4-дибром-2,3-дихлорбутена-2 и мочевины

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что модификация вспученного перлита четвертичными аммониевыми солями снижает его водопоглощение. Это, очевидно, является следствием того, что образующийся на частице перлита слой модификатора ориентирован таким образом, что его гидрофобные радикалы располагаются снаружи, придавая поверхности сорбента водоотталкивающие свойства. И, как следствие, у всех модифицированных образцов наблюдается повышение нефтепоглощательной способности. Немаловажную роль при этом играет концентрация и природа модификатора. Так, увеличение концентрации растворов поликонденсатов 1,4-дибром-2,3-дихлорбутена-2 до 0,5% сопровождается повышенным нефтепоглощательной способности модифицированных образцов в 1,6-2 раза, в то время, как модифицирование 1%-ым раствором катамин АБ-18 способствует возрастанию нефтеемкости в 3,5 раза.

Таким образом, модифицирование вспученного перлита четвертичными солями аммония придает ему выраженные водоотталкивающие свойства и повышает его способность к поглощению нефтепродуктов.

Литература:

1. Крупа А. А. Поверхностные свойства вспученного перлита. // Сб. Перлиты: отв. редактор Наседкин В.В., Петров В. П. М.: Наука, 1981.
2. Варданян М. А., Вардересян Г. Ц., Тагмазян К. Ц. Синтез гидрофобного вспученного перлита и исследование его нефтепоглощательной способности. // Информационные технологии и управление: сб. науч. тр.-2000. # 1.
3. Галстян Г. Ф., Айвазян Г. Б., Тагмазян К. Ц. Синтез и исследование флокулирующей эффективности поликонденсатов 1,4-дибром-2,3-дихлорбутена-2 в процессах осаждения гидроокиси меди(II). // Информационные технологии и управление: сб. науч. тр.-2000. # 1.
4. Бектуров Е. А., Бимендина А. А. Интерполимерные комплексы.-Алма-Ата.: Наука, 1977.
5. Крупа А. А. Комплексная переработка и использование перлитов. Киев.: Наукова думка, 1988.

РЕГЕНЕРАЦИЯ МОТОРНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ

А. Григорян, А. Амбарцумян, К. Тагмазян, Т. Мартиросян

Регенерация отработанных смазочных масел (СМ) проводится, в основном, мокрым способом из-за отсутствия эффективных сорбентов, способных поглощать продукты распада, деструкции и окисления. Отмывка масел щелочными растворами и водой, оправдывающая себя при регенерации больших объемов отработанного СМ, становится экономически не эффективной при объемах 10.000 м³/год и менее.

Наиболее сложной задачей является восстановление моторных масел (ММ), отработавших в двигателях внутреннего сгорания, потребляющих природный сжиженный газ. В этом случае, в следствии низкой, по сравнению с жидким топливом, вязкостью (в 10⁴ раз) и плотностью (в 10³ раз), как самого газообразного топлива так и продуктов его подоокисления, вязкость ММ в картере падает значительно быстрее из-за

- повышения скорости проникновения из камеры сгорания в картер;
 - меньшего вклада в составляющую вязкости смеси топлива и масла.
- В качестве фильтрационных материалов (ФМ) нами были опробованы:
- целлюлозные материалы (лигтер и распушенная целлюлоза),
 - глины (каолин и бентонит),
 - асбесты (хризотилловый и антифиловый),
 - карбонаты (мел природный, мел химически осажденный, травертин).

ФМ доводился до воздушно-сухого состояния (105⁰С), охлаждался в сухих условиях ($P_{H_2O} \leq 1_{\text{Торр}}$) до 20⁰С и загружался в фильтрационную термостатируемую ($\pm 0,01^{\circ}\text{C}$) колонку. Слой ФМ утрамбовывался, заливался отработанным ММ. Замеры скорости фильтрации проводили после того, как слой ФМ целиком пропитывался маслом. Скорость фильтрации измеряли весовым методом. Цветность отфильтрованного масла оценивали по оптической плотности раствором масла в толуоле (1:10⁴)D по фото-электро-колориметру и соотносили с оптической плотностью исходного необработанного масла. Вязкость определяли по вискозиметру Оствальда (d=1,6 мм) при 20⁰С.

Было замечено, что фильтрация ММ сквозь волокнистые материалы (асбест и целлюлоза) не приводит к значительному "осветлению" масла. В тоже время, дисперсные ФМ (карбонаты и глины), и в особенности - мел химически осажденный и бентонит, значительно улучшают этот показатель (Табл.1).

По приведенным значениям отношения D/D₀ можно также грубо оценить сорбционные свойства приведенных ФМ. Так, наиболее перспективными сорбентами представляются бентонит и мел, химически осажденный. Однако, средняя скорость фильтрации, составляющая в случае бентонита 3,5 · 10⁻⁷ м³/(м²·с), падает в ~80 раз медленнее, чем в случае химически осажденного мела, если учесть, что средняя вязкость масла, отфильтрованного сквозь бентонит, составила 1,26 Па·с; а в случае химически осажденного мела - всего 0,34 Па·с, то первенство бентонита окажется очевидным.

Таблица1. Отношение оптической плотности отфильтрованного масла к оптической плотности исходного, отработавшего масла D/D₀, в зависимости от времени, прошедшего с момента полного смачивания слоев ФМ при t=20⁰С; ΔP=0; высоте слоя ФМ H_с=0,2м и диаметре колонки D_к=0,016м.

Смазочный материал	Время момента полного смачивания, сут.			
	1	2	6	10
Целлюлозный лигтер	0,342	0,361	0,411	0,453
Целлюлоза распушенная	0,284	0,313	0,372	0,401
Асбест хризотилловый	0,164	0,243	0,383	0,562
Асбест антофиловый	0,28	-	0,483	0,846
Мел природный	0,008	0,008	0,012	0,0018
Мел хим. осажденный	0,001	0,001	0,001	0,002
Травертин молотый	0,016	0,016	0,018	0,021
Каолин	0,021	0,021	0,021	0,022
Бентонит	0,001	0,003	0,01	0,018

Таблица2. Зависимость скорости фильтрации W10' в м³/(м²·с) отработанного СМ через слой бентонита различной высоты и диаметра при 20⁰С.

Отношение высоты к диаметру, H _с /D	Разность давлений ΔP, торр			
	0	200	400	600
0,05/0,012	3,468	4,162	4,994	5,993
0,05/0,016	3,455	4,102	4,922	5,901
0,50/0,50	3,485	-	-	-
0,05/0,06	3,501	4,201	5,041	-
0,03/0,06	3,488	4,186	5,021	6,027
0,20/0,50	3,522	4,224	5,07	6,086

Для бентонита эксперименты показали линейную зависимость фильтрации от разности давлений в исследованном диапазоне значений ΔP (Таб.2).

СОРБЦИЯ ЭТАНОЛАМИНА НА ЦЕОЛИТАХ

Г.Торосян, С.Саргсян

Возрастающие потребности промышленности в ионнообменных и сорбционных материалах, а также экологические проблемы стимулировали интенсивное изучение свойств природных и модифицированных цеолитов как доступных и дешевых сорбентов. Перспективными материалами в этой области являются природные цеолиты - цеолитсодержащие туфы. Преимуществами последних по отношению с другими цеолитами являются дешевизна, доступность при добыче и обработке, значительные запасы в Армении, уникальный комплекс технологических свойств - сорбционных, молекулярноситовых, возможность их модификации в различных направлениях, регенерации, утилизации.

Свойства цеолитов и возможности их использования исследовались во многих отраслях химической науки и технологии. Использование цеолитов в качестве носителя один из досконально изучаемых процессов и каждый год имеется более 1000 публикаций в этой области.

Одним из путей снижения количества аммиака, аминов и аммониевого азота в сточных водах является применение цеолитов. Этот метод имеет широкое применение. В частности применяются некондиционные цеолиты, отходы производства минеральных удобрений и цеолитсодержащие туфы. В результате имеет место снижение аммонийного азота на 50 и более процентов, нитритного азота на 30-50% /1/. Для очистки применяется простейший способ - загрузка непосредственно цеолита на дно водного объекта слоем 10 см. При потоке сточных вод 25-30 тысяч м³ в сутки эффект очистки сохраняется более 10 месяцев. В дальнейшем проводится новая загрузка кавала, а использованный цеолит после чистки кадала используется как удобрение на полях подсобного хозяйства /1/. Разработаны специальные системы из цеолитов удаляющие более 99% аммиака из растворов/2/.

Нами проведена сорбция этаноламина на цеолитах : клиноштиллите и мордените. Эти цеолиты широко распространены в Армении - в Ширакском и Ноемберянаком районах. Используются цеолитсодержащие туфы и кислотные формы вышеуказанных цеолитов. Сорбция осуществлена из водных и органических растворов при комнатной температуре.

Как и следовало ожидать, количество сорбированного этаноламина выше в случае кислых форм цеолитов. В этом случае на поверхности адсорбируется до 1 гр/см² этаноламина. Количество адсорбированного аминок спирта снижается при цеолитсодержащих туфах почти на половину. Этого и следовало ожидать, так как связывание аминок спирта с кислотной формой помимо обычных физико-механических связей осуществляется и через образование водородной связи на поверхности цеолитов с NH и OH концами. Следует отметить , что количество адсорбированного этаноламина драматически увеличивается при переходе кислотно-полностью деалюминированных форм цеолитов.

С целью увеличения количества сорбированного этаноламина сорбцию проводили при нагревании смеси до 200°С. Однако, в случае водородсодержащих цеолитов, имело место превращение этаноламина в пиперазин и его производные.

На наш взгляд, дегидратация этаноламина имеет место через его аммонийные и оксониевые формы. Об этом говорит и тот факт, что продолжительное нагревание адсорбированного на цеолитсодержащих туфах этаноламина приводит к вышеприведенным превращениям в ничтожных количествах. Ониеиевые формы образуются на поверхности водородсодержащих цеолитов при их обработке в комнатной температуре этаноламином. Образование ониеиевых форм, наряду с другими адсорбированными молекулами этаноламина за счет физико- механических сил, предполагает и высокое адсорбционное свойство водородсодержащих цеолитов по сравнению с другими.

На наш взгляд, применение цеолитов с адсорбированными молекулами этаноламина имеет большую перспективу и в применении комплекса в сельском хозяйстве и в животноводстве. Здесь следует учитывать аддитивность свойств широко применяемых на этих производствах этаноламина / 3/ и цеолитов /4/ по отдельности.

Литература

1.Ивапова Н.В., Дочистка сточных вод с помощью высшей водной растительности и цеолита. ЭКВАТЕК-2000, 4-й Международный Конгресс //Вода, экология, технология Тезисы докладов. С.510. М: 2000.

2.Брек Д., Патент США. 3723308 /1973/.

3.Назаретян А.Х., Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Ереван, 1988, с. 92-96.

4. Брек Д., Цеолитовые молекулярные сита, М: Мир 1976, 606 с.

БИОТРАНСФОРМАЦИОННЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА L- АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.Исакова, Г.Алебян, Г. Оганесян

Химический способ получения рацемической аспарагиновой кислоты основан на жидкофазном аминировании малеиновой (МК) или фумаровой кислот (ФК). Нуклеофильная реакция присоединения аммиака к двойной связи кислоты протекает в довольно жестких условиях. Реакцию проводят в автоклавах при температуре около 150° С и при большом избытке аммиака. Побочными продуктами и отходами производства являются различные амины, имины, смолы и другие неидентифицированные вещества.

Даже поверхностное сравнение энзиматического и химического способов получения аспарагиновой кислоты однозначно показывают очевидные преимущества энзиматического способа.

Получение L-аспарагиновой кислоты ГИ-AspD из ФК и аммиака является одним из первых биотрансформационных процессов синтеза оптически активных аминокислот в промышленных масштабах. Изучению этого процесса посвящены ряд публикаций. В этих работах рассматриваются как технологические, так и биохимические и микробиологические аспекты трансформации ФК в L-Asp. В публикациях технологического плана основное внимание уделено виду (свободные микробные клетки продуцента аспартазы, ферментный препарат или их иммобилизованные формы), активности и стабильности используемого биокатализатора.

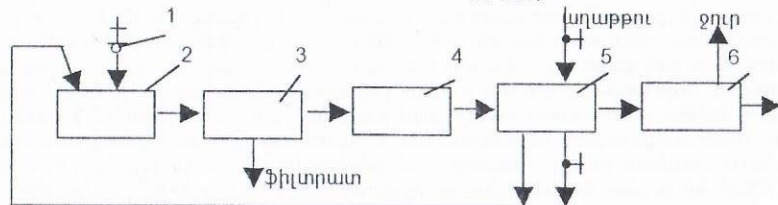
Наилучшие результаты в создании иммобилизованных биокатализаторов, обладающих аспартазной активностью достигнуты в Японии, в США и в СССР. Биокатализатор (иммобилизованные клетки E. coli), созданный японскими специалистами, основан на использовании природного полисахарида - каррагинана, выделенного из морских водорослей в качестве гелеобразующего, а в качестве сшивающего агента использован гутаровый альдегид. Специалистами МГУ также показана целесообразность использования каррагинана для получения стабильного иммобилизованного биокатализатора. Эффективные биокатализаторы разработаны в США на основе применения полнуританов и в Армении на основе аубазидана (полисахарид микробного происхождения). Одновременно в литературе известны и способы эксплуатации клеток или фермента, иммобилизованных в мембранше реактора различных типов.

Важное значение придается вопросам аппаратного оформления стадии самой биотрансформации и характеру схемы производства (периодическая или непрерывная). В последнее время должное внимание уделяется стадии выделения продукта, где образуется основной отход данного производства. Традиционно L-Asp из реакционной среды выделяют подкислением последней минеральной кислотой до значения pH 2,8, которая соответствует изоэлектрической точки аминокислоты. При таком подкислении в среде в качестве побочного продукта образуется аммониевая соль минеральной кислоты, количество которой эквивалентно и даже несколько превосходит производимую L-Asp. Известен также способ выделения L-Asp подкислением реакционной среды малеиновой кислотой. Преимуществом данного метода является исключение образования основного отхода - аммониевой

соли минеральной кислоты. Более того, после удаления L-Asp из маточника в нем создается необходимая концентрация малеиновой кислоты, которая в специальном реакторе каталитически превращается в ФК и направляется повторно на стадию биотрансформации. Несмотря на улучшение экологических характеристик производства использование малеиновой кислоты имеет определенные недостатки. Во-первых, наряду с ФК в конечном продукте в качестве примеси присутствует МК до 0.4%, во-вторых, в технологическую схему производства вводится дополнительная стадия химического превращения малеиновой кислоты в ФК. Работы по улучшению технологического процесса получения L-аспарагиновой кислоты в разных лабораториях мира продолжают по настоящее время. Так, число американских патентов по этой проблеме за период 1976-1999 г.г. составило 10, а по производным L-Asp - 30. Некоторые из них отличаются новизной и оригинальностью. Например, в патенте японских авторов (фирма Nippon Shoukuba Co., Ltd.) после высадки L-Asp малеиновой кислотой, последнюю превращают в ФК энзиматическим способом (патент США, 1996г.). Наиболее близкими, по своей идее, к нашей разработке являются патенты французских авторов (фирма Rhone-Poulenc Chemie), где рассматриваются некоторые варианты использования ФК в качестве осадителя L-Asp (патенты США, 1996г.). В частности, ими использованы спиртовые растворы ФК и высокотемпературное высаживание L-Asp в автоклавах.

ՀԵՄԱՏՈՏ-ԿԱՈՒԽՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԻ ՄՇԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏԻՈՆ ՀԱՆԳՈՒՅ-ՑՈՒՄ ԱՍԱՅՎՈՂ ԿԱՒՈՒՅՁՆԵՐԻ ՖԻԼՏՐՄԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
Ա.Վահանյան, Ա. Գյուլզադյան, Ռ. Միրզախանյան

Առաջարկված է ՌՖրցի հեմատիտ-կաոլինիտային հանքանյութի համալիր մշակման ռեակցիոն հանգույցի հետևյալ սկզբունքային տեխնոլոգիական սխեման (նկ. 1): Հանքանյութը, որի բաղադրիչներն են կաոլինը ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) ~70%, երկաթի օքսիդը 30-35%



Նկ. 1. Հանքանյութի մշակման ռեակցիոն հանգույցի սխեման:

(Fe_2O_3) ~20% և այլ նյութերի (SiO_2, CaO, MgO, TiO_2), մանրացվում է 1 աղացում և տրվում է 2 ռեակտոր, ուր տրվում է մակ 5 ֆիլտրում ստացված ֆիլտրատը, որն իրենից ներկայացնում է ջրորդների աղաթթվային լուծույթ: 2 ռեակտորից ռեակցիոն խառնուրդը տրվում է 3 վակուում-ֆիլտր, որտեղից ֆիլտրատն ուղարկվում է հետագա մշակման՝ երկաթի միացություններն անջատելու համար: Նստվածքը տրվում է 4 ռեակտոր, ուր տրվում է մակ աղաթթու: Մշակված է եռացող շերտով աշխատող բարձր արդյունավետության ռեակտորների հաշվման և նախագծման եղանակ: Ստացված կախույթը ֆիլտրվում է 5 ֆիլտրում, առաջացած ֆիլտրատը տրվում է 2 ռեակտոր: Նստվածքը ջրով լվացվում է և տրվում է 6 չորանոց: Նստվածքը իր բաղադրությամբ շատ մոտ է բնական կաոլիններին, որոնց հիմնական բաղադրիչը $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ -ն է: Այս նյութը հանդիսանում է հունը նուրբ խեցեղեն նյութերի արտադրության և այլուինի զանազան միացություններ ստանալու համար:

Ստացված կախույթների բաժանման համար նախատեսված է օգտագործել բժրուկային վակուում-ֆիլտրեր: Ուսումնասիրվել են ստացվող կախույթների ֆիլտրման գործընթացները և որոշվել են ֆիլտրման հաստատունները, որոնք անհրաժեշտ են արտադրական ֆիլտրեր հաշվելու համար:

Ֆիլտրման հիմնական դիֆերենցիալ հավասարման ինտեգրումից ստացվում է

$$\frac{\tau}{V} = MV + N \quad (1)$$

հավասարումը, որի M և N գործակիցները որոշվում են այսպես

$$M = \frac{\mu \Gamma_0 X_0}{2 \Delta P S^2} \quad (2) \quad N = \frac{\mu R_b}{\Delta P S} \quad (3)$$

Այս հավասարումներում τ -ն ժամանակն է, V -ն ֆիլտրման S մակերեսով անցած ֆիլտրատի ծավալն է, μ -ն մածուցիկությունն է, r_0 -ն նստվածքի տեսակարար ծավալային դիմադրությունն է, δ^{-1} , ΔP -ն ճնշումների տարբերությունն է, X_0 -ն առաջացած պինդ ֆազի նստվածքի և ֆիլտրատի ծավալների տարբերությունն է

$$x_0 = \frac{h_0 S}{V} \quad (4)$$

h_0 ֆիլտրի վրա նստած պինդ ֆազի հաստությունն է:

Ֆիլտրման հաստությունները x_0 , r_0 և R_b որոշվել են լաբորատոր փորձերի արդյունքների հիման վրա: Կատարվել է փորձերի երեք շարք՝ $\Delta P = 72, 100$ և 120 մմ.ս.ս. ճնշումների տարբերության դեպքում: Արդյունքները ամփոփված են նկարում: τ/V -ի և V -ի կախվածությունը ըստ (2) հավասարման արտահայտվում է ուղիղ գծով, ինչը հաստատում են փորձնական տվյալները: Գծերի թեթևության անկյան տանգենտները $tg \alpha = M$: Այդ գծերը օրդինատների առանցքի վրա հատում են N-ին հավասար հատվածներ: x_0 -ն որոշվում է (4) բանաձևով, R_b -ը (3) և r_0 -ն (2) բանաձևերից: Ստացվում են հետևյալ միջին արժեքները. $x_0 = 1.13$, $R_b = 2.7624 \cdot 10^{11} \text{ մ}^{-1}$, $r_0 = 0.2876 \cdot 10^{15} \text{ մ}^2$:

РАЗРАБОТКА ОБОБЩАЮЩЕГО АЛГОРИТМА ДЛЯ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕПЛООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

Э.Маркрян, Р.Алмоян, Р. Мирзаханян, А.Алмоян

В химической технологии широко распространены теплообменные процессы (охлаждение, нагревание, испарение и конденсация), осуществляемые в кожухотрубчатых теплообменниках. Целью данной работы является разработка алгоритма, позволяющая в пределах одной программы, осуществить оптимальное проектирование каждого из вышеприведенных процессов при заданных значениях расхода теплоносителя в трубном пространстве, G_1 (Кг/С), начальной и конечной температур t_1 и t_2 (К). Переменной величиной выбираем конечную температуру теплоносителя в межтрубном пространстве T_2 . В качестве критерия оптимальности принимаем суммарные экономические затраты (А) на теплоноситель (A_1) и теплообменник (A_2). Задача оптимизации решается методом "золотого сечения". Рассматривается противоточная схема теплообмена.

Алгоритм проектирования кожухотрубчатых теплообменников представляется следующим образом:

1) Определение ориентировочного числа труб

$$n = \frac{4G_1}{\pi d^2 w_{1p1}}$$

где

d — внутренний диаметр труб, м;

w_1 — скорость теплоносителя в трубном пространстве, м/с;

ρ_1 — плотность теплоносителя, кг/м³.

Из полученного результата выбираем по стандарту общее число труб (n), при одном ходе (n_1), диаметр кожуха (D), число ходов (z).

По выбранной величине n_1 уточняем значение скорости теплоносителя w_1 в трубном пространстве;

2) Определение тепловой нагрузки Q и критериев подобия Рейнольдса Re_1 , Прандтля Pr_1 и Pr_{ct} и Грасгофа Gr .

$$Q = G_1 c_1 (t_2 - t_1); Re_1 = \frac{w_1 d \rho_1}{\mu_1}; Pr_1 = \frac{\mu_1 c_1}{\lambda_1}; Pr_{ct} = \frac{\mu_{cm} c_{cm}}{\lambda_{ct}}; Gr = \frac{g d^3 \rho_1 - \rho_{cm}}{\nu^2 \rho_1}$$

где c_1 — теплоемкость теплоносителя, Дж/(кг.К), μ_1, μ_{ct} — динамические коэффициенты вязкости в потоке и у стенки соответственно, Па.с; λ_{ct}, λ_1 — коэффициенты теплопроводности, Вт/(м.К), ρ_{ct} — плотность теплоносителя у стенки, c_{ct} — теплоемкость теплоносителя у стенки, ν — кинематическая вязкость, Ст.;

3) Определение коэффициента теплоотдачи (α_1)

Возможны следующие варианты:

$$\text{при } Re \geq 10000, Nu_1 = 0.023 Re_1^{0.8} Pr_1^{0.4};$$

$$\text{при } Re \leq 2320, Nu_1 = 0.17 Re_1^{0.33} Pr_1^{0.43} Gr^{0.1} \left(\frac{Pr_1}{Pr_{cm}} \right)^{0.23};$$

$$\text{при } 2320 < Re_1 < 10000, Nu_1 = 0.008 Re_1^{0.9} Pr_1^{0.43};$$

$$\alpha_1 = \frac{Nu_1 \lambda_1}{d}$$

4) Определение расхода теплоносителя в межтрубном пространстве, G_2 , критериев подобия и коэффициент теплоотдачи α_2 по соответствующим формулам

5) Определение коэффициента теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_{cm}} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2}}$$

где δ — толщина стенки, м,

r_1, r_2 — термические сопротивления загрязнений стенки;

6) Определение средней температурной разности

$$\Delta t_{cp} = \varepsilon_{\Delta t} \cdot \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{\ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}}$$

где Δt_1 и Δt_2 — разности температур теплоносителей на концах теплообменника, $\varepsilon_{\Delta t}$ — поправочный коэффициент;

7) Определение необходимой поверхности теплообмена

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}}$$

8) Определение величины критерия оптимальности

$$A = A_1 + A_2$$

$$\text{где } A_1 = C_2 \cdot b_g \cdot \tau, \quad A_2 = 1,3 \cdot b_F \cdot F^m$$

b_g — стоимость единицы массы теплоносителя

b_F, m — коэффициенты зависящие от размеров и веса теплообменника.

На основании разработанного алгоритма составлена программа на языке Turbo Pascal 7.0, учитывающая все возможные варианты теплообмена и позволяющая рассчитать в оптимальном варианте теплообменника для осуществления вышеперечисленных процессов.

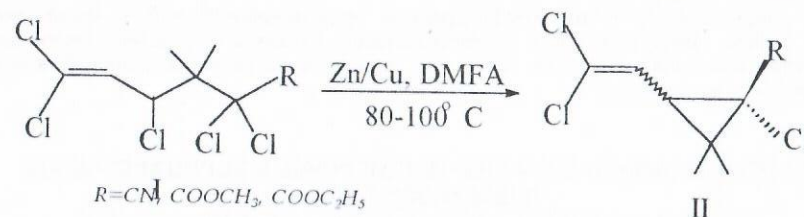
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 1-ХЛОРЦИКЛОПРОПАН-1-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. Микаелян, Н. Раганиян, Ш. Багациян

Функциональнозамещенные циклопропаны являются часто встречающимися фрагментами в молекулах физиологически активных соединений. В частности производные циклопропан-карбоновых кислот нашли широкое применение в качестве пиретринов, различных лекарственных средств, регуляторов роста растений и т.д.

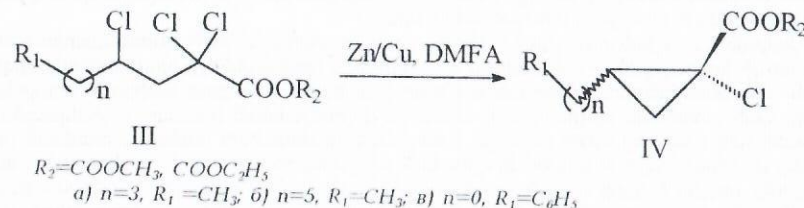
Из известных способов синтеза замещенных циклопропанов в рамках рассматриваемой проблемы, особый интерес представляет внутримолекулярная циклизация полихлор-органических соединений 1,3-элиминированием атомов галогена, с образованием новой С-С связи. В качестве доноров электронов в этих реакциях прежде всего применяются металлы.

Ранее было показано, что циклизация производных α, α, γ -трихлор-5-гексеновой кислоты (I) Zn/Cu парой в ДМФА приводит к алкилциклопропан-1-карбоновым кислотам (II). Последние успешно применены в синтезе пиретринов.



Доступность α, α, γ -трихлоркарбоновых кислот и высокие выходы процесса циклизации (60-80%), делают эту реакцию привлекательным для синтеза замещенных 1-хлорциклопропан-1-карбоновых кислот.

В данной работе представлен метод синтеза 1-хлор-2-алкил (арил) циклопропан-1-карбоновых кислот являющимися удобными синтонами для получения циклопропанаминокислот, которые обладают широким спектром физиологической активности.



Исходные соединения (III а-в) легко получают (8-10 час, выход 70-90%) 1,2-региоспецифичным присоединением производных трихлоруксусной кислоты к

Ունակցիոն զանգվածի ցերմաֆիզիկական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ ցերմաֆիզիկական պարամետրների (ρ , λ , α) փոփոխությունը կախված պոլիմերացման աստիճանից, մեծ չէ և գտնվում է մոնոմեր ասիրոլի ու պոլիստիրոլի համապատասխան պարամետրների միջև: Վերջինների արժեքը հայտնի են գրականությունից, իսկ հետազոտված արոլյունքները տված են աղյուս. 1-ում, պրակտիկ օգտագործման համար:

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И СИНТЕЗА ЛЕГКОПЛАВКИХ КОМПОЗИЦИЙ

А.Геодакян, Р.Оганесян, К.Костанян

Легкоплавкие стеклоприпоечные композиции (АСПК) используются в основном для герметизации керамических интегральных микросхем. Соответственно от них требуется совместимость с керамикой и выводами микросхем, газонепроницаемость, высокие механические, термические и диэлектрические свойства, максимальная легкоплавкость. Лучшие представители этих материалов, при прочих удвоительных параметрах и температуре герметизации 400 °С обладают диэлектрической пропускной способностью около 35 единиц.

Основными компонентами АСПК являются легкоплавкое стекло и наполнители, снижающие ТКЛР стекла до уровня керамики и улучшающие его остальные свойства. Таких материалов немного. Это в основном, титанат свинца, циркон и некоторые ситаллы, обладающие низким или отрицательным значением ТКЛР и другими полезными свойствами. Выбор наполнителей и их концентрации в большинстве случаев осуществляется экспериментально, что не всегда оправдано.

В настоящей работе предлагается новый подход к проектированию АСПК, основанный на использовании эмпирических уравнений для расчета свойств композиций по свойствам, концентрациям и размерам частиц составляющих компонентов. Синтез композиций также предлагается осуществлять с учетом индивидуальных особенностей стеклоосновы и наполнителей, возможного их взаимодействия между собой. В работе приводятся также результаты исследования более чем 300 составов легкоплавких стекол, синтезированных в системах $PbO-B_2O_3-ZnO_2$, $PbO-B_2O_3-TeO_2$, $PbO-B_2O_3-V_2O_5$, $PbO-P_2O_5$, $PbO(PO_3)_2-Zn(BO_3)_2$, $PbO(PO_3)_2-Y_2O_3$ с различными добавками.

На основе этих исследований, в качестве стеклоосновных АСПК, предназначенных для герметизации алюмооксидных корпусов микросхем, рекомендуется стекло, содержащее (масс %) до 85 PbO , 11 B_2O_3 и 1-3 SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO или ZnF_2 . При соблюдении определенных требований по качеству исходных компонентов, технологии варки и выработки оно может обеспечить легкоплавкость на уровне $T_g = 300$ °С, ТКЛР ю $100 \times 10^{-7} K^{-1}$, $\epsilon = 17$, $\rho_v = 10^{15} Ом \cdot см$, и отсутствие кристаллизации в течении часа при 400 °С.

На основе указанного стекла, титаната свинца, циркона, кордиеритного и β -эвклиптитного ситаллов рассчитаны, а затем и синтезированы множество составов АСПК. После испытаний в промышленных условиях лучшие из них рекомендованы для практического применения. Не уступая лучшим аналогам по всем свойствам, они превосходят их по сочетанию температуры герметизации и диэлектрической проницаемости. В таблице приведены показатели трех припоечных композиций.

#	ТКЛР	t_g , °С	$T_{герм.}$	ϵ при 10^6 Гц	$t_g \delta 10^{-1}$ при 10^6 Гц	$\rho_v, Ом \cdot см$
1	66±3	325±10	395±5	23±2	55±5	1.7×10^{14}
2	65±3	325±10	425±10	14±2	88±5	2.5×10^{14}
3	66±3	325±10	440±10	11±2	56±5	4.5×10^{14}

Как следует из данных таблицы припаяемые стекла при одинаковости остальных свойств с известными припаяемыми стеклами, выгодно отличаются от них по температуре герметизации и величине ϵ .

ԱՊԱԿՈՒ ԵՓՈՒՄԸ ՈՒՂԱԿԻ ՏԱՔԱՑՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԳԱՐՆԻՍԱԾԱՅԻՆ ՎԱՌԱՐԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Չամբարձումյան, Յ. Չակոբյան, Բ. Պետրոսյան, Կ. Կոստանյան

Էլեկտրական գարնիսաժային վառարաններում ապակու եփման արտադրական փորձը ցույց տվեց այդ եղանակի անառարկելի առավելությունները ապակու եփման այլ եղանակների համեմատությամբ որոշակի բաղադրության ապակիների դեպքում: Հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ այդ վառարանների կատարելագործումը հնարավորություն էր կտա ընդլայնելու դրանց հնարավորությունները, մեծացնել վառարանների աշխատանքի արդյունավետությունը և այն դիտարկել որպես XXI դարի ապակու եփման արտադրական տեխնոլոգիական եղանակներից մեկը:

Ապակու ուղղակի տաքացման էլեկտրական գարնիսաժային վառարաններում (ՈՒՏԳՎ) ջերմությունն անջատվում է անմիջապես ապակու զանգվածում, շնորհիվ նրանում էլեկտրական հոսանքի անցման, այն իրականացվում է մետաղական (M_0) էլեկտրոդների միջոցով [1]:

ՈՒՏԳՎ-ը օգտագործվում են դժվարահալ, բարձր սիլիկահողի պարունակության ապակիների ստացման համար, որոնց եփումը տեղի է ունենում 2100-2200 °С (այս ապակիներից են անցումային ապակիները, որոնք օգտագործվում են բարձր ինտենսիվության լույսի աղբյուրներում, ջերմամեկուսիչ ապակիները «Շատլ» տիպի թռչող ապարատներում) [2-3]: Այդ տիպի ապակիների եփման ժամանակ անհրաժեշտ է հատուկ ուշադրություն դարձնել ապակու ինքնաապակարգավորման հատկությանը, որը որակապես բնորոշվում է ապակու տեսակարար դիմադրության ըստ ջերմաստիճանի անանցալով dS/dT : Այդ ածանցյալի բարձր արժեքները, որոնք բնորոշ են դժվարահալ և բարձր սիլիկահող պարունակող ապակիների համար, պահանջում են վառարանի էլեկտրական-ջերմային ռեժիմի ավտոմատ կարգավորում: Ներկայումս ՈՒՏԳՎ-ում մի շարք կոմստրուկտիվ փոփոխությունների շնորհիվ հնարավոր է դարձնել նրանցում եփել սովորական հիմնային ապակիներ (եփման ջերմաստիճանը 1400-1500°C, հիմնային օքսիդների պարունակությունը մոտավորապես 15 զանգվածային %): Այսպիսով, հնարավորություն է ստեղծվել ՈՒՏԳՎ-ում եփել գրեթե բոլոր այն ապակիները, որոնք ներկայումս եփվում են քրոջային վառարաններում: (Բացառություն են կազմում այն ապակիները, որոնք բաղադրությունում կան հեշտ վերականգնվող օքսիդներ, օրինակ PbO -ն, որը վերականգնվում է մետաղական մոլիբդենով առաջացնելով տարրային Pb ;) ՈՒՏԳՎ-ում եփման համար առաջարկվող ապակիներից առաջին հերթին պետք է նշել 13B տիպ դժվարահալ տեխնիկական ապակիները բարձր լարման մեկուսիչների համար ապակու ճանրաթելերի "E" ապակին, վոլֆրամային և մոլիբդենային խմբի բոլոր ապակիները, որոնք արտադրվում են ձողերի, խողովակների կամ հատիկների ձևով:

ՈՒՏԳՎ-ը հարմար ազդեցություն են ստանալիս էլեկտրակայանների ռադիոակտիվ բափոնների ապակեցման համար [4]: Ներկայումս այդ նպատակով գործող էլեկտրական վառարանների հրակայուն շարվածքի բաղադրումը փոքրացնելու նպատակով օգտագործվում են հալեցված քրոմիտային և ցիկոնային հրակայուններ: Պրակտիկական ցույց է տվել,

Ունակցիոն զանգվածի ջերմաֆիզիկական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ ջերմաֆիզիկական պարամետրերների (ρ , λ , α) փոփոխությունը կախված պոլիմերացման աստիճանից, մեծ չէ և գտնվում է մոնոմեր ասիրոլի ու պոլիստիրոլի համապատասխան պարամետրերի միջև: Վերջինների արժեքը հայտնի են գրականությունից, իսկ հետազոտված արոյունքները տված են աղյուս. 1-ում, պրակտիկ օգտագործման համար:

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И СИНТЕЗА ЛЕГКОПЛАВКИХ КОМПОЗИЦИЙ

А.Геодакян, Р.Оганесян, К.Костанян

Легкоплавкие стеклоприпоечные композиции (АСПК) используются в основном для герметизации керамических интегральных микросхем. Соответственно от них требуется совместимость с керамикой и выводами микросхем, газонепроницаемость, высокие механические, термические и диэлектрические свойства, максимальная легкоплавкость. Лучшие представители этих материалов, при прочих удолветворительных параметрах и температуре герметизации 400 °С обладают диэлектрической проициаемостью около 35 единиц.

Основными компонентами АСПК являются легкоплавкое стекло и наполнители, снижающие ТКЛР стекла до уровня керамики и улучшающие его остальные свойства. Таких материалов немного. Это в основном, титанат свинца, циркон и некоторые ситаллы, обладающие низким или отрицательным значением ТКЛР и другими полезными свойствами. Выбор наполнителей и их концентрации в большинстве случаев осуществляется экспериментально, что не всегда оправдано.

В настоящей работе предлагается новый подход к проектированию АСПК, основанный на использовании эмпирических уравнений для расчета свойств композиций по свойствам, концентрациям и размерам частиц составляющих компонентов. Синтез композиций также предлагается осуществлять с учетом индивидуальных особенностей стеклоосновы и наполнителей, возможного их взаимодействия между собой. В работе приводятся также результаты исследования более чем 300 составов легкоплавких стекол, синтезированных в системах $PbO-B_2O_3-ZnO_2$, $PbO-B_2O_3-TeO_2$, $PbO-B_2O_3-V_2O_5$, $PbO-P_2O_5$, $PbO(PO_3)_2-Zn(BO_3)_2$, $PbO(PO_3)_2-V_2O_5$ с различными добавками.

На основе этих исследований, в качестве стеклоосновных АСПК, предназначенных для герметизации алюмооксидных корпусов микросхем, рекомендуется стекло, содержащее (масс %) до 85 PbO , 11 B_2O_3 и 1-3 SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO или ZnF_2 . При соблюдении определенных требований по качеству исходных компонентов, технологии варки и выработки оно может обеспечить легкоплавкость на уровне $T_g = 300$ °С, ТКЛР ю $100 \times 10^{-7} K^{-1}$, $\epsilon = 17$, $\rho_v = 10^{15} Ом \cdot см$, и отсутствие кристаллизации в течении часа при 400 °С.

На основе указанного стекла, титаната свинца, циркона, кордиеритного и β -эвкриститного ситаллов рассчитаны, а затем и синтезированы множество составов АСПК. После испытаний в промышленных условиях лучшие из них рекомендованы для практического применения. Не уступая лучшим аналогам по всем свойствам, они превосходят их по сочетанию температуры герметизации и диэлектрической проициательности. В таблице приведены показатели трех припоечных композиций.

#	ТКЛР	t_g , °С	$T_{герм.}$	ϵ при 10^6 Гц	$t_g \delta 10^{-1}$ при 10^6 Гц	$\rho_v, Ом \cdot см$
1	66±3	325±10	395±5	23±2	55±5	1.7×10^{14}
2	65±3	325±10	425±10	14±2	88±5	2.5×10^{14}
3	66±3	325±10	440±10	11±2	56±5	4.5×10^{14}

Как следует из данных таблицы припоечные стекла при одинаковости остальных свойств с известными припоечными стеклами, выгодно отличаются от них по температуре герметизации и величине ϵ .

ԱՊԱԿՈՒ ԵՓՈՒՄԸ ՈՒՂԱԿԻ ՏԱՔԱՑՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԳԱՐՆԻՍԱԺԱՅԻՆ ՎԱՌԱՐԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Չամբարծումյան, Յ. Չակոբյան, Բ. Պետրոսյան, Կ. Կոստանյան

Էլեկտրական գարնիսաժային վառարաններում ապակու եփման արտադրական փորձը ցույց տվեց այդ եղանակի անառարկելի առավելությունները ապակու եփման այլ եղանակների համեմատությամբ՝ որոշակի բաղադրության ապակիների դեպքում: Չետազոտությունները ցույց են տալիս, որ այդ վառարանների կատարելագործումը հնարավորություն կտա ընդլայնելու դրանց հնարավորությունները, մեծացնել վառանների աշխատանքի արդյունավետությունը և այն դիտարկել որպես XX1 դարի ապակու եփման արտադրական տեխնոլոգիական եղանակներից մեկը:

Ապակու ուղղակի տաքացման էլեկտրական գարնիսաժային վառարաններում (ՈՒՏԳՎ) ջերմությունն անջատվում է անմիջապես ապակու զանգվածում, շնորհիվ նրանում էլեկտրական հոսանքի անցման, այն իրականացվում է մետաղական (M_0) էլեկտրոդների միջոցով [1]:

ՈՒՏԳՎ-ը օգտագործվում են դժվարահալ, բարձր սիլիկահողի պարունակության ապակիների ստացման համար, որոնց եփումը տեղի է ունենում 2100-2200 °С (այս ապակիներից են անցումային ապակիները, որոնք օգտագործվում են բարձր ինտենսիվության լույսի աղբյուրներում, ջերմամեկուսիչ ապակիները՝ «Շատլ» տիպի թռչող ապարատներում) [2-3]: Այդ տիպի ապակիների եփման ժամանակ անհրաժեշտ է հատուկ ուշադրություն դարձնել ապակու ինքնաապակարգավորման հատկությանը, որը որակապես բնորոշվում է ապակու տեսակարար՝ դինադրության ըստ ջերմաստիճանի անանցյալով dS/dT : Այդ աճանցյալի բարձր արժեքները, որոնք բնորոշ են դժվարահալ և բարձր սիլիկահող պարունակող ապակիների համար, պահանջում են վառարանի էլեկտրական-ջերմային ռեժիմի ավտոմատ կարգավորում: Ներկայումս ՈՒՏԳՎ-ում մի շարք կոնստրուկտիվ փոփոխությունների շնորհիվ հնարավոր է դարձնել նրանցում եփել սովորական հիմնային ապակիներ (եփման ջերմաստիճանը 1400-1500°C, հիմնային օքսիդների պարունակությունը՝ մոտավորապես 15 զանգվածային %): Այսպիսով, հնարավորություն է ստեղծվել ՈՒՏԳՎ-ում եփել գրեթե բոլոր այն ապակիները, որոնք ներկայումս եփվում են րոցային վառարաններում: (Բացառություն են կազմում այն ապակիները, որոնց բաղադրությունում կան հեշտ վերականգնվող օքսիդներ, օրինակ PbO -ն, որը վերականգնվում է մետաղական մոլիբդենով առաջացնելով տարրային Pb ;) ՈՒՏԳՎ-ում եփման համար առաջարկվող ապակիներից առաջին հերթին պետք է նշել 13B տիպի դժվարահալ տեխնիկական ապակիները՝ բարձր լարման մեկուսիչների համար ապակու մանրաթելերի "E" ապակին, վոլֆրամային և մոլիբդենային խմբի բոլոր ապակիները, որոնք արտադրվում են ձողերի, խողովակների կամ հատիկների ձևով:

ՈՒՏԳՎ-ը հարմար ագրեգատներ են ատոմային էլեկտրակայանների ռադիոակտիվ բափոնների ապակեցման համար [4]: Ներկայումս այդ նպատակով գործող էլեկտրական վառարանների հրակայուն շարվածքի բալբայումը փոքրացնելու նպատակով օգտագործվում են հալեցված քրոմիտային և ցիկոնային հրակայուններ: Պրակտիկական ցույց է տվել,

որ ռադիոակտիվ թափոնների վնասագերծումն ու թաղումը ավելի անվտանգ է կատարել ոչ թե այդ թափոնների տեղափոխումով մի որոշակի տեղ, այլ թափոնների ապակեցումը պետք է կատարել տեղում և ապա ապակեցված թափոնները, որոնք տեղափոխման համար անվտանգ են, տեղափոխել թաղման տեղերը և թաղել [5]: Ներկայումս գործում են այդպիսի շարժական ապակեցնող ագրեգատներ, որոնք հրակայունների օգտագործման հետևանքով անհարմար են և՛ ապակեցման, և՛ փոխադրման տեսակետից: ՈՒՏԿԳ-ը ունեն մեծ առավելություններ, քանի որ նրանք թեթև են, կապված չեն հրակայունների օգտագործման հետևանքների հետ և կարող են հաջողությամբ օգտագործվել շարժական ապակեցնող ագրեգատներում:

Գրականություն

1. Костаян и др К.А. Электрические гарнысажные печи. Ереван: Айастан, 1979, 96 с.
2. Howard E. Goldstein, D.B. Leiser, V. Katvale. Borate Glasses NY 1983
3. Амбардумян и др А.Г.// Стекло и керамика 1997, N5, с. 6
4. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. -М: Энергоиздат 1989, с. 278
5. James C. Marra. The Glass Researcher. 1998 N2, p.9

ԴՅՈՒՐԱՅԱԼ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԵՓՈՒՄԸ ԱՆՈՒՂԱԿԻ ՏԱՔԱՑՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԳԱՐՆԻՍԱԺԱՅԻՆ ՎԱՌԱՐԱՆՈՒՄ

Մ. Պողոսյան, Դ.Կարապետյան, Բ.Գրիգորյան, Կ. Կոստանյան

Էլեկտրոնային տեխնիկայում լայնորեն օգտագործվում են մի շարք դյուրահալ մի շարք ապակիներ, որպես ապակեցեմենտ և ապակյա գոդիչ: Այդ ապակիներն իրենց եփման ջերմաստիճանում ունեն շատ փոքր մածուցիկություն (5-10 պուլսազ) և հեշտությամբ քայքայում են հրակայուն այն նյութերը, որոնցում կատարվում է դրանց եփումը: Այդ ապակիները սովորաբար եփվում են.

1. թաղարներում, տիգելներում և այլ տարողություններում բոցային կամ էլեկտրական խցային վառարաններում,
2. հրակայուն նյութով ներսպատված պտտվող վառարաններում բոցային տաքացումով,
3. հրակայուն չորսուներով կամ աղյուսներով շարված ավազանային վառարաններում,
4. պլատինե կամ պլատինի համաձուլվածքներից պատրաստված տիգելներում:

Նշված առաջին երեք դեպքերում եփվող ապակին կեղտոտվում է հրակայունի քայքայման հետևանքով, իսկ պլատինի կամ նրա համաձուլվածքների օգտագործման դեպքում տեղի է ունենում թանկարժեք մետաղի լուծում ապակու հալույթում, որը թեպետ և ապակու հատկությունների վրա թողնում է աննշան ազդեցություն, այնուամենայնիվ ծախսի տեսակետից բավականին զգալի է: Այսպես օրինակ, «Օուենո-Իլլինոյս» ֆիրմայի տվյալներով 1տ ապակու ցեմենտի եփման համար պլատինի ծախսը կազմում է 30-35 գր (PbO-ի պարունակությունը ապակում 75 զանգվածային % է):

Նշված հանգամանքները նկատի ունենալով՝ պետք է նշել, որ անուղղակի տաքացման էլեկտրական գարնիսաժային վառարանների (ՍՏԿԳ) օգտագործումը նման ապակիների եփման համար այդ խնդրի նոր և պրոգրեսիվ լուծում է: Այս դեպքում տեղի չի ունենում հրակայունի լուծում ապակու հալույթում, քանի որ վերջինս չփվում է իր իսկ հումքախառնուրդի հետ, և, բացի այդ, բացառվում է թանկարժեք մետաղի ծախսը [1]:

Ինչպես ցույց են տալիս լաբորատոր գարնիսաժային վառարանների ուսումնասիրությունները, առաջացած մեխանիկական ամուր գարնիսաժային շերտի և ջրաստեցվող մետաղական ավազանի պատերի միջև մնում է հումքախառնուրդի չեռակցված սորուն շերտը: Ցույց է տրված, որ գարնիսաժ-ապակու զանգված և գարնիսաժ-սորուն հումքախառնուրդի բաժանման սահմանները իզոթերմիկ մակերեսներ են: Այդ մակերեսների միջև

տարածությունը (գարնիսաժի, սորուն շերտի և ապակու զանգվածի հաստությունները) կախված է ապակու բաղադրությունից (հատկություններից): Գարնիսաժ-ապակու զանգված հալման սահմանը չբյուրեղացող ապակիների դեպքում համընկնում է ապակու 10³-10⁵ պուլսազ մածուցիկության արժեքների հետ: Բյուրեղացող բաղադրությունների դեպքում այդ սահմանը համընկնում է բյուրեղացող ֆազի հալման ջերմաստիճանի հետ: Այսպիսով ՍՏԿԳ-ում առաջացող գարնիսաժային շերտերը, որոնք իրենցից ներկայացնում են բուլախառնուրդի կոմպոնենտների միջև տեղի ունեցող ֆիզիկաքիմիական փոխազդեցության հետևանքով առաջացած պինդ արգասիքներ, ձևավորվում են որոշակի ջերմաստիճանային միջակայքում: Որքան հաստ է գարնիսաժի շերտը, այնքան ավելի փոքր են ջերմային կորուստները [2-3]:

Չնայած իր առավելություններին, ՍՏԿԳ-ը դեռևս ունեն ցածր ՕԳԳ, որը վառարանի կորպուսի ջրաստեցման անմիջական հետևանքն է: Այս վառարանների հետագա շահագործումը կապված է նրանց ՕԳԳ-ի մեծացման և նրանցում եփվող ապակիների տեսակաճի ընդլայնման հետ:

Գրականություն

1. Костаян К.А., Мелик-Ахвазаров А.Ф. и др. Электрические гарнысажные печи для стекловарения. Ереван: Айастан 1979, 98 с.
2. Маркарян С.Н., Сборник /Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1976 с.42
3. Kostonjan K.A., Melik-Hachazarov A.F. und and. Elektrische Schmelze von alkalifreien Gläsern in spezialofen. XI Internationalen Glas Kongres, Prag, Zusammenfassungen der Vortrage, 1977, s. 256

ԿԱԴՄԻՈՒՄԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈԴԻ ՉԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԶՐԱԾՆԻ ԱՆՁԱՏՄԱՆ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅԱՆ ԳՆԱՅԱՏՈՒՄԸ

Ա.Անյան

Կադմիումային էլեկտրոդներով ներառված ակունուլյատորների լիցքաթափման բնութագրերը զգալիորեն կախված են էլեկտրոդների ձևավորման պայմաններից, երբ տեղի է ունենում ակտիվ զանգվածի որոշակի կառուցվածքի ձևավորում: Ձևավորումը համարվում է խիստ կարևոր տեխնոլոգիական գործընթաց էլեկտրոդների պատրաստման ժամանակ՝ հատկապես մեծ կարևորություն ներկայացնող ուժային ակունուլյատորների համար: Գրականության մեջ գրեթե չկան ուսումնասիրություններ կադմիումային էլեկտրոդների ձևավորման փուլում կողմնակի պրոցեսների, մասնավորապես ջրածնի անջատման՝ կադմիումային էլեկտրոդի հետագա աշխատանքային վարքի վրա ազդեցության վերաբերյալ:

Չետազոտվող կադմիումային էլեկտրոդները պատրաստվել են կադմիումապատված պողպատե ցանցի մածուկապատմամբ: Զոր ակտիվ զանգվածը պարունակում է CdO – 87%, Ni(OH)₂ – 5%, սոլյարայուղ – 6%: Որպես կապակցող է ծառայել պոլիմիլ-սպիրտը: Ուսումնասիրությունները տարվել են 250 գ/լ կոնցենտրացիայի KOH-ի լուծույթում 25 °C ջերմաստիճանում: Համեմատման էլեկտրոդ է ծառայել ամալգամացված կադմիումային էլեկտրոդը միևնույն կոնցենտրացիայի հիմքի լուծույթում:

Ինչպես ցույց են տվել ուսումնասիրությունները, կադմիումային էլեկտրոդի լիցքավորման առաջին ցիկլերում էլեկտրոդային բևեռացումը կազմում է մինուս 0.08 – 0.1 Վ. Կոլյումետրիկ մեթոդով զննատվել է, որ կադմիումի լիցքավորումը ուղեկցվում է ջրածնի անջատմամբ, ընդ որում բևեռացումների նշված տիրույթում կադմիումի հոսանքի ելքը կազմում է 70-80%:

Լիցքավորման գործընթացի էֆեկտիվության հիմնական չափանշներից է կադմիումի վերականգնման պրոցեսի հոսանքի ելքը: 10 ժամյա լիցքավորման ռեժիմում 0.1 Ա/դ² հոսանքի խտության տակ կատարված քրոնոամպերաչափական ուսումնասիրությունները

ցույց տվեցին, որ արդեն իսկ վեցերորդ ժամում ակտիվ զանգվածի շուրջ 90%-ը վերականգնվում է: Հետագա ժամերին կադմիումային էլեկտրոդի բեռնացումը աճում է այն աստիճան, որ հիմնական պրոցեսի հոսանքի ելքը ընկնում է մինչև 7%: 8-10-րդ ժամվա ընթացքում կադմիումը գրեթե չի վերականգնվում և նրա ելքը չի գերազանցում 2%-ից:

Մեր բերված տվյալներից հետևում է, որ սպասվածին հակառակ, կադմիումային էլեկտրոդների ձևավորման անգամ առաջին փուլերում տեղի է ունենում ջրածնի զգալի անջատում (շուրջ 50%), ինչը վկայում է որ կադմիումային էլեկտրոդները, որոնց հետագա աշխատանքային վարքը զգալիորեն կախված է նրանց ձևավորման արդյունավետությունից, մեծապես ներազդվում են ձևավորմանը ուղեկցող ջրածնի անջատման պրոցեսով. ջրածնի անջատումը խանգարում է կադմիումային էլեկտրոդների ձևավորմանը:

Կադմիումային էլեկտրոդների հետագա ցիկլացումը հաստատեց վերը բերված ենթադրությունը: Ցույց տրվեց, որ ակունուլյատորների վարքը մեծապես կախված է կադմիումային էլեկտրոդների ձևավորման նախապատմությունից. որքան արդյունավետ է ընթացել ձևավորումը, այսինքն, որքան բարձր է եղել կադմիումային էլեկտրոդի ձևավորման հոսանքի ելքը, և ցածր եղել բեռնացումը, այնքան շահել են էլեկտրոդների աշխատանքային ծառայության ժամկետը և էներգետիկ բնութագրերը: Այստեղից հետևում է, որ ձևավորման ժամանակ բեռնացման մեծության և ջրածնի անջատման գնահատումը կարող է լինել կադմիումային վարքի որակական գնահատման ցուցանիշ:

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ТЕРМОЛИЗОМ

М. Мелкумов, М. Мелкумян

В гетерогенном катализе активность твердых катализаторов, в первую очередь определяется их химической природой. Однако после того, как химический состав выбран, важное значение имеет величина их удельной поверхности, которая формируется в результате реакции получения.

Нами изучен механизм формирования поверхности широко известного никелевого катализатора гидрирования.

Была выяснена кинетика реакции его получения из формиата, а также влияние условий получения на кинетику реакции и механизм формирования поверхности образующегося твердого продукта.

Поскольку разложение формиата никеля проходит как топохимическая реакция - через зарождения ядер и их последующий рост, то и скорость разложения по времени проходит через максимум. Поэтому во избежание осложнений за счет диффузионных искажений анализ кинетических данных проводится на участке до достижения максимальной скорости.

Увеличение скорости продувания газообразных продуктов реакции как водородом, так и аргоном приводит к изменению механизма реакции от степенного к экспоненциальному. Удельная поверхность образующегося никеля, при этом сначала растет, что связано с увеличением числа ядер зародышевания. Затем наблюдается снижение удельной поверхности, что обусловлено пересечением зон роста ядер. Образующийся максимум удельной поверхности никеля связан с изменением кинетики и механизма реакции термоллиза формиата никеля.

При отсутствии продувания газов в атмосфере водорода и аргона, а также при малых скоростях продувания образование ядер зародышевания происходит по степенному закону, на что указывает выполнение критерия степенного закона. При более высоких скоростях продувания водородом и аргоном, образование ядер зародышевания происходит по экспоненциальному закону, на что указывало выполнение критерия экспоненциального закона. Эта закономерность сохраняется при раз-

ложении формиата как в потоке водорода, так и аргона, однако, удельные поверхности никелевых образцов в среде водорода получаются больше, чем в среде аргона при прочих равных условиях.

Сделали вывод, что механизм формирования удельной поверхности твердого катализатора данного химического состава существенно связан с кинетикой и механизмом реакции, что, в свою очередь, определяется условиями проведения реакции.

Установлены условия, влияющие на процесс изменения механизма реакции - различная скорость выдувания газообразных продуктов реакции, что достигается изменением скорости продувания постороннего газа (водорода, аргона).

Изменение газовой среды проведение генетической реакции не влияет на кинетику и механизм реакции и на общие закономерности изменения удельной поверхности полученных твердых продуктов, однако влияет на достигаемые их величины.

Вказано предположение, что условия генетической реакции влияют на удельную поверхность образующихся твердых катализаторов, вследствие влияния на кинетику и механизм реакции.

Поэтому можно ожидать влияние кинетики и механизма генетической реакции на каталитическую активность твердых катализаторов, образующихся при этом.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЙ - МОРДЕНИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ф. Григорян, А. Григорян, А. Ароян

Успехи нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности связаны с использованием цеолитсодержащих катализаторов, отличающихся высокой термической стабильностью, избирательностью действия и стойкостью к отравлению.

Стабильность алюмокремниевого скелета высококремнеземных цеолитов к действию кислот расширили возможности регулирования их каталитических свойств путем декатионирования и деалюминирования различных условий кислотной обработки.

Как известно, наиболее высоко кремнеземными представителями природных цеолитов являются клиноптилолит и морденит, и по этому основной упор при изучении каталитических свойств природных цеолитов пока что делается на клиноптилолит и морденит.

Для введения полости или нанесения на поверхность кристаллов цеолитов каталитически активных компонентов используют метод ионного обмена, пропитки, соосаждения, адсорбции из газовой фазы.

Так как адсорбция молекул во внутрикристаллических полостях цеолита возможна только после обезвоживания, то первая стадия предварительной обработки должен включать удаление воды из полостей цеолита, а вторая - переводить металлический компонент в окисное состояние, т.е. восстанавливать его до состояния нулевой степени окисления.

В настоящей работе в природный морденит Ширака был введен комплексный аммиакат $[Pd(NH_3/4)]^{2+}$ катионным обменом.

В этом случае, кроме дегидратации и восстановления, должна быть стадия разложения комплекса, оказывающая большое влияние на дисперсность металлической фазы после восстановления.

После термовакuumной обработки при 450°C объемным методом измерили изотермы адсорбции H₂, N₂, O₂, Ar.

Полученные данные показывают, что адсорбция водорода на Pd — морденит катализаторах намного больше, чем на природном мордените. Измерены изотермы адсорбции водорода как на предварительно восстановленном водородом Pd — мордените, так и на термически обработанных в атмосфере воздуха Pd — морденит катализаторах.

Полученные данные показывают, что адсорбционные свойства термически обработанных Pd — морденит катализаторов намного выше, чем на восстановленных водородом катализаторах.

Эти данные хорошо коррелируются с каталитическими свойствами этих катализаторов в реакции гидрирования бензола.

ՄՅՆՈՒՈՐՏ ԱՐՏԱՆԵՏՎՈՂ ԾԾՄԲԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՎՆԱԱՉԵՐՈՒՄԸ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԲՆԱԿԱՆ ՑԵՆԼԻՏՆԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՐ

Ֆ. Գրիգորյան, Ա. Կարապետյան, Գ. Նարոյան

Ծծմբային գազը արդյունաբերական ձեռնարկությունների կողմից հսկայական քանակով արտանետվող գազերի թունավոր բաղադրամասն է:

Տարեկան մեր մոլորակի մթնոլորտ է արտանետվում մոտ 160 միլիոն տոննա ծծմբային գազ: Միայն ԱՄՆ-ում այն կազմում է 30 միլիոն, իսկ ՉՖՅ-ում 7 միլիոն տոննա:

Ծծմբային գազով մթնոլորտի աղտոտման հիմնական աղբյուրները ջերմաէլեկտրակայաններն են, գունավոր մետալուրգիան և քիմիական արդյունաբերությունը: Հայաստանի համար այդ խնդիրը հրատապ է դառնում կապված՝ Ալավերդու, Քաջարանի և Ղափանի մետալուրգիական գործարանների, մաքուր երկաթի գործարանի վերագործարկման հետ:

Վառելիքում և հանքում գտնվող ծծումբը այրման ժամանակ վեր է ածվում ազոտի, թունավոր ծծմբային գազի: Օրինակ՝ 2400 Մվտ հզորությամբ ջերմաէլեկտրակայանը, որն աշխատում է 4% ծծումբ պարունակող մագուրով, մեկ օրում մթնոլորտ է արտանետում 1100 տոննա ծծմբի օքսիդ: Մթնոլորտում ծծմբային գազը փոխազդում է ջրային գոլորչիների հետ և առաջացնում է ծծմբային թթու, որը ոչ լրիվ այրված պինդ մասնիկների հետ առաջացնում է այսպես կոչված «Լոնդոնյան մուժ», որը վերջին դարերի պատուհասն է մեծ քաղաքների համար: Օդի նման աղտոտման մահացու վախճանի դասական օրինակ է 1952թ. Լոնդոնում առաջացած մուժը (Սմոգ), որից մահացել են 3200 մարդ:

Մինչև վերջին տարիներս, հատկապես ջերմաէլեկտրակայաններում ծծմբային գազով մթնոլորտի աղտոտման դեմ պայքարի հիմնական ձևը, նրա ցրումն էր բարձր (200-300մ) ծխնելույզների միջոցով: Այնուհայտ է, որ ցրումը մթնոլորտում չի լուծում նշված հարցը:

Ծծմբային գազի կլանումը անհրաժեշտ է դիտել, ոչ միայն սանիտարաիգիենիկ և սոցիալական տեսանկյունից, այլ նաև որպես բանկարժեք հումքի անվերադարձ կորուստ, որը կարելի է հաջողությամբ օգտագործել, ծծմբական թթվի, ծծմբի, ամոնիումի սուլֆատի ստացման նպատակով: Դրա հաշվին ծծմբական թթվի արտադրությունը կազմում է ընդհանուր արտադրության 30%: Ընդ որում, այդ ձևով ստացված ծծմբական թթուն 3 անգամ ավելի էժան է սովորական եղանակով քիմիական արդյունաբերության մեջ ստացված ծծմբական թթվից:

Ծծմբային գազի կլանումը կատարվում է երկու եղանակով, խոնավ — ծծմբային գազի կլանումը հեղուկների կողմից, չոր — ծծմբային գազի կլանումը պինդ նյութերի կողմից: Այդ պինդ նյութերը կոչվում են ադսորբենտներ: Վերջին մեթոդի զարգացումը պայմանավորված է էժան ադսորբենտների առկայությամբ:

Այդ ադսորբենտները պետք է բավարարեն հետևյալ պայմաններին, 1) պետք է լինեն թթվակայուն, 2) ունենան մեծ ադսորբցիոն տարողություն ծծմբային գազի նկատմամբ, 3)

ծծմբային գազը ծխագազերում պարունակող մնացած գազերի նկատմամբ պետք է ունենա ընտրողականություն, 4) պետք է լինի էժան:

Մեր փորձնական հետազոտությունները ցույց են տվել, որ այս պայմաններին լիովին բավարարում են Հայաստանի բնական ցեոլիտները՝ Շիրակի մորդենիտը և Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտը և նրանք ամենահեռանկարային և ամենաէժան ադսորբենտներն են: Չնայած նրանք իրենց ադսորբցիոն տարողությամբ զիջում են սինթետիկ ցեոլիտներին, բայց նրանք թթվակայուն են: Սինթետիկ, ցածր սիլիկահողային ցեոլիտները կարելի է օգտագործել միայն ծխագազերը նախապես չորացնելուց հետո, իսկ կլինոպտիլոլիտը և մորդենիտը կարելի է օգտագործել առանց չորացման:

Չափազանց կարևոր է, որ ծխագազերում գտնվող մնացած գազերը չփոքրացնեն SO₂-ի ադսորբցիան: Բարեբախտաբար SO₂-ը խիստ բեռնային նյութ է, դրա հետևանքով նրա ադսորբցիայի ցերմությունը շատ մեծ է ծխագազերում գտնվող մնացած գազերի հետ համեմատած, շնորհիվ դիպոլի և իոնների ուժեղ փոխազդեցության, մասնավորապես որ Հայաստանի բնական ցեոլիտներում K⁺, Ca²⁺ իոնների պարունակությունը բարձր է: Նշենք, որ դեռևս 1979թ. Կելցեվեր Ալավերդում փորձարկել է 20000 մմ³/ժամ հզորությամբ ցեոլիտային տեղակայանք ծծմբային գազը կլանելու համար:

ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԱՊՍՈՐԲՈՒՄԸ ԵՎ ԴԻՖԻԶԻՅԻԱՆ ՆՈՅԵՄԲԵՐՅԱՆԻ ԿԼԻՆՈՊՏԻԼՈՒԼԻՏԻ ՎՐԱ

Ֆ. Գրիգորյան, Ա. Կարապետյան, Ե. Մելքունյան, Ա. Մելիքյան, Գ. Նիկողոսյան

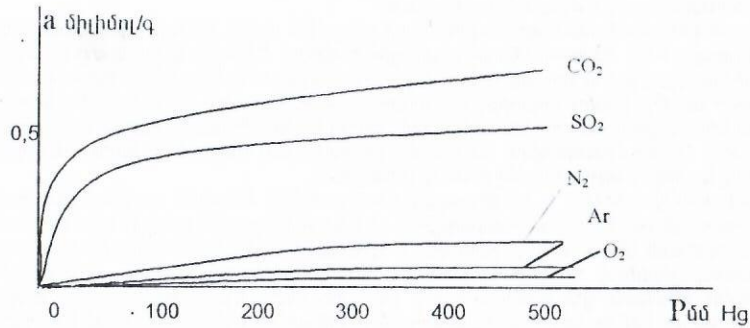
Ներկայումս գազային խառնուրդների կլանման մեթոդներից ադսորբման մեթոդը առանձնահատուկ նշանակություն է ստանում, քանի որ միայն ադսորբենտներն են ապահովում խառնուրդների լրիվ կլանումը, ընդ որում՝ միանգամից մի քանի բաղադրամասեր: Գոյություն ունեցող ադսորբենտների համակարգը հնարավորություն է տալիս լուծելու գազամաքրման խնդիրների մոտ 75% -ը: Չափազանց ադսորբենտներից ամենամեծ ընտրողականությունը չի ազդեցած և բեռնային միացությունների նկատմամբ ունեն ցեոլիտները: Վերջին տարիներս, սինթետիկ ցեոլիտների հետ միասին սկսել են կիրառել բնական ցեոլիտները, հատկապես կլինոպտիլոլիտը, որը քիչ դեֆիցիտ է և շատ ավելի էժան:

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրվել է Նոյեմբերյանի բնական և թթվով մշակված կլինոպտիլոլիտի վրա ծծմբային գազի ադսորբումը: Ծծմբային գազի ադսորբման իզոթերմը չափվել է ծավալային եղանակով 15-35°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Փորձից առաջ նմուշը ենթարկվել է վակուումաջերմային մշակման 450°C: Ծծմբային գազի ադսորբցիան բավարար ճշտությամբ նկարագրվում է Դուբինին-Ռուզովչևիչի միկրոխոռոչների ծավալային լցման տեսությամբ: Ադսորբցման իզոթերմի մաթեմատիկական մշակումից որոշել ենք միկրոխոռոչների առավելագույն ծավալը (W₀) և ադսորբման բնորոշ էներգիան: Այսպիսով Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտը կարելի է հաջողությամբ կիրառել արտանետվող գազերի խոր մաքրման նպատակով: Ցեոլիտի կատիոն բնույթը կարևոր դեր է խաղում SO₂-ի ընտրողական ադսորբման պրոցեսում: Օրինակ Na⁺, Ca²⁺, կամ Mg²⁺-ով փոխարինելիս ադսորբման տարողությունը մեծանում է, մեծանում են նաև պատուհանի չափերը, հեշտանում է SO₂-ի թափանցումը:

Ուսումնասիրվել է նաև SO₂-ի դիֆուզիան Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտում:

Ուսումնասիրվել է նաև ԽՎԾ-ով մշակված կլինոպտիլոլիտի ադսորբման հատկությունները, ինչպես նաև դիֆուզիան SO₂-ի նկատմամբ: Նույն ցեոլիտի վրա ուսումնասիրվել է նաև CO₂, N₂, O₂, Ar գազերի ադսորբումը, քանի որ այդ ծխագազերը պարունակում են այդ գազերը:

Նկ-1-ում բերված է KOH-ով մշակված Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտի վրա SO₂, CO₂, N₂, O₂, Ar գազերի ադսորբման իզոթերմները:



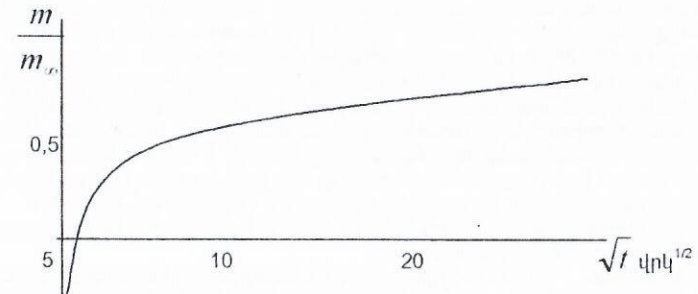
Նկ.1 KOH-ով մշակված Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտի վրա SO₂, CO₂, N₂, O₂, Ar գազերի ադսորբման իզոթերմերը (t = 28,5°C)

Փորձարարական տվյալներից հետևելով է, որ կլինոպտիլոլիտի վրա ցածր ջերմաստիճաններում ավելի լավ է ադսորբվում ածխածնի երկօքսիդը, բարձր ջերմաստիճաններում՝ ծծմբային գազը: Դա չափազանց կարևոր է, որովհետև ծխազագերը հեռանում են 100 - 120°C-ում:

Բացի այդ, SO₂-ի և CO₂-ի ադսորբցիան շատ անգամ մեծ է N₂, O₂, Ar գազերի ադսորբցիայից:

Նկ. 2-ում բերված է SO₂-ի ադսորբցիայի կինետիկան KOH-ով մշակված Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտի վրա: Այդ տվյալներից հաշվել ենք SO₂-ի էֆեկտիվ դիֆուզիայի գործակիցը,

$$\frac{D}{r_0^2} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ վրկ}^{-1}$$



Նկ.2 KOH-ով մշակված Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտի վրա SO₂-ի ադսորբման կինետիկան (t = 28,5°C)

Այսպիսով SO₂-ի մաքրման մեծ աստիճանը, կլանման մեծ արագությունը, աշխատող շերտի փոքրությունը հնարավորություն են տալիս առաջարկել այդ միկրոխոռոչ ադսորբենտը կիսաարտադրական և արտադրական պայմաններում կիրառելու համար, օրինակ Ալավերդում, Դալիանում և մաքուր երկաթե գործարանում:

ԾՃԱԲԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԱԴՍՈՐԲՈՒՄԸ ԵՎ ԴԻՖԴՈՒԶԻԱԼ ՇԻՐԱԿԻ ՍՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ
Ֆ.Գրիգորյան, Գ.Նարոյան, Ն.Սելջումյան, Լ.Ալիխանյան, Մ.Խոնդկարյան

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրվել է SO₂-ի ադսորբումը և ադսորբման կինետիկան: SO₂-ի ադսորբման իզոթերմը չափվել է ծավալազագային մեթոդով 15-35°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Փորձից առաջ նմուշը ենթարկվել է վակուումացիային մշակման 450°C:

SO₂-ի ադսորբման իզոթերմը նկարագրվում է Դուբինին-Ռուզուչկևիչի միկրոխոռոչների ծավալային լցման տեսության հավասարմամբ:

$$\lg ab = \lg W_0 - 0.434 \frac{B}{\beta} (T \lg \tau^2 \frac{P_{կր}}{P})^2 \quad (1)$$

- T ≥ T_{կր}
- a-ն ադսորբման մեծությունն է, [միլիմոլ/գ],
- b-ն Վան-Դեր-Վալսի հավասարման գործակիցը,
- W₀ - միկրոխոռոչների ադսորբման տարածության սահմանային ծավալը, [սմ³/գ],
- B - հաստատուն է,
- β - աֆինության գործակից է,
- T - բացարձակ ջերմաստիճանը,
- τ = $\frac{T}{T_{կր}}$, որտեղ T_{կր} -ը կրիտիկական ջերմաստիճանն է,
- P_{կր} - կրիտիկական ճնշումը,
- P - ճնշումը,

lg ab -ի կախումը (T lg τ² $\frac{P_{կր}}{P}$)²-ից ունի գծային բնույթ:

Այդ կախումից հաշվել ենք մորդենիտի միկրոխոռոչների սահմանային ադսորբման ծավալը և արդսորբման բնորոշ էներգիան:

Քանի որ ծխազագերում SO₂-ի հետ մեկտեղ արտանետվում է նաև CO₂, այդ պատճառով ուսումնասիրվել է նաև CO₂-ի ադսորբումը: Այսպիսով կարևոր է SO₂+CO₂ բինար համակարգի ադսորբումը: Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս ցեոլիտի հարաբերական ընտրողականությունը SO₂-ի նկատմամբ աճում է:

30°C-ի ցածր ջերմաստիճաններում CO₂-ը ավելի շատ է ադսորբվում, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճաններում հիմնականում ադսորբվում է SO₂-ը: Տեսականորեն դա բացատրվում է նրանով, որ SO₂-ը բևեռային մոլեկուլ է և նրա ադսորբումը ջերմությունը զգալիորեն մեծ է CO₂-ի ադսորբման ջերմությունից:

Ծավալային եղանակով չափվել է նաև մորդենիտում SO₂-ի դիֆուզիայի գործակիցը:

Փոքր ժամանակների համար դիֆուզիայի հավասարումը հաստատուն ծավալի պայմաններում ունի հետևյալ տեսքը.

$$\theta = \frac{a}{a_\infty} = \frac{P_{սկ}}{P_կ} \cdot \frac{6}{r_0} \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2)$$

- որտեղ a - ադսորբումը է t = t մոմենտին
- a_∞ - ադսորբումը է t = ∞ մոմենտին
- P_{սկ} - սկզբնական ճնշումը (t = 0)
- P_կ - վերջնական ճնշումը (t = ∞)
- r₀ - ցեոլիտի շառավիղը (սմ)
- D - դիֆուզիայի գործակիցը (սմ²/վրկ)
- t - ժամանակը (վրկ)

θ = $\frac{a}{a_\infty}$ -ի կախումը \sqrt{t} -ից փոքր t - երի համար ունի գծային բնույթ: Այդ կախումից

հաշվել ենք $\frac{D}{r_0^2}$ - դիֆուզիայի էֆեկտիվ գործակիցը ($\frac{D}{r_0^2} = 3,6 \cdot 10^{-5}$ վրկ⁻¹): $0 < \theta < 0,88$

պայմաններում դիֆուզիայի հավասարումը ունի հետևյալ տեսքը.

$$\frac{\theta}{\sqrt{t}} = \alpha - \beta\sqrt{t} \quad (3)$$

որտեղ α -ն հաստատուն է, իսկ $\frac{D}{r_0^2} = \frac{\beta}{3}$:

$\frac{\theta}{\sqrt{t}}$ -ի կախումը \sqrt{t} -ից, այդ միջակայքում ունի գծային տեսք: Այդ կախումից որոշել

ենք $\frac{D}{r_0^2}$:

Կարևոր է նշել, որ SO₂-ի ադսորբման մեծացման հետ դիֆուզիայի գործակիցը փոքրանում է:

Ինչպես հայտնի է, մորդենիտը ամենաջերմա և թթվակայուն ցեոլիտներից մեկն է: Մորդենիտը պարունակում է մեծ և փոքր խոռոչներ, որոնց գումարային ծավալը կազմում է ~0,16 սմ³/գ: Բնական մորդենիտը մանրածակոտկեն ադսորբենտ է: Բարեբախտաբար ծծմբային գազի կինետիկական տրամագիծը ավելի փոքր է մորդենիտի խոռոչների պատուհանի չափերից: Թթվով մշակելիս, կամ Na⁺ իոնը Ca²⁺ -ով փոխարինելիս ադսորբման տարողությունը մեծանում է: Այնուհայտ է, որ 2Na⁺ իոնը մեկ Ca²⁺ իոնով փոխարինելիս պատուհանի չափերը մեծանում են, և հեշտանում է ծծմբային գազի թափանցելիությունը: Իոնափոխանակությունը ազդում է SO₂-ի ինչպես կինետիկական, այնպես էլ հավասարակշռային պրոցեսի վրա, այդ պատճառով ցանկալի է SO₂-ի կլանելու համար օգտագործել կալցիում-կալիումական ցեոլիտային ձևը:

Այսպիսով Շիրակի բնական մորդենիտը կարելի է կիրառել ադսորբման եղանակով ծծմբային գազի կլանման նպատակով:

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВЫХ СОРБЕНТОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Փ. Գրիգորյան, Ա. Ամբարյումյան, Ա. Արոյան

В настоящее время наряду с синтетическими цеолитами, внимание исследователей привлечены к изучению природных осадочных цеолитов. К последним относятся высококремнистые цеолиты клинофтилолит и морденит.

Природный морденит, как правило не сорбирует молекулы веществ, критический диаметр которых превышает 3,9 Å и поэтому его относят к узкопористым цеолитам. Он содержит катионы Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺.

Хроматографические свойства природных цеолитов, за исключением клинофтилолита, почти не изучалось. Нами были исследованы разделительные свойства природного и обработанный кислотой морденита Ширака. В качестве адсорбентов выбраны H₂, N₂, O₂, Ar, CH₄, Xe, CO₂.

Такой выбор сделан по следующей причине.

1. Разделение N₂, O₂, Ar имеет важное прикладное значение для адсорбционного разделения воздуха и получения кислорода, азота и аргона.
2. Квадрупольные моменты этих газов сильно отличаются. Поэтому их теплоты адсорбции чувствительны с точки зрения изменения геометрической структуры и электрического поля цеолита.

Перед испытанием все цеолиты подверглись вакуумно-термической обработке при 450°C в течение 4 часов. Условия хроматографического эксперимента были следующими: хроматограф АХМ-8, длина колонка 2м, диаметр - 3мм, температура колонки от 40 до 250°C, детектор работе по принципу теплопроводности.

В отличие от Ноемберянского клинофтилолита, природный морденит разделяет все газы кроме ксенона критический диаметр которого ($\delta = 3,96 \text{ \AA}$) больше размеров окон (3,9 Å). Однако обработанный кислотой, то есть широкопористый морденит разделяет Хе. По исправленному времени удерживания (t_i) определена изостерическая теплота адсорбции изученных газов по следующей формуле

$$\lg t_i = -\frac{\Delta H}{4,75T} + \frac{\Delta S}{4,75} + \lg Va - \lg a_s \quad (1)$$

или

$$\lg t_i = -\frac{\Delta H}{4,75T} + B \quad B = \frac{\Delta S}{4,75} + \lg Va - \lg a_s$$

где ΔH - изостерическая теплота адсорбции, t_i - исправленная время удерживания, ΔS - энтропия адсорбции, Va - скорость газа носителя, T - абсолютная температура, a - объем адсорбента. Если Va = const, a_s = const, то lgt_i зависит от обратной температуры линейно. Из условия коэффициента прямой можно вычислить ΔH.

На таблице приведен физикохимические свойства и измеренные теплоты адсорбции изученных газов.

Адсорбат	Квадрупольный момент	Поляризуемость	Кинетический диаметр	ΔH	ΔH
				М	DM
	Å ³	Å ³	Å	ККал/мол	
H ₂	0	0,6	2,4	1,52	1,5
Ar	0	1,6	3,84	3,6	3,61
O ₂	0,1	1,2	2,8	5,38	3,65
N ₂	0,3	1,4	3,0	7,97	5,96
CH ₄	0	2,6	3,8	5,8	5,81
CO ₂	0,64	1,9	3,7	14,5	10,2
Xe	0	3,9	4,4	-	6,2

Общую энергию взаимодействия можно представить как сумму: 1. энергии обусловленной поляризационным взаимодействием, 2. энергии квадруольного взаимодействия.

Теплота адсорбции для газов имеющих квадруольного момента зависит от поляризуемости линейно. По этой кривой методом интерполяции определен вклад различных видов взаимодействия.

ՅՈՏՈՒԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԵՐՊԱՓՈՒՆԻՉՆԵՐՈՒՄ RedOx ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ՕՆԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ԱՋԵՑՄԱՆ ՄԻՏՈՒՄՈՎ ՈՐՈՇ ԶԱՎԵԼԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ

Գ. Դովետիյան, Ս. Մարտիրոսյան

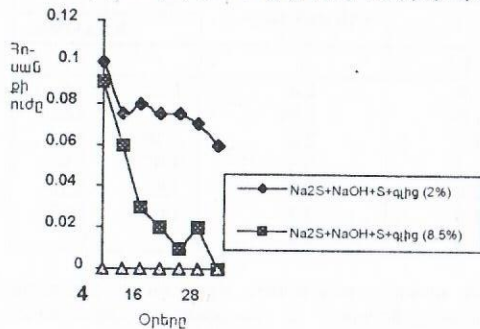
Արեգակնային էներգիայի էլեկտրաքիմիական կերպափոխիչները իրենց ինքնարժեքով զգալի գիշում են ընդհանուր տարածվածություն ձեռք բերած պինդ-ֆազային կերպափոխիչներին: Սակայն էլեկտրաքիմիական կերպափոխիչների կարծառև ծառայության

ժամկետը պայմանավորված է հիմնականում RedOx էլեկտրոլիտների ծերացումով, որ օգտագործվում են այդ տիպի հարմարանքներում:

- Ինչպես ցույց են տվել ուսումնասիրությունները, օքսիդա-վերականգնման էլեկտրոլիտի ծերացումը պայմանավորված է.
- Ընտրված էլեմյուլթերի՝ հատկապես նատրիումի սուլֆիդի մաքրության աստիճանից,
- էլեկտրոլիտի շահագործման տևականությամբ (այն էլեկտրոլիտները, որոնք ավելի տևական են փորձարկվել, դրանք առավել կայուն բնութագրեր են ցուցաբերում),
- Հավելանյութերի առկայությամբ:

Ինչ վերաբերում է վերջին կետին, ապա այդ ուղղությամբ տարված ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ պոլիսուլֆիդի օքսիդացումը օդի թթվածնի հետ շփման և ինքնաբերաբար քայքայման արդյունք է, որը, ենթադրվում է, որ պայմանավորված է RedOx էլեկտրոլիտի օքսիդացմամբ: Այս առումով ուսումնասիրվել են որոշ վերականգնիչների (գլյուկոզա, գլիցերին) հակածերացնող ազդեցությունը RedOx էլեկտրոլիտի կայունության վրա: Չնայած օքսիդացման հետևանքով էլեկտրոլիտի օպտիկական խտությունը նվազում է (այն գունաթափվում է), այն դեպքում, երբ մուծելիս գունազրկում ընդհանրապես չի նկատվում, սակայն, միևնույն է, օքսիդա-վերականգնման հոսանքը ժամանակի հետ կրկին աստիճանաբար նվազում է գլյուկոզայի կամ գլիցերինի ներկայությամբ: Բերվածից կարելի է ենթադրել, որ օքսիդա-վերականգնման համակարգի վերականգնված ձևը գունավոր է, իսկ օքսիդացվածը՝ անգույն: Իսկ հնարավոր բարձր օքսիդա-վերականգնման հոսանք ստացվում է այն ժամանակ, երբ օքսիդացված և վերականգնված ձևերը իրենց հավասարակշռային կոնցենտրացիաներով են հարաբերում և այդ հավասարակշռային կոնցենտրացիայից անհնար է բերում այդ էլեկտրոլիտի լիցք տեղափոխող հատկությունների նվազում: Հիմնական խնդիրը այստեղ համակարգի կայունության ապահովումն է՝ վերականգնիչների օպտիմալ նորմավորման օգնությամբ:

Եկարում բերված է գլիցերինի տարբեր պարունակությամբ օքսիդա/վերականգնման էլեկտրոլիտների հատկությունների փոփոխությունը կախված ժամանակից: Հետաքրքիրն այն է, որ գլիցերինի կոնցենտրացիայի պարունակության բարձրացման հետ ժամանակի ընթացքում հոսանքի ուժը ավելի շեշտակի է ընկնում, քան առանց գլիցերինի ներկայության:



Սա հավանաբար պայմանավորված է նրանով, որ գլիցերինը ժամանակի ընթացքում պոլիսուլֆիդի օքսիդացած ձևը վերափոխում է վերականգնված ձևի և այդ պրոցեսը այնքան ավելի խորն է, որքան բարձր է գլիցերինի կոնցենտրացիան: Զանի որ

Red/Ox հոսանքի անմաքարծր արժեքը հնարավոր է պոլիսուլֆիդի օքսիդացած և վերականգնված ձևերի հավասարակշռային արժեքների հարաբերության դեպքում, ուստի այստեղ գոյություն ունի գլիցերինի մի օպտիմալ կոնցենտրացիա, որը էլեկտրոլիտի տվյալ շահագործման պայմաններում ծերացման նկատմամբ առավել կայուն է: Ինչպես ցույց են տվել փորձերը, գլիցերինի օպտիմալ կոնցենտրացիան $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaOH}:\text{S}=1:1:1$ բաղադրության RedOx էլեկտրոլիտի համար կազմում է շուրջ 10 գ/լ, որի ժամանակ RedOx էլեկտրոլիտը պահպանում է իր հատկությունները գրեթե մեկ տարի, այն դեպքում, երբ առանց գլիցերինի 1 ամիսից էլ պակաս: Գլյուկոզայի մոտ այս հատկությունը ավելի թույլ է արտահայտված:

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАЛЬЦИЙ-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ОКИСЬЮ МАГНИЯ

Р.Оганян, Р.Аветян

Целесообразность применения в стеклоделии пород различного происхождения и химико-минералогического составов однозначно и многократно подтверждена рядом научных, экспериментальных работ. Горные породы помимо сырьевого ресурса являются носителями определенных структурных элементов, соответствующих их минеральному составу, что определено влияет на технологию и свойства стекла и изделий на его основе. Горные породы характеризуются многокомпонентностью, следовательно стекла, синтезированные из двух и более пород, имеют довольно сложный состав и можно рассматривать как взаимные растворы стеклоккомпонентов [1], находящихся в разных системах.

Для синтеза стекол нами были исследованы распространенные на территории Армении минеральные породы различного генетического происхождения, химического, фазового составов и свойств. Синтезированные стекла охватывают широкий спектр составов, которые находятся в системах $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}_3\text{-CaO}$; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$; $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-K}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ и т.д. Во всех стеклах основным кремнезем вносящим компонентом была стекловидная вулканическая порода перлит, содержащий до 98 масс % стеклофазы и включения плагиоклаза, полевых шпатов, кварца и других минералов.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования малощелочных стекол, синтезированных на основе пород, которые при различных сочетаниях и соотношениях стекла, лежащие в системах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$; $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$; $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$. Изучено влияние изменяющихся количеств ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} на структуру стекловых расплавов физико-химические и технологические свойства стекол.

Установлено модифицирующее влияние MgO на структуру стекла. При частичной замене CaO на MgO под влиянием контрполяризующего действия последней связь Si-O ослабляется и одновременно с более слабой связью Mg-O при равных температурах вязкость стекловидного расплава уменьшается, стекло становится "длинным", повышается энергия активации диффузии.

ИК-спектроскопически подтверждается диффракционные колебания связи Si-O-Si ($900 - 1000 \text{ см}^{-1}$), и валентные связи ($1100, 800 \text{ см}^{-1}$). По мере увеличения содержания MgO доля с тремя немостиковыми связями в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ увеличивается. Данная трактовка подтверждается изменениями электропроводности стекол.

Литература

1. Тыкачинский И.Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. М.: Стройиздат, 1977, 145 с.

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НОВОГО ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

К.Манташян, К.Костанян, В.Ариуни, Р.Оганян, Г.Манукян, А.Шахбазян, С.Арушанян

В ряде работ [1-5], относящихся к новой научной области гетерофазных ВЦР-процессов (традиционно развиваемой ГИУА совместно с ИХФ НАН РА), было

показано, что, имеющие в своей структурной основе диоксид кремния SiO_2 (кремнезем) высококремнеземистые, глиноземсодержащие, и алюмосиликатные природные сырьевые материалы подвергаются высокоэффективной переработке (модификации) методом воздействия целными газофазными реакциями (т.н. ВЦР-способ). Основой научной концепции ВЦР-метода [6-9] является оригинальная идея использо-вания для целевого и глубокого химического превращения раз-личного класса важнейших твердофазных неорганических соединений и веществ - сверхактивной газовой среды, содержащей достаточные концентрации атомов и свободных радикалов (частиц с наибольшей химической активностью), непрерывно генерирующихся как в газовой фазе, так и в ходе сопряженного гомогенно-гетерогенного ВЦР-процесса. Следует отметить, что теоретический анализ кинетических особенностей нового при-нципа осуществления гетерофазных хими-ческих процессов, сделанный впервые в научных трудах [10-12], позволил опреде-ленным образом установить и обобщить фундаментально-теорети-ческие основы, а также некоторые важнейшие количественно-качественные закономерности и характеристики радикально-цеп-ных ВЦР-процессов, которые, в частности являют-ся базовыми и для ВЦР-превращения высококремнеземистых материалов (например, кварцитов).

Актуальность проблемы использования природных залежей кварцитов и пер-литов Армении в качестве сырья для получения разноплановых высококачествен-ных стекол и динаса, во многом обусловлено объективной необходимостью их пе-реработки (очистки) - с целью удаления нежелательных примесных соеди-нений некоторых металлов (особенно железа, а в ряде случаев алюминия и т.п.), а также модификации (изменения комплекса физико-химических свойств). Известно, что содержащиеся в армянских кварцитах примеси оксидов железа (Fe_2O_3) делают непригодным его для получения прозрачного стекла (придают жел-товато-зеленую окраску) и отрицательно влияют на ряд важней-ших показателей (например, усиливают нежелательное поглоще-ние отдельных компонент-спектров света, определенной длины волны и др.). В то же время, использование цементных и кристаллических кварцитов (с содержанием SiO_2 не менее 95%) в качестве основного сырьевого материала с целью производства например динаса с соответствующими характеристиками, также затруднено из-за содержания в них Al_2O_3 и Fe_2O_3 свыше 1% масс.. Для получения высокосортного динаса, желаемое соотношение в исходном кварците Fe_2O_3 должно составлять: от 0.5 до 1%, а Al_2O_3 - от 0.7 до 1%. В то же время ионы Fe^{3+} одновременно иг-рают роль минерализатора и оказывают (именно в указанном пределе содержания примесной формы железа) положительное влияние на смачивающую способность силикатного расплава в процессе выработки динаса, а также способствуют повышению скорости перерождения SiO_2 при полиморфном переходе: кварц \rightarrow тридимит. Что касается окиси алюминия, то его наличие в исходном сырье выше указанного предела резко отрицательно влияет на огнеупорные и огнестойкие качества динаса. Дело в том, что в богатой части диаграммы состояния системы SiO_2 - Al_2O_3 линия ликвидуса расположена очень близко к температур-ной оси SiO_2 и в эвтектической точке содержание Al_2O_3 состав-ляет 5.5%, а температура эвтектики равна 1585°C . Таким образом, привнесение 5.5% (масс.) окиси алюминия в кремнезем снижает его огнеупорность с 1713°C (температура плавления) до 1585°C , т.е. каждый 1% Al_2O_3 снижает огнеупорность SiO_2 на $\sim 23^\circ\text{C}$, что является отрицательным фактором для целевого использования динаса, с точки зрения огнестойкости. К примеру, если удастся повысить огнеупорные свойства, то увеличение стойкости на каждые 10°C приводит к

повышению производительности соот-ветствующих печей \sim на 10%. Отметим так-же, что для получения динаса хорошего качества важен весь комплекс физико-химических свойств: химический состав, микроструктура, грануло-метрические показатели, пористость, излом, механическая прочность, огнеупорность, отноше-ние к обжигу (зависимость измене-ния истинной плотности и пористости от тем-пературы) и др.. Как видим, и для получения стекла и для получения динаса необхо-ди-ма приоритетная переработка и модификация кварцитов, с извлечением Fe_2O_3 , Al_2O_3 и изменением (улучшением) ряда физико-химических свойств. Однако эффективное решение этой проблемы требует применения новых научных подходов. Существующие традиционные методы переработки, основан-ные на воздействии сильными неорганическими кислотами, а также другие клас-сические способы очистки приводят к целому ряду многочислен-ных технологи-ческих и экологических трудностей и, самое главное, не всегда обеспечивают же-лаемый практический результат. Однако, применение принципиально нового гетерофазного хими-ческого ВЦР-метода [6-9] с целью модификации кварцитов, дает ощутимые результаты и создает научно-практическую основу для разработки "высоких" технологий переработки этих природных материалов. В работах [3-5], используя метод воздействия цел-ными газофазными реакциями хлорирования различных углево-дородов (ВЦР-процессы), показано, что армянские и российские кварциты, а также арагацкие перлиты в одну стадию и селектив-но-направленно подвергаются интенсивной модификации, акти-вации и обогащению, с глубоким и достаточным извлечением не-нужных примесей, существенным изменением кристаллической структуры и поверхности структурных микрочастиц. В модифи-цированных ВЦР-способом кварцитах в основном обнаруживают-ся: SiO_2 в нескольких полиморфных модификациях (α -кварц, β -кварц, γ -кristобалит и тридимит в моноклинной сингонии), а в следах - Fe_2O_3 в γ -модификации (оксимагнетит), $\text{FeO}(\text{OH})$ в β -мо-дификации, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидраргин), $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит), CaCO_3 (кальцит), $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{OH})[\text{PO}_4]$ (вольфрейт), метасиликат магния $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (клиноэвстатит), $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (антиторгит).

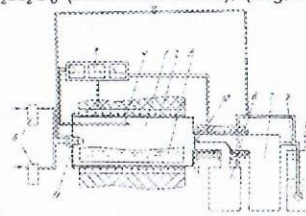


Рис.1.

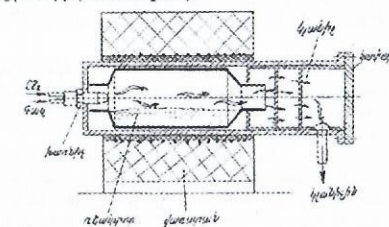


Рис.2.

Рис.1. Принципиальная схема крупноформенной лабораторной установки N1: 1 реактор, 2-электродная печь, 3-терморегулятор, 4-термочапа, 5-лодка с навеской образца, 6,7-ловушки-отстойники, 8 реометры, 9-баратажная ловушка, 10 заслонка, 11-смеситель, 12-байпасная линия
Рис.2. Принципиальная схема реакционного узла крупноформенной лабораторной установки N2.

Проведены специальные исследования с целью экспериментального моделирования процесса ВЦР-модификации кварцитов в больших масштабах. Для этого были сконструированы и построены различные виды крупноформенные лабораторные установки (рис.1 и 2) в металлургическом исполнении, с использованием соответствующих материалов. Процесс апробировался как с загрузкой кварцита до 3 кг, так и с загрузкой до 5 кг. Результаты испытаний практически совпадают с данными, полученными на малых кинетических установках. Из переработанных в

различных ВЦР-режимах кварцитов и перлитов изготовлены опытные образцы высококачественного стекла. Стекло варилось в лабораторной силитовой печи при температуре 1400°C в корундовых тиглях емкостью 140 мл. После варки тигель со стеклом отжигался в муфельной печи. В случае перлита шихта составлялась из перлита, технической соды (Na_2CO_3) и химически чистого карбоната кальция (CaCO_3). Полученное стекло имело следующий химический расчетный состав (% масс.): SiO_2 – 61,8, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 16,0, Al_2O_3 – 11,0, CaO – 11,0, MgO – 0,2. Из модифицированного кварцита сварен хрусталь. Шихта включала также свинцовый сурик (Pb_3O_4), химически чистый карбонат калия и натрия (K_2CO_3 , Na_2CO_3), борную кислоту (H_3BO_3) и окись цинка (ZnO). Был выбран вид хрусталя с 24 %-ым содержанием PbO . Полученный хрусталь имел следующий расчетный состав: SiO_2 – 58%, PbO – 24%, K_2O – 15%, Na_2O – 1%, B_2O_3 – 1%, ZnO – 1%. В обоих случаях процесс варки протекал нормально, а полученные стекла не имели цветовых оттенков, характерных для стекол, где содержание суммарных окислов железа выше 0,05%. Качество стекол определялось визуально-оптическим методом. Полученные результаты говорят о том, что переработанные ВЦР-способом кварциты в перспективе однозначно можно рассматривать как высококоэффициентное сырье для всех возможных видов стекол, включая оптическое, кварцевое, оконное, тарное, техническое и т.д. В настоящее время также начаты работы по получению динаса из модифицированных методом ВЦР кварцитов.

Литература

1. А.А.Манташян, В.А.Мартirosян, Г.Ц.Вардерсян, А.В.Запросян. //Патент N1275000 (1994), РФ, Бюллетень Изобретений, 1986, N45.
2. А.А.Манташян, В.А.Мартirosян, С.Д.Арсентьев, А.В.Запросян. //Патент N 1758003 (1993), РФ, Бюллетень Изобретений, 1992, N32.
3. А.А.Манташян, К.А.Манташян, С.Д.Арсентьев, Г.А.Манукян, А.Г.Сукиасян, К.Ю.Междумян. //Патент N326 A2 (1997), РА, Ардшоеракан Сепаканутюн (Арм.), 1997, N1.
4. К.А.Манташян, С.Д.Арсентьев, Г.А.Манукян, А.А.Манташян. //Химическая Наука Армении на Пороге XXI Века, Химическая конференция, Сборник Тезисов, Ереван, РА, 2000, с.177.
5. А.А.Манташян, К.А.Манташян, С.Д.Арсентьев, Г.А. Манукян. //ДНАН Армении, 2000, (в печати)
6. А.А. Манташян. //Хим. ж. Армении, 1996, т.49, N4, с.5-16.
7. А.А. Манташян. //Кинетика и катализ, 1997, т.38, N5, с.671-677.
8. А.А. Mantashyan. //Proceedings of 4th International Conference of Chemical Kinetics, Gaithersburg, Maryland USA, 1997, p.129.
9. А.А.Манташян. //Химическая Наука Армении на Пороге XXI Века, Химическая конференция, Сборник Тезисов, Ереван, РА, 2000, с.28.
10. А.А. Манташян //Химическая Физика, 2000 (в печати).
11. A.A. Mantashyan. // The Twenty-Eighth International Symposium on Combustion, Edinburgh (Scotland), UK, 2000 (in press).
12. A.A. Mantashyan. // 12. th Symposium on Combustion, Moscow, Russia, 2000 (in press).

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ МНОГОЦЕЛЕВОГО РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

К.Манташян, А.Запросян

Данная работа является составной частью многоплановых исследований в области радикально-цепных гетерофазных ВЦР-процессов химического превращения твердофазных неорганических соединений, интенсивно и целенаправленно проводимых в настоящее время Научно-Учебной Базой ГИУА химического профи-

ля при Институте Химической Физики НАН РА. Она относится к циклу научных трудов [1-7], посвященных изучению гомогенно-гетерогенного превращения (модификации) диоксида титана TiO_2 под воздействием цепных газофазных реакций и возможности получения высокоселективных катализаторов окислительных процессов. Научные изыскания в данном направлении осуществлялись в т.ч. при финансовой поддержке европейской научной программы в рамках фонда INTAS (проект N94-0771, ГИУА).

Показано, что в режиме воздействия цепных газофазных реакций (метод ВЦР) окисления и хлорирования углеводородов (RH) и водорода, порошкообразный TiO_2 различной кристаллической структуры (сишигоний) и чистоты подвергается эффективной модификации и активации. Гетерофазный процесс сопряженного химического радикально-цепного превращения исследовался в широком интервале изменения параметров, определяющих его протекание: при варьировании температуры от 350 до 1200°C, при различных соотношениях исходных газовых реагентов ($\text{RH}:\text{O}_2 = (1\div 8):1$; $\text{H}_2:\text{O}_2 = (8\div 16):1$; $\text{Cl}_2:\text{RH} = (8\div 12):1$), разных временах контакта τ_k (скорости потока реакционной газовой смеси), временах экспозиции $t = 15\div 120$ мин и с массой исходного диоксида от 2 до 20 г. ВЦР-модификация TiO_2 происходила в струевых условиях осуществления цепных реакций. Исходные и переработанные ВЦР-методом твердофазные образцы после эксперимента подвергались рентгенофазовому и ЭПР-анализам, согласно соответствующим методикам.

Установлено, что в случае воздействия на "технический" диоксид титана с примесью железа цепной реакцией хлорирования пропан-бутана наблюдается интенсивное модифицирование и превращение, а образец одновременно полностью очищается от примесей, сублимирующих и удаляемых в газовом потоке в виде треххлористого железа FeCl_3 (ценного продукта). В случае ВЦР-модификации мелкодисперсного TiO_2 марки "ОСЧ" (смесь анатаза и рутила) под воздействием газовой смеси углеводородов и кислорода, обнаруживается существенное уменьшение содержания кислорода в модифицированном образце против стехиометрического, с образованием TiO_{2-x} , а также ощутимое изменение кристаллической структуры. С повышением температуры ВЦР-процесса возрастает степень восстановления образца и соответственно – содержания нестехиометрических оксидов (в сторону восстановленных форм). В твердофазных продуктах ВЦР-превращения в основном обнаруживаются: TiO_2 (рутил, анатаз, брукит), TiO , Ti_2O , Ti_3O_5 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} , Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} , $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$. В некоторых редких случаях и в малом количестве в ходе сложного до своего механизму гетерофазного ВЦР-процесса образуется также углерод C (графитной, а в одном случае и алмазной кристаллической модификации). Начиная с температур 700÷800°C появляется новая аморфная фаза (в т.ч. предположительно, по некоторым данным в следах и сам аморфный титан), а также не полностью сформировавшиеся и рентгеноаморфные кристаллические структуры. Модифицированные образцы проявляют парамагнитность, а с изменением параметров ВЦР-обработки наблюдается выраженное изменение спектров ЭПР. Проводились сравнительные эксперименты по установлению степени превращения TiO_2 и под ВЦР-воздействием и под воздействием только одного газофазного компонента в молекулярном состоянии (соответственно – только хлором, водородом, углеводородом). Установлено несомненное преимущество ВЦР-превращения перед традиционными гетерофазными способами. Проведены расчеты с использованием специальных компьютерных программ, которыми подтверждено, что термодинамически ВЦР-модификация также наиболее выгодна.

Многочисленные экспериментальные результаты как постоянной работы, так и полученные ранее – показывают, что диоксид титана после ВЦР-обработки приобретает особые физико-химические свойства (активируется). Это обстоятельство было использовано при апробации модифицированного TiO_2 в качестве катализатора на примере низкотемпературного окисления изобутана, при $T = 380^\circ C$ [2-7]. Изучение каталитической активности исходных и модифицированных ВЦР-способом образцов в реакции окисления $(CH_3)_2CHCH_3$ показало значительное преимущество ВЦР-обработки. В присутствии модифицированного TiO_2 каталитический процесс протекает с понижением выхода нецелевых продуктов реакции: CO (в 5 раз), CO_2 (в 2.5 раза) и побочных углеводородов (в ~10 раз), что приводит к повышению селективности по целевым продуктам (различные альдегиды и спирты). На сегодняшний день проводятся работы по тестированию каталитической активности превращенных в различных ВЦР-режимах образцов уже в реакции окисления природного газа – метана.

Таким образом, подтвержден и развит предложенный принципиально новый химический способ [3,6] синтеза селективных катализаторов методом ВЦР. Открываются новые перспективы для разработки технологий получения высокоэффективных катализаторов промышленно-важных процессов окисления углеводородов, а также специальных материалов и соединений нано-размерной степени измельчения с особыми свойствами.

Литература

1. А.А.Манташян, Г.Ц.Вардерсян, И.А.Давтян. //Арм. хим. ж., 1989, т.42, №5, с.332.
2. А.А.Mantashyan, S.D.Arsentiev, K.A. Mantashyan, A.V.Zaprosyan, K.Yu. Mezhlumyan. //International Symposium on Catalysts, Novosibirsk, Russia, 1997. Book of Abstracts.
3. А.А.Mantashyan, K.A. Mantashyan, S.D.Arsentiev. //International Workshop of High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering, MSU-HTSC V. NATO Advanced Research Workshop, Book of Abstracts, Moscow, Russia, 1998, p. S-3
4. К.Манташян, А.Шахбазян, А.Торосян. //Годичная научная конференция ГИУА, Сборник Материалов, Ереван, РА, 1999, с.55.
5. К.А.Манташян, А.В.Запросян, С.Д.Арсентьев, А.А.Манташян. //Химическая Наука Армении на Пороге XXI Века, Химическая конференция, Сборник Тезисов, Ереван, РА, 2000, с.176.
6. К.А.Манташян, А.А.Манташян, С.Д.Арсентьев, А.В.Запросян. //Хим. ж. Армении, 2000 (в печати).
7. К.А.Манташян, А.В.Запросян, А.А.Манташян. //Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ (международный семинар), МНТЦ – Армения – 2000 (в печати).

БОРАТНЫЕ И АЛЮМОБОРАТНЫЕ СТЕКЛА ПОГЛОЩАЮЩИЕ МЕДЛЕННЫЕ НЕЙТРОНЫ, С КАТИОННО АНИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ИНФОРМАЦИИ И ДЛЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Г. Мхитарян., Н. Князян., К. Костанян.

Структурные особенности фторсодержащих алюмо-боратных стекол микро-неоднородная структура, структурное неэквивалентное положение ионов фтора и модификаторов, координационные возможности атомов бора и алюминия ($B^{III}, B^{IV}, Al^{IV}, Al^{VI}$) предопределяют уникальные свойства этих стекол.

Трудность синтеза и изучения фторсодержащих алюмоборатных стекол, главным образом связаны с высокой агрессивностью стеклообразующих расплавов по отношению варочному сосуду, а также повышенной летучестью компонен-

тов расплава, что затрудняет получение однородного стекла с заданным составом. Многолетние работы позволили нам разработать технологию варки этих стекол. Присутствие условного стеклообразователя Al_2O_3 одновременно с фторидами приводит к тому, что при частичном замещении кислорода фтором образуются в структуре стекла оксифторидные группировки алюминия $Al(O,F)_4$ и $Al(O,F)_6$, которые удерживают значительную часть ионов фтора.

Под воздействием излучений изменение свойств стекол определяется степенью радиационного повреждения и комбинацией радиационных эффектов энергии вида излучения так и от состава и структуры стекол. Тепловые нейтроны хорошо поглощаются ядрами изотопов элементов обладающих высокими значениями поперечного сечения захвата. Изотоп ^{10}B отличается особо высоким коэффициентом поглощения нейтронов (3840 барн). Естественный элемент бор содержит 18,4% изотопа ^{10}B и поэтому среди стеклообразующих оксидов аномально высоким значением этой величины обладает B_2O_3 . Учитывая, что стекло является многокомпонентной системой, а частичная замена O^{2-} на F^- обладающего низкой поляризационной способностью, позволяет расширить энергетический интервал поглощаемых нейтронов и разработать новые составы стекол и стеклокристаллических материалов содержащих B_2O_3, CdO, R_2O_3 , и фториды щелочных и щелочно-земельных катионов.

На основе системы $CdV_2O_4-MeF_2-MeF-Me_2O_3$ синтезированы стекла и стеклокристаллические материалы с высоким коэффициентом поглощения тепловых нейтронов ($\mu = 41 \text{ см}^{-1}$). Составы содержащие более 30 мас.% B_2O_3 не растрескиваются при дозе облучения $5 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^2$ и не наблюдается выделение газов.

Высокую ионную проводимость обнаруживают не только кристаллы, обладающие структурным разупорядочением, но и стекла содержащие “электроактивные” ионы. Ионный транспорт в стеклообразных материалах можно активизировать или увеличением концентрации электроносителей, что приводит к образованию структурных мотивов, где не выполняется локальная электронейтральность, или частичной деполимеризацией пространственной структуры стекла увеличивая подвижность ионов. Из-за сильного кулоновского взаимодействия двухзарядных катионов с отрицательным зарядом борокислородной сетки их подвижность оказывается на несколько порядков ниже подвижности однозарядных катионов. Например, кальциево и магниевое алюмоборатные бесцелочные стекла отличаются необычно высоким электросопротивлением ($\rho_{300K} 10^{8.5} \cdot 10^9 \text{ ом}\cdot\text{см}$). Введение фторида щелочного металла приводит к уменьшению количества борокислородных групп с четверной координацией бора, а ионы фтора локализуются в координационном окружении модификатора, где энергия закрепления намного меньше, что сопровождается резким увеличением электропроводности сетки. При содержании суммы фторидов более 35 моль% (LiF, NaF) анионный характер проводимости становится соизмерим с катионным. Наличие катионно-анионной проводимости в щелочборатных фторсодержащих стеклах, а также ликвидационная структура стекол обеспечивают возможность создания открытых каналов для миграции подвижных ионов и на несколько порядков увеличить ионную проводимость стекол.

Синтезированы легколавкие стекла на основе систем $MeO-B_2O_3-Al_2O_3-MeF_2-Me'F$ (где $Me-Zn, Cd, Pb, Me'-Li, Na$) с высокой проводимостью ($\sigma_{150^\circ C} = (3.5-7,0) \cdot 10^6, \text{ См/см}$), и низкой кристаллизационной способностью перспективные для твердых электролитов.

СТЕКЛА И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СПАИВАНИЯ И ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛОВ С ВЫСОКИМ ЗНАЧЕНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

Н. Князян

Стекло и стеклокристаллические материалы, являются основными неорганическими материалами, применяемыми в качестве электроизоляторов, жаростойких спаев и покрытий.

Создание стеклообразных материалов с высоким значением ТКЛР позволяет в конструкциях спаев и покрытий широко применять высоколегированные стали, медные и никелевые бронзы, алюминиевые сплавы.

Щелочесиликатные и алюмоборатные фторсодержащие системы представляют весьма перспективную основу для получения как стекол, так и стеклокристаллических материалов благодаря регулированию структурных превращений в стеклах, приводящих к образованию гомогенной или ликвационной структуры. При направленной объемной кристаллизации последней получены материалы с мелкокристаллической структурой.

Выявлено влияние координационных переходов $AlO_4 \rightleftharpoons AlO_6$, $BO_3 \rightleftharpoons BO_4$, и модифицирующих катионов (Li, Zn, Cd, Mg, Ca) на значения ТКЛР материалов. Создание новых материалов для спаев и покрытий возможно без разработки технологии их спаивания, основанной на химическом взаимодействии, за счет окислительно-восстановительных реакций. При разработке новых составов учитывающая эти реакции, выявлены наиболее перспективные активаторы сцепления, способствующих улучшению прочности спаев.

Влияние фторидов на зависимости температурного коэффициента линейного расширения и температуры стеклования стекол во многом схожи. При введении фторидов из-за уменьшения степени связанности стеклообразного каркаса, происходит ослабление упругих сил решетки стекла с образованием более коротких групп $B_2O_3^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$, приводящий к увеличению негармоничности системы.

При этом чем больше ионный радиус катиона, тем сильнее деполимеризуется исходный каркас стекла и тем резче увеличивается ТКЛР и уменьшается температура стеклования. В случае введения в состав стекла Al_2O_3 , MgF_2 , наблюдается или неизменность или в ряде случаев уменьшение ТКЛР.

Следует отметить, что средний ТКЛР исследованных стекол изменяется в пределах $(47-125) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а температура начала деформации $(380-700)^\circ C$. Разработаны некристаллизующие стекла для получения вакуумоплотных спаев с металлами молибденовой группы, ТКЛР = $(60-90) \cdot 10^{-7}$. Стекла содержат значительные количества MgO , CaO и Al_2O_3 и обладают высокими диэлектрическими характеристиками $T_{K100} = 515-545^\circ C$ и превосходят промышленные стекла по своим эксплуатационным характеристикам. Выявлено, что для получения устойчивых стекол к кристаллизации соотношение групп $BO_3/(BO_3 + AlO_4)$ должно быть в пределах 1,5-2,8 при одновременном присутствии крупного и малого катионов-модификаторов для создания "нейтрализационного" эффекта.

Одним из путей получения высокотемпературных спаев и материалов с повышенными эксплуатационными параметрами и широким интервалом изменения ТКЛР является ситализация стекол. Наличие во фторсодержащих алюмоборатных стеклообразующих системах метастабильной ликвации предопределяет образование в микроструктуре стекла границу раздела фаз, что облегчает возникновение зародышей при термической обработке стекла и способствует образованию тонко-

дисперсной, равномерно распределенной кристаллической фазы. С увеличением содержания фторидов (Li, Mg, Ca) микронеоднородная структура ликвационного типа постепенно сменяется структурой, характеризующейся наличием микрокристаллических включений. В продуктах кристаллизации стекол содержащих более 35% Al_2O_3 помимо боратов образуются также алюмобораты щелочного и щелочно-земельного металлов. Разработаны стеклокристаллические материалы, ТКЛР которых изменяется в пределах $(15-135) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Их удастся использовать также в качестве покрытий по металлам из-за низкой вязкости и температуры кристаллизации по сравнению с силикатными стеклами.

ПРОИЗВОДСТВО ОБЕСЦВЕЧЕННОЙ СТЕКЛОТАРЫ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.Меликсетян, А.Меликсетян

Фирма "Саранист"/

Использование недефицитного местного сырья в стекольной промышленности всегда было актуальной задачей. Это особо остро ощущается за последнее десятилетие, в связи со сложившейся вокруг Республики Армения геополитической обстановкой.

Объектом наших изысканий и внедрений выбраны кварциты Ехегадзорского и известняки Иджеванского регионов.

Кварциты армянских месторождений, как сырьевой материал для стекловарения, находились в сфере изучения многих исследователей (М.Т. Манвелян, К.А. Костанян и др.).

Однако, разработки не доводились до широкого промышленного внедрения на стеклозаводах. Одним из препятствий к промышленному внедрению видимо была неэкономичность - дороговизна процесса размола и обогащения, по сравнению с ценой доставки традиционного сырья из союзных республик.

В настоящее время ситуация резко изменилась: расходы на доставку и предварительную обработку местного сырья гораздо дешевле цен на доставку из тех же стран СНГ.

Другими, более важными сдерживающими факторами при использовании местных кварцитов являются наличие примесей железа, титана и хрома, придающих стеклу нежелательные цветовые оттенки, а также их неоднородность.

Будучи регионально-метаморфизованной горной породой, кварциты представлены широким спектром разновидностей (см. табл. № 1).

Из известных месторождений объектом наших исследований и внедрения явились кварциты Ехегадзорского региона.

Таблица № 1.

Химические составы кварцитов в вес %

N	Месторождения Кварцитов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O K ₂ O	TiO ₂	Ппп/вл
1	Арагатские	75,2	2,13	0,19	8,11	4,8	0,18	-	9,23
2	Ехегадзорские № 1	98,0	1,02	0,62	0,18	0,1	-	0,1	0,30
3	Ехегадзорские № 2	98,2	0,83	0,36	0,20	0,1	-	0,1	0,40
4	Шокшинское Карел.-Фин. ССР	97,5	0,67	0,72	0,30	-	0,37	-	0,40
5	Иран № 1061	99,8	0,01	0,03	0,02	0,011	0,01	0,06	-

Для решения этих вопросов нами, в промышленных масштабах (на базе фирмы «Саранист» по производству стеклотары) была осуществлена, внедрена и ныне действует следующая дробильно-обогащительная технология предварительной обработки местных кварцитов.

Порода подается на шековую дробилку для грубого дробления и сушится во вращающейся барабанной газовой печи. Высушенная масса подвергается мелкодисперсному помолу на шаровой мельнице и просеивается через сито. Полученный проход подвергается двукратной мойке и магнитной сепарации на ротационной моечной машине. Обогащенная масса сушится в барабанной сушилке.

В таблицах № 2 и № 3 представлены зерновой и химические составы кварцитов до и после обогащения.

Зерновой состав кварцитов в вес %

Таблица № 2.

Образец Кварцитов	Номера сит					
	1	05	025	0175	0150	0100
до обогащения	3,40	36,40	51,85	7,87	0,28	0,20
после обогащ	3,44	36,55	52,07	7,91	0,03	-

Химические составы кварцитов до и после обогащения

Таблица № 3.

Кварциты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Ппп/вл
до обработки	98,3	0,83	0,36	0,2	0,1	Нет	0,1	Нет	0,4
после обработки	99,2	0,25	0,05	0,2	0,08	Нет	0,06	Нет	0,1

Как видно из таблицы № 2, согласно классификации Китайгородского, очищенный нами кварцит соответствует среднему классу песков.

В результате обогащения получились однородные пески с содержанием окиси железа 0,05 % и окиси кремния 99,25, что и позволило применить обогащенные кварциты для варки обесцвеченных стекол.

Для восполнения потребности в щелочноземельных окислах, при производстве обесцвеченных бутылок, из местных пород предпочтение было дано известнякам Иджеванского месторождения, отличающимся сравнительно низким содержанием окиси железа и высоким содержанием окиси кальция (см. табл. № 4).

Предварительная обработка породы известняка производится согласно действующей технологической схеме.

По заданному составу стекла в вес %: SiO₂=73,00; Al₂O₃=2,50; Fe₂O₃=0,05; CaO=9,87; MgO=0,11; Na₂O=13,20; K₂O=0,40; на основе обогащенного Ехегнадзорского кварцита и Иджеванского известняка была приготовлена шихта, включающая в себе 30 % стеклобоя.

Таблица № 4

Месторожд	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O K ₂ O	Ппп/вл
Иджеванское	1,30	0,09	0,01	55,0	0,20	нет	43,23
Арагатское	3,68	0,15	0,36	53,0	1,00	нет	41,67

Варка шихты проводилась в 55-тонной стекловаренной ванной печи прямого нагрева, производительностью 18-20 т/сутки, при температуре варки 1480 °С.

Формование стекломассы и отжиг готовых изделий проходил без отклонений от требований технологических режимов.

Были выработаны бутылки разных весов, размеров и форм, которые по физико-химическим и механическим показателям соответствовали техническим требованиям ГОСТ 13906-93.

Таким образом, в результате проведенных исследований, впервые в производственных масштабах осуществлена выработка обесцвеченных стеклянных изделий на основе Ехегнадзорских кварцитов и Иджеванских известняков.

В результате внедрения фирма «Саранист» перешла на производство и реализацию обесцвеченных бутылок на базе местных сырьевых материалов.

ՇԻՐԱԿԻ ՄՈՐՈՂԵՆԻՏԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԴԵՖԻԴՐԱՏՍՑԻԱՆ

Ֆ. Գրիգորյան, Դ. Չարոյան, Ա. Համբարձումյան

Ցեղիտները, որպես աղսորենտներ կիրառվում են ջերմային դեհիդրատացիայից հետո: Սա աղսորդի տեխնոլոգիայի ամենալեզվազատար փուլն է և հաճախ աղսորենտի ընտրությունը որոշվում է ռեգեներացիայի ենթադասիաներով (1,2):

Կատարված է Շիրակի բնական և թթվով մշակված մորդենիտի դեհիդրատացիայի կան տվյալների հետազոտումը (3): 0,75գ զանգվածով նմուշը տաքացրել ենք 10 աստ/րոպ արագությամբ 20 - 900° С և ստացել դեհիդրատացման կորերը: Միավալենտ կատիոնների կոնցենտրացիան (N₁), բյուրեղների կատիոնային խտությունը [նոլ/լ] և կմախքի թթվածինների կոնցենտրացիան (N₀) հաշվել ենք հետևյալ բանաձևով [4].

$$N_1 = \frac{83,3d_1}{(X+2)(2,5-d_1)} \quad (1)$$

$$N_0 = N_1(X+2)$$

որտեղ՝ d₁-ն ցեղիտի կմախքի խտությունն է առանց ջրի և կատիոնների [5],

$$X = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$$

սիլիցիումի և ալյումինի մոլային հարաբերությունն է, 2,5 -ը ցեղիտի իրական խտությունը, առանց ջրի և կատիոնների [կգ/դմ³]:

Տվյալները մշակելու համար օգտագործվել են հետևյալ բանաձևերը [4]

$$\Delta m = \Delta m_0 [1 - \exp(-\frac{\Delta T}{C})]^P \quad (2)$$

որտեղ՝

Δm₀ -ն նմուշի զանգվածի նվազումն է, երբ նրա ջերմաստիճանը բարձրացվում է մինչև 900°С,

Δm -ն նմուշի զանգվածի նվազումը միջանկյալ ջերմաստիճանի դեպքում,

ΔT -ն ցեղիտի ջերմաստիճանի փոփոխությունն է տաքացնելիս,

C -ն և P -ն հաստատուններ են և բնորոշում են ցեղիտի ջրի հիմնական մասի դետորգիան:

Հավասարումը ձևափոխելուց հետո կստանանք՝

$$\ln \ln \frac{\Delta m_0}{\Delta m_0 - \Delta m} = P \ln \Delta T - P$$

Այսպիսով $\ln \ln \frac{\Delta m_0}{\Delta m}$ -ը կախված է $\lg \Delta T$ -ից գծայնորեն:

Այդ կախումից որոշել ենք P -ն և C -ն բնական և թթվով մշակված մորդենիտի համար:

Նշխատանք [4] -ում ցույց է տրված, որ N₁ < 22 մոլ դեպքում դիտվում է հետևյալ կախումը.

$$P = 3,2 - 6 \cdot 10^{-4} N_1 N_0/n \quad (4)$$

n-ը այսպես կոչված ռանգն է և մորդենիտի համար հավասար է 1-ի:

Քիմիական անալիզի տվյալներով X = SiO₂/Al₂O₃ մոլային հարաբերությունը 9.2 է: Սակայն դա մոլային հարաբերություն չէ ցեղիտի կարկաստում, քանի որ SiO₂ -ի մասը գտնվում է խտնորոգի ձևով, օրինակ կվարցի ձևով, որը չունի դեհիդրատացիոն հատկու-

թյուն: Այսինքն (1) հավասարումով N_0 -ն հնարավոր չէ որոշել, քանի որ հայտնի չէ իրական $X = SiO_2/Al_2O_3$ հարաբերությունը: X -ը որոշել ենք դեհիդրատացման տվյալներից (1) և (4) բանաձևերի միջոցով:

Աղյուսակ 1-ում բերված են Շիրակի մորդենիտի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների կախումը կմախքի բաղադրությունից և կառուցվածքից:

Աղյուսակ 1

Ցեոլիտ	Si/Al	d_{111} , կգ/դմ ³	N_0		a_{01} մոլ/կգ	P
			N_0	N_0		
ՇՄ	4,6	1,7	15,8	177	8,75	1,6
ՂՇՄ	8	1,7	9,8	177	9,0	2,1

Մորդենիտի ապաալունմիացումը ցելոլիտային ջրի հիմնական մասի դեսորբցիան տեղաշարժում է դեպի ցածր ջերմաստիճաններ: Դեհիդրատացիան կատարվում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Келчев Н. В. Основы адсорбционной техники М. Химия 1981, 591 ст.
2. Лукин В. Д., Андипович И. С. Регенерация адсорбентов А. Химия 1983, 216 ст.
3. Փ. Ա. Григорян и др., Термическая дегитрация Ноемберянского клиноптилолита. Информационные технологии и управление, 4, Химическая технология и Инженерная экология "Ноян Тапан", Ереван 1998, ст. 72
4. Бабонич Ф. М. и др. Особенности термической дегидратации цеолитов Укр. Хим. Журнал 1990, ст. 56 # 4
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М. Мир, 1976

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ЗЕМЛИ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ И ТЕЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНИ

Փ. Григорյան, Շ. Կոտյան, Վ. Արությունյան

11-летний цикл образования пятен на поверхности Солнца находит отражение в 11-летних периодах вспышек массовых эпидемических заболеваний людей, сердечно-сосудистых катастроф и психо-психических кризисов (1).

Однако, влияние солнечной активности на возникновение и течение периодической болезни мало изучено (4,5).

Одни авторы (2,4) считают периодическую болезнь генетической энзимопатией, а другие (5) генетической иммунопатией. Недавно было показано, что функциональная активность основных клеток иммунной системы лимфоцитов уменьшается на 30-50% во время повышения солнечной активности (6).

В патогенезе ПБ решающее место занимает подавление функции Т-системы иммунитета. Депрессия Т-системы лимфоцитов ведет к нарушению кооперации трехклеточной системы (Т-клетки, В-клетки, макрофаги) иммунитета и подавления главной функции иммунитета.

Установлено также, что патогенетический ген при ПБ передается по наследству по аутогенно-рецессивному типу и поэтому для клинического проявления этого гена, т.е. возникновения приступов, решающее значение имеет влияние факторов внешней среды, в частности активности Солнца.

В настоящей работе приводится математическое моделирование влияния солнечной активности на течение периодической болезни. Показано, что существует условия, при которых наша модель описывает колебательный характер течения болезни. Если амплитуда возмущения, в данном случае активность Солнца велика, то система колеблется с частотой вынуждающей силы, то есть с частотой изменения активности солнца. Если же возмущение мало, то отклик является двухчастотным.

Наблюдалось около 1000 больных и зарегистрированы приступы за 10 лет. Сравнение числа магнитоактивных дней и числа приступов в эти дни показывает, что есть четкая корреляция между ними, то есть система колеблется с периодом вынуждающей силы. Нет корреляции между числом умеренно активных дней и числом приступов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чижевский А.А. Земное эхо солнечных бурь. М.: Мысль 1973. 350с.
2. Bondy P.K., Cohn G.T., Gregory P.V. Etiocholanolone fever - Medicine, 1965, 44-249
3. Mamou H., Dray F., Chaband Legran S., Metabolisme anormale des Androgeene dans la maladie periodique. — Sem. Hop., Paris, 1960,35,1721.
4. Виноградова О.М., Периодическая болезнь. М.: Медицина, 1973.
5. Айвазян А.А., Периодическая болезнь. Клиническая медицина, Ереван, 1982
6. Карнаухов Н.А., Сергеевич Л.А. // Биофизика, 1999. Т.44, Вып.4. С. 762-763.