

ПОЛИМЕРНЫЕ ФЛОКУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ

А. Григорян, Г. Айвазян, К. Тагмазян

Одним из наиболее распространенных загрязнителей гидросферы является никель, что определяется его весьма широким применением в гальванических процессах и в производстве химических источников тока. Доказано, что ионы этого металла обладают канцерогенными свойствами.

Наиболее распространенный метод очистки сточных вод, содержащих ионы никеля (II), - реагентный. Этот метод предполагает осаждение никеля в виде нерастворимых соединений, главным образом, в виде гидрата окиси никеля (III).

Осаждение $Ni(OH)_2$ - наиболее медленная стадия процесса очистки сточных вод, длящаяся 6-12 часов. Низкая скорость процесса определяет громоздкость очистного оборудования (отстойников), их малоэффективность. С целью интенсификации процесса в сточные воды чаще всего вводят полимерные флокулянты. Однако, в литературе мало систематических исследований, посвященных интенсификации процессов седиментации гидроокисей тяжелых металлов полимерными флокулянтами.

В настоящей работе исследованы закономерности осаждения $Ni(OH)_2$ в присутствии водорастворимых полимеров. Показано, что флокулирующей эффективностью обладают как ионогенные, так и неионогенные флокулянты. Однако в целом ионогенные флокулянты значительно предпочтительнее неионогенных.

Действие анионоактивных высокомолекулярных флокулянтов определяется возможностью хемосорбции макромолекул на частицах гидроокиси никеля. Механизм же действия катионных флокулянтов состоит, видимо, главным образом в компенсации заряда двойного электрического слоя коллоидных частиц, являющегося главным стабилизирующим фактором коллоидной системы.

Исходя из этого, можно априори допустить, что воздействие смеси разнородных флокулянтов не будет аддитивным, ожидается синергичный эффект действия. Действительно, нашими экспериментами показано, что введение в систему анионоактивного и катионоактивного флокулянтов приводит к резкому увеличению скорости осаждения суспензии гидроокиси никеля.

Решающее значение имеет порядок введения в систему флокулянтов. Наибольшие эффекты достигаются, если вначале вводить катионоактивный флокулянт (сополимер диметилдиалламмония хлористого с акрилонитрилом), а затем анионоактивный (сополимер акрилата натрия с акрилонитрилом).

Эти результаты согласуются с предполагаемым механизмом флокуляции.

Предварительное смешение разнородных флокулянтов не дает положительного эффекта, что обусловлено взаимодействием полимеров с образованием нерастворимых продуктов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРООКИСЕЙ ЦИНКА И КАДМИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОГЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. Григорян, Г. Айвазян, К. Тагмазян

Основным источником загрязнения окружающей среды ионами цинка и кадмия являются гальванические производства. Проблема загрязнения цинком и кадмием еще долго сохранится, так как они уже есть в окружающей среде и продолжают поступать туда. То есть, тщательная очистка промышленных стоков от этих металлов остается актуальной. В техническом аспекте это предполагает разработку принципиально новых технологий очистки или усовершенствование существующих с целью интенсификации и более глубокого извлечения тяжелых металлов из сточных вод.

В работе исследованы закономерности осаждения гидроокисей цинка и кадмия в присутствии высокомолекулярных флокулянтов - ионогенных водорастворимых сополимеров акрилонитрила. В качестве анионоактивных флокулянтов использованы сополимеры с акрилатом натрия, катионоактивных - с хлористым диметилдиалламмонием.

Показана высокая эффективность этих сополимеров в процессах осаждения гидроокисей цинка и кадмия, причем в обоих случаях наиболее эффективны сополимеры с содержанием ионогенных звеньев 50 моль %.

Показано, что наибольшая флокулирующая эффективность достигается при последовательном введении сополимеров обоих типов, причем предпочтительно вначале вводить в систему катионоактивный флокулянт, затем анионоактивный.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПЫТАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЗАМАСЛЕННЫХ СТОКОВ НА ВСПУЧЕННОМ ПЕРЛИТЕ ВЗАМЕН ДРОБЛЕНОГО АНТРАЦИТА

Г. Варгересян, М. Варганян, М. Сиракян, К. Тагмазян

В настоящее время промышленная очистка сточных вод от нефтепродуктов на Армянской АЭС осуществляется многостадийно путем отстоя, флотации, грубой фильтрации на дробленном антраците, а на последней стадии - путем тонкой очистки остатков загрязнений, сорбции на слое вспученного перлита (ВП).

На стадии грубой очистки в течение многих десятилетий успешно используется привозной дробленый антрацит. Однако этот материал, получаемый в процессе обработки угля, в случае больших объемах очищаемой воды приводит к значительному удорожанию процесса очистки.

С этой целью нами изучены возможности применения вспученного перлита крупной фракции (5-15 мм) взамен антрацита на стадии грубой механической очистки замасленных-замазученных стоков АЭС от нефтепродуктов.

Установлено, что в фильтрах в процессе очистки постепенно накапливается смесь нефтепродуктов и коллоидные глины. Наблюдение под микроскопом МБ-2 показало, что часть смеси проникает в поры частиц ВП, остальная - накапливается в промежутках между ними. Загрязнение губчатое, не снижает проницаемость воды через фильтрующую массу, легко отделяется от частиц ВП. Смесь загрязнения в дистиллированной воде при перемешивании разделяется на нерастворимые, осе-

дающие и устойчиво взвешанные части. Гидравлическое сопротивление фильтра по мере отработки сорбента в течении 4,5 мес. возрастает: медленно - на 20% за 105 суток, а за остальные 60 суток увеличение составляет 260% от первоначального перепада 0,5 кгс/см², но конечный перепад давления не превышает 1,3-3,4 кгс/см² при норме 2.

Оценка показала, что уменьшение живого сечения фильтрующей массы и времени контакта воды при расходах 60-70 м³/час составляет 38%.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ФЛОКУЛЯНТЫ НА ОСНОВЕ 1,4-ДИБРОМ-2,3-ДИХЛОРБУТЕН-2 В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Г. Галстян, Г. Айвазян, К. Тагмазян

Одним из определяющих факторов при реагентном методе очистки растворов от ионов тяжелых металлов является укрупнение и быстрое осаждение частиц дисперсной фазы при помощи полимерных флокулянтов.

Применение в качестве катионных флокулянтов полимерных четвертичных аммониевых солей создает широкие возможности варьирования состава и, следовательно, свойств полимера.

Представляет интерес синтез и исследование флокулирующей эффективности в процессах осветления воды от гидроокиси меди(II) водорастворимых полимерных четвертичных аммониевых солей, содержащих атомы с высокой электроотрицательностью.

С этой целью мы организовали синтез поликонденсатов 1,4-дибром-2,3-дихлорбутен-2 с гексаметилендиамином, мочевиной и тиомочевиной. Синтез 1,4-дибром-2,3-дихлорбутен-2 можно организовать из отходов производства хлоропрена из бутадена.

Флокулирующая эффективность синтезированных поликонденсатов исследовалась на растворах сульфата меди с начальным содержанием ионов меди 100, 250, 500, 750 и 1000 мг/л.

Показано, что синтезированные поликонденсаты своей флокулирующей эффективностью не уступают применяемым в промышленности катионным флокулянтам E-147, E-148, E-158, в производстве полифлока (США). При меньшем расходе (около 20-30 раз) данные поликонденсаты обеспечивают высокую скорость осаждения частиц дисперсной фазы (15-20 раз). Определена также остаточная концентрация ионов меди в очищенной воде, которая намного ниже ПДК и составляет 0,015-0,025 мг/л.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАН-ЦИКЛОПЕНТАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ СТЕРЕОКОНТРОЛИРУЕМОЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ α -ГАЛОГЕНАЛКЕНОВЫХ КИСЛОТ

А. Микаелян, А. Саргарян, А. Григорян, Б. Баянцян, А. Хачатрян, Ш. Бадалян

Одним из наиболее распространенных методов синтеза функционально замещенных карбо- и гетероциклов является реакция внутримолекулярной циклизации Хараша непредельных полигалоген карбонильных соединений, инициируемая комплексами переходных металлов.

армянскими местными породами (пемзо-перлитовыми) были проведены в 1929 г. И. И. Китайгородским. Впоследствии исследованиями других ученых (М. Г. Манвелян, К.А. Костаян, Л.А. Мкртчян, В.В. Баграмян, Б. И. Финкельштейн и др.) подтвердилась возможность использования и других пород (литовидные пемзы, туф, базальт, нефелиновый сиенит) в производстве тарного стекла. Использование, в частности, перлита сокращает себестоимость стеклоизделий на 15%.

Производство стеклотары принадлежит к той отрасли производства, которая имеет спрос, обусловленный общим состоянием экономики, жизненным уровнем населения и конкуренцией в данной отрасли. Кроме того, наличие такого производства способствует развитию других отраслей промышленности и обладает высоким уровнем рентабельности, что гарантирует своевременный возврат кредитов (в случае их кредитования).

Рынок стеклотары в настоящее время находится на стадии оформления и зависит от дальнейшего рыночного развития экономики Армении (наличие соответствующего законодательство, конкуренции и т.д.).

Показано, что на рынке стеклотары степень монополизации составляет 49.85%, 41.98% и 51.94% в 1995, 1996 и 1997 годах соответственно, что свидетельствует о слабой конкуренции.

Применение местных сырьевых материалов приведет не только к снижению себестоимости продукции, но и будет способствовать развитию конкуренции.

ՏԵՂԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐՈՎ ՀԱՄԱՏԵՐ ԵՐԿՐՎՇԱՐԺԱԿԱՅՈՒՆ ԹԵԹԵԿ ԲԵՏՈՆՆԵՐ

Յ. Գյուրջիյան, Ա. Գյուրջիյան

Շինարարության հրատապ հարցերից է տեղական նյութերով ստանալ բարձրորակ համասեռ երկրաշարժակայուն շինարարական նյութեր և դրանք ներդնել շինարարության մեջ:

Որպեսզի բետոնը ստացվի համասեռ, և բայբայունը կատարվի ամբողջ կտրվածքով, անհրաժեշտ է կիրառել $R_L=R_p$ պայմանը: Գործնականում նման պայմանի կիրառումը գրեթե անհնար է, սակայն $R_L \approx R_p$ պայմանը կարող ենք ապահովել և նրան տալ գործնական կիրառություն, որը և իրագործել ենք սույն աշխատանքում: Հաշվի է առնվել նաև լցանյութերի հատիկային խոշորության դերը, և մեր փորձերում խոշոր լցանյութերի ամենամեծ չափը վերցրել ենք 20 մմ:

Լոռու մարզի հետազոտվող տուֆերի ամրությունը տարբեր հանրավայրերում տատանվում է 10-40 ՄՊա սահմաններում, ծակոտկենությունը 28-38 %, խտությունը 1500-1900 կգ/մ³, ջրակլանումը 10-20 %: Նույն տուֆե լցանյութերով պատրաստված տուֆաբետոնի նշված հատկությունները ստացել են հետևյալ արժեքները ամրությունը 10-35 ՄՊա, ծակոտկենությունը 29-37 %, խտությունը 1553-1830 կգ/մ³ և ջրակլանումը 11-18 %: Հետազոտվող տուֆի առածականության մոդուլը, կախված 17.3, 24.4, 30.0, և 42.8 ՄՊա ամրությունից, համապատասխանաբար ստացվել են 7430, 9142, 10850 և 14294 ՄՊա:

Նշված տուֆային լցանյութերով պատրաստել ենք երկրաշարժակայուն կառուցվածքային թեթև բետոններ, որոշել նրանց ամրությունը և առածականության մոդուլները: Ստացված 16.6, 28.3, և 35.5 ՄՊա ամրությանը համապատասխան ստացել ենք 6910, 9640 և 11160 ՄՊա առածականության մոդուլներ:

Հետագա վերլուծությունը ցույց է տալիս, որ ստացված բետոնը բավական համասեռ է, բաղադրիչները հիմնականում օժտված են նույն հատկություններով և արտաքին ուժերի ազդեցությունից կփոփոխվեն համապատասխան ձևով:

дающие и устойчиво взвешанные части. Гидравлическое сопротивление фильтра по мере отработки сорбента в течении 4,5 мес. возрастает: медленно - на 20% за 105 суток, а за остальные 60 суток увеличение составляет 260% от первоначального перепада 0,5 кгс/см², но конечный перепад давления не превышает 1,3-3,4 кгс/см² при норме 2.

Оценка показала, что уменьшение живого сечения фильтрующей массы и времени контакта воды при расходах 60-70 м³/час составляет 38%.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ФЛОКУЛЯНТЫ НА ОСНОВЕ 1,4-ДИБРОМ-2,3-ДИХЛОРБУТЕН-2 В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Г. Галстян, Г. Айвазян, К. Тагмазян

Одним из определяющих факторов при реагентном методе очистки растворов от ионов тяжелых металлов является укрупнение и быстрое осаждение частиц дисперсной фазы при помощи полимерных флокулянтов.

Применение в качестве катионных флокулянтов полимерных четвертичных аммониевых солей создает широкие возможности варьирования состава и, следовательно, свойств полимера.

Представляет интерес синтез и исследование флокулирующей эффективности в процессах осветления воды от гидроокиси меди(II) водорастворимых полимерных четвертичных аммониевых солей, содержащих атомы с высокой электроотрицательностью.

С этой целью мы организовали синтез поликонденсатов 1,4-дибром-2,3-дихлорбутен-2 с гексаметилендиамином, мочевиной и тиомочевинной. Синтез 1,4-дибром-2,3-дихлорбутен-2 можно организовать из отходов производства хлоропрена из бутадиена.

Флокулирующая эффективность синтезированных поликонденсатов исследовалась на растворах сульфата меди с начальным содержанием ионов меди 100, 250, 500, 750 и 1000 мг/л.

Показано, что синтезированные поликонденсаты своей флокулирующей эффективностью не уступают применяемым в промышленности катионным флокулянтам Е-147, Е-148, Е-158, в производстве полифлока (США). При меньшем расходе (около 20-30 раз) данные поликонденсаты обеспечивают высокую скорость осаждения частиц дисперсной фазы (15-20 раз). Определена также остаточная концентрация ионов меди в очищенной воде, которая намного ниже ПДК и составляет 0,015-0,025 мг/л.

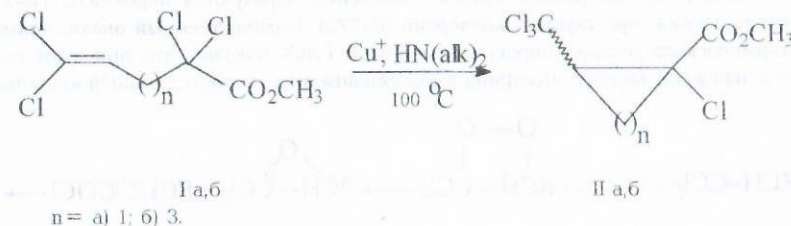
СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАН-ЦИКЛОПЕНТАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ СТЕРЕОКОНТРОЛИРУЕМОЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ α -ГАЛОГЕНАЛКЕНОВЫХ КИСЛОТ

Л. Микаелян, А. Сардарян, А. Григорян, Б. Баятян, Л. Хачатрян, Ш. Баганян

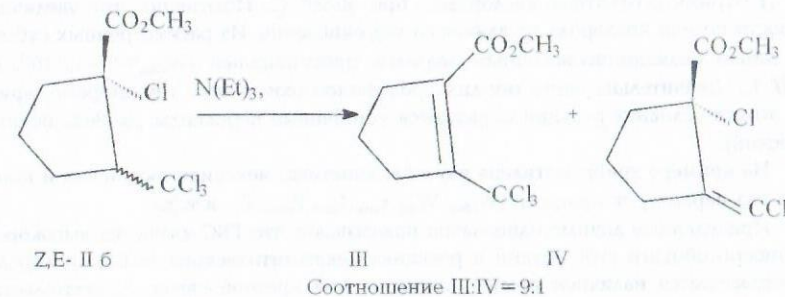
Одним из наиболее распространенных методов синтеза функционально замещенных карбо- и гетероциклов является реакция внутримолекулярной циклизации Хараша непредельных полигалоген карбонильных соединений, инициируемая комплексами переходных металлов.

Найдено, что продукты 4,3-присоединения производных трихлоруксусной кислоты к 1,1-дихлор-4-метил-1,3-пентадиену (производные 3,3-диметил-2,2,4,6,6-пентахлор-5-гексеновой кислоты), далее подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием функционально замещенных циклобутанов. Установлено, что процесс циклизации протекает региоспецифично. Стереизомерный состав выделенных циклобутанов зависит от способности функциональной группы, имеющейся в исходной кислоте, координироваться с ионом переходного металла. В данном сообщении представлен новый стереоконтролируемый путь синтеза замещенных циклопропан- и циклопентановых соединений.

В подтверждение ранее нами наблюдаемых закономерностей установлено, что метиловые эфиры 2,2,5,5-тетрахлор-4-пентеновой и 2,2,7,7-тетрахлор-6-гептеновой кислот, в присутствии комплексов одновалентной меди циклизуются приводя к соответствующим карбоциклам.



Наличие в исходных соединениях гем-дихлорвинильной группы делает процесс внутримолекулярной циклизации региоспецифичным. Данные ЯМР ¹H и ¹³C свидетельствуют, что соотношение стереоизомеров II_{a,б} составляет E:Z = 1:9. Воздействие системы N(Et)₃/ацетон на смесь E:Z-стереоизомерных эфиров II_б приводит к продуктам эндо- и экзодегидрогалогенирования (III и IV).



Полученные результаты показывают, что реакция внутримолекулярной циклизации может служить удобным методом синтеза малых и средних карбоциклов с определенным расположением заместителей в цикле.

НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОЛЕФИНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

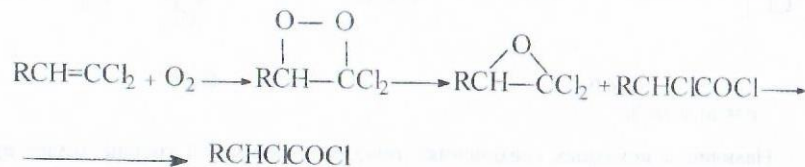
Б. Баян, А. Микаелян, А. Хачатрян, Н. Асатрян

Жидкофазное окисление (ЖФО) галоидвиниловых соединений (ГВС) молекулярным кислородом принадлежит к наиболее простым и практически важным процессам, позволяющим легко синтезировать галоидоксираны, ацилгалогениды.

Нами разработан простой и удобный метод некаталитического ЖФО легкодоступных моно-, ди- и тригалогидвиниловых соединений кислородом и с помощью этого метода был получен ряд практически важных хлорангидридов α -хлоркислот.

Изучены закономерности изменения реакционной способности ГВС при ЖФО кислородом и на основе этих данных выбраны условия для селективного окисления хлоролефинов, а также область применения окисления ГВС кислородом.

Отметим, что на ранних стадиях окисления образуются пероксиды (40-42%, йодометрический, при глубине конверсии 65-70%). Количественный анализ продуктов термического распада пероксидов методом ГЖХ показал, что при этом выделяются окись гем-дигалогенолефина и галогенангидрид соответствующей кислоты.



R = CH₃; CH₂Cl; CH₂Br; CH₂Ph; CH₂OAc;
(CH₂)₃Cl; (CH₂)₃Br; (CH₂)₃Cl; (CH₂)₃Br.

Исследована кинетика окисления 1,1,3-трихлорпропена, 1,1,5-трихлор-1-пентена, 1,1,7-трихлор-1-гептена кислородом при 40-90° С. Показано, что увеличение скорости подачи кислорода не влияет на ход окисления. Из рассмотренных субстратов самым реакционноспособным оказался трихлорпропен ($W_{\text{общ}} = 0,5-1,5 \cdot 10^{-3}$, при 20-70° С). Значительно легче гем-дихлоролефинов окисляются гем-дибромолефины, при этом в условиях реакции образуются устойчивые пероксиды (до 80%, йодометрический).

На примере трибромэтилена изучены кинетика, механизм окисления и вычислены ряд параметров процесса ($W_{\text{общ}}$, $W_{\text{инт}}$, $\tau_{\text{инд}}$, $I_{\text{инт}}$, $E_{\text{эфр}}$, $E_{\text{ин}}$ и т. д.).

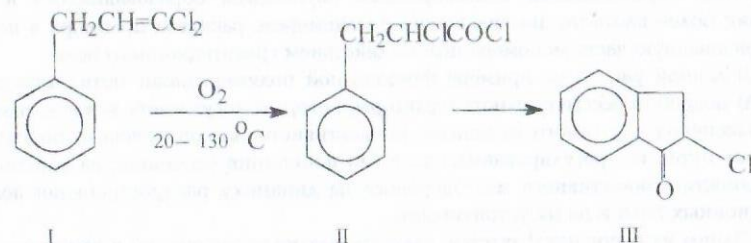
Приведенные данные однозначно показывают, что ГВС являются высокорекционноспособными субстратами в реакциях некаталитического ЖФО кислородом, что объясняется наличием атомов галогенов при кратной связи. Доказательством этому является и тот факт, что при некаталитическом ЖФО 1,1-дихлор-4-метил-1,3-пентадиена кислородом при 50° С окислению подвергается только дихлорвинильная группа.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНИЛАЛАНИНА НЕКАТАЛИТИЧЕСКИМ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ (ЖФО) 1,1- ДИХЛОР-3-ФЕНИЛПРОПЕНА КИСЛОРОДОМ

Б. Баян, Н. Асатрян, А. Саркисян, А. Хачатрян, А. Микаелян

Исследовано жидкофазное окисление 1,1-дихлор-3-фенилпропена (I) кислородом в интервале температур 20-130° С. Установлено, что оптимальный интервал температуры является 70-100° С ($W_{\text{общ}} = 0,8-1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л·сек).

В результате окисления I превращается в хлорангидрид α -хлор- β -фенилпропеновой кислоты (II) (60-70%, при 100%-ой конверсии I). Далее оказалось, что хлорангидрид II в условиях реакции окисления частично циклизуется с образованием 2-хлоридонона (III), выход 10-15%.



Наличие в реакционной среде следов влаги, органических примесей (спирты, амины и т. д.) сильно замедляют процесс окисления, что указывает на радикально-цепной характер процесса окисления.

Хлорангидрид II является удобным сыntonом для синтеза β -фенилаланина.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГРАНУЛОМЕТРИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНОМ МЕЛА.

А. Амбарцумян, С. Айрапетян, А. Аюлян

Полученные нами образцы полимеризационно-модифицированного полихлоропреном (ПХП) в системе воднодисперсионной полимеризации карбоната кальция (КК) имели различные размеры частиц в зависимости от условий получения. Однако, при характеристике модифицированных наполнителей для резиновых смесей недостаточно указания их средних размеров и среднего содержания полимера-модификатора. Так, даже при статистически достаточном числе промеров дифференциальные кривые распределения по размерам частиц и по составам модифицирующей полимер-наполнитель имеют явно выраженную левостороннюю (положительную) асимметрию. При этом, между значениями асимметрии распределений и условиями полимеризационной модификации (модуль ванны, соотношение ХП-КК и т.п.) не наблюдалось никакой корреляции.

Применив прибор Фиргеллера, позволяющий проводить отбор проб при седиментационном анализе, нам удалось получить двумерное распределение частот по составу и размеру частиц. Расчитывая плотность частиц, как аддитивную по отно-

шению к составу величину, и подставляя ее в формулу Стокса для ламинарного режима осаждения, были получены §выравненные гранулометрические кривые. Важнейшие статистические характеристики таких кривых (асимметрия, эксцесс и стандартное отклонение) определенным образом коррелируют с названными выше условиями полимеризационной модификации ПХП КК.

ГРАВИТАЦИОННЫЙ КОНВЕКТИВНЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

А.Багдасарян, А.Тоноян, Э.Карапетян, С.Давтян

При проведении фронтальной полимеризации в вертикальном положении, когда тепловая волна распространяется сверху вниз, возникает конвективный массоперенос, обусловленный каплеобразным опусканием образовавшегося в зоне реакции более плотного, по сравнению с мономером, расплава полимера в незаполимеризованную часть мономера под воздействием гравитационного поля.

В данной работе на примере фронтальной полимеризации метилметакрилата (ММА) подробно рассматриваются факторы, которые могут иметь важное значение для выяснения как самого механизма конвективного массопереноса и поиска возможных путей его регулирования, так и для понимания особенностей влияния интенсивности конвективного массопереноса на динамику распространения полимеризационных волн и на их устойчивость.

Одним из основных факторов является различие плотностей в зоне реакции и мономерной среде.

Экспериментальные данные показывают, что по мере увеличения количества растворенного полимера в мономере в процессе полимеризации интенсивность конвективного массопереноса уменьшается, а при достижении 8-10% вовсе прекращается.

Исходя из вышесказанного, фронтальную полимеризацию ММА проводили в 5-и и 10%-ных растворах полимера в ММА.

На основе данных по анализу глубины превращения молекулярно-массовых характеристик полимера в зоне и над зоной реакции, а также перешедшего в мономерную среду заключено, что механизм гравитационного конвективного массопереноса включает в себя две последовательные стадии:

- ♦ первоначальное образование клубковых алломератов из высокомолекулярной фракции полимера с дальнейшим их выделением из собственной среды вследствие более высокой локальной плотности по сравнению со средней плотностью массы.
- ♦ конвективный массоперенос этих образований из зоны фронта в мономерную среду под воздействием гравитационного поля; при этом интенсивность появления конвективного массопереноса определяется вязкостью непрореагировавшей реакционной массы, находящейся под фронтом.

ПРЕДЕЛЫ УСТОЙЧИВОСТИ ПРОЦЕССОВ ФРОНТАЛЬНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

А.Багдасарян, А.Тоноян, С.Давтян

Стационарные режимы фронтальной полимеризации характеризуются постоянством как скорости распространения, так и структуры тепловых волн.

В противном случае происходит одномерная или двухмерная потеря устойчивости стационарного состояния с возникновением разнохарактерных колебательных (периодических или с возрастающей амплитудой) или спинового режимов.

В данной работе нами на примере фронтального отверждения эпоксициановых олигомеров ЭД-20 и Э-41 под действием м-фенилендиамина исследованы пределы устойчивости стационарных тепловых автоволн, сделана попытка выяснить некоторые детали механизма потери устойчивости при возникновении периодических колебательных режимов.

Границы устойчивости полимеризационных автоволн к тепловым возмущениям так же, как и потеря их устойчивости, определяются балансными соотношениями скоростей тепловыделения в зоне реакции и теплопотерь из зоны реакции.

Экспериментально показано, что регулирование теплопотерь из зоны реакции варьированием температуры поверхности реактора потоками воздуха, имеющими температуру 150° С, 80° С и 25° С, приводит к возникновению стационарных тепловых режимов распространения практически с плоской геометрической формой фронта. При уменьшении температуры потока воздуха до 5–10° С наблюдается потеря устойчивости фронтальных режимов с возникновением периодических колебаний с постоянной амплитудой. На основании данных по изменению профилей температур по радиусу образца, а также фотографий демонстрирующих динамику изменения геометрической формы фронта показано, что наблюдаемые колебания являются результатом периодически повторяющихся двух процессов.

В начале в осевой части реактора происходит сильное удлинение зоны реакции, а затем его выравнивание из-за распространения тепловых волн не только вертикально сверху вниз, но и в радиальном направлении, приводящих к двухмерной потере устойчивости тепловых волн.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

А. Тоноян, Э. Аракелова, С. Айрапетян, С. Давтян

Методами горячего прессования и полимеризационного наполнения получен ряд сверхпроводящих /СП/ полимер-керамических композиций. Показано, что по сравнению с исходной керамикой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ (123), СП-композиции, полученные на основе полиолефиновых связующих, на 2-3° увеличивают критическую температуру перехода (T_c) в СП-состояние, тогда как кислородсодержащие связующие на 3-5° уменьшают T_c .

Неожиданные результаты получены при исследовании кинетики полимеризации метилметакрилата /ММА/ в присутствии различных количеств добавок порошкообразной керамики (123).

Обнаружено, что при инициированной полимеризации ММА под действием азиобутиронитрила /АИБН/ добавки кремния (123) уменьшают не только скорость полимеризации, но и предельную глубину превращения. В отсутствие АИБН добавки керамики приводит к сильному увеличению скорости полимеризации ММА на начальных участках процесса и уменьшению гель-эффекта на поздних стадиях процесса.

Приводится качественное обсуждение механизма и топохимии процесса.

АСЕПТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫЕ КРАСКИ

А. Григорян, А. Арутюнян, А. Амбарцумян, Г. Оганесян, К. Тагмазян.

Эффективность четвертичных аммониевых солей (ЧАС) во многих областях их применения (межфазный катализ, ингибирование кислотной коррозии, асептика и антисептика и др.) в значительной мере зависит от природы применяемых ко-детергентов. Использование ЧАС в качестве асептической добавки к водно-дисперсионным краскам (ВДК) сопряжено с проявлениями взаимных воздействий самой ЧАС и детергента — стабилизатора пигментной суспензии.

Нами были опробованы в паре с сольваром-4/125 препараты С-10 и С-19, представляющие собой производные хинолина. При этом состав ВДК оставался неизменным, содержание сольвара составляло 3,6%, а содержание препаратов С-10 и С-19 варьировалось в пределах 0-0,005% с шагом 0,0005%.

Об асептической активности ЧАС судили по наличию или отсутствию колоний бактерий по метиленовому голубому на поверхности ВДК до и после их хранения при 35° С в течение 30 суток в аэробных условиях. Предельными для проявления колоний бактерий оказались концентрации 15 и 40 р.р.м. для С-19 и С-10 соответственно, что свидетельствует об определенной асептической активности данных препаратов. Любопытно, что обладающий большим значением гидрофильно-липофильного баланса, препарат С-19 оказался сравнительно активнее.

О поверхностной активности изученных ЧАС судили по изменению седиментационной устойчивости ВДК (метод центрифугирования) и по ее устойчивости к структурообразованию (вискозиметрия). Влияния обеих ЧАС на седиментационную устойчивость не было обнаружено. В же время, выявлена устойчивая положительная связь между содержанием препаратов в ВДК и ее устойчивостью к структурообразованию. И хотя увеличение этой устойчивости с ростом концентрации ЧАС невелико, в случае длительного хранения красок оно может сыграть определенную роль. Примечательно, что ВДК, содержащие С-19, в меньшей мере склонны к структурообразованию, нежели их аналоги приготовленные с С-10.

Таким образом, оба препарата могут служить асептической добавкой к ВДК, стабилизированным сольватами.

АКРИЛАМИД В РЕАКЦИЯХ МИХАЕЛЯ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

А. Акопян, Г. Торосян

Метод межфазного катализа /МК/ удобен и перспективен для проведения ряда реакций, которые невозможно или трудно провести в других условиях. Так, нами осуществлено N-алкилирование акриламида в условиях МК.

Известно, что щелочная среда способствует полимеризации акриламида. Однако относительно "мягкие" межфазнокаталитические условия /в присутствии соды, поташа как щелочных агентов/ позволяют осуществить N-алкилирование акриламида.

Двухфазная каталитическая система /ДФКС/ способствует и проведению реакции Михаеля. Ставшая стандартной методика /50% NaOH, катализатор - четвертичная аммониевая соль или краун-эфир/ непригодна для проведения данной

именной реакции - взаимодействие α , β - непредельных альдегидов, кетонов, кислот с малиновыми и ацетоуксусными производными. Однако применение ДФКС "твердая фаза-жидкость" позволяет осуществить такое присоединение.

В ДФКС "твердая фаза-жидкость" нами осуществлено взаимодействие акриламида с С-Н кислотами - ацетоуксусный эфир, триметилфенациламинной бромид, циануксусный эфир. Необходимо отметить высокие выходы продуктов /68-75%/.

На наш взгляд, легкость присоединения органических кислот к акриlamиду открывает возможность синтеза множества полифункциональных соединений с первичной амидной группой. Примечательно, что образования полимерных продуктов не наблюдается. Это, по всей вероятности, объясняется недостаточной основностью среды, что согласуется как с литературными данными, так и с нашими результатами по алкированию акриламида.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ИХ ИНГИБИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ В СРЕДЕ 14% HCl

С. Саркисян, Г. Оганесян, К. Тагмазян

В последние годы нами проводились систематические исследования по изучению зависимости ингибирующих свойств четвертичных аммониевых солей (ЧАС) от их строения. В качестве объекта исследований нами изучены симметричные ЧАС общей формулы: $[R^1R^2R^3NCH_2C \equiv CCH_2OC_6H_5]^+ Cl^-$, где R-алкильные группы.

Проведены коррозионные исследования электрохимическим и гравиметрическим методами в 14% HCl при температурах 20° С \leftrightarrow 100° С соответственно, содержание ингибитора 1 масс. %. Определены скорость коррозии, ингибиторный эффект и степень защиты.

Установлено, что изученные соединения являются ингибиторами смешанного типа с преобладающей катодной защитой. При этом как и следовало ожидать, увеличение концентрации ингибитора приводит к увеличению эффективности защиты.

Увеличение длины углеводородного радикала от C₁ до C₆ приводит к увеличению ингибирующей активности исследованных соединений. Максимальная активность замечена для нонильного аналога.

Հուգահեռ թիթեղների միջև սեթիլսեթիլամինի և օկտիլամինի միջև ընդհանուր և առանձին փոխազդեցությունները

Հ. Խաչատրյան, Ա. Տոնոյան, Ա. Ղալբյան

Հուգահեռ թիթեղների միջև մեթիլսեթիլամինի (ՄՄԱ) և օկտիլամինի փոխազդեցությունը և առանձին փոխազդեցությունները հետազոտված են մեծածավալ փորձերի և հիմնական օրինակների միջոցով: Կատարված է ջերմաստիճանի և փոխազդեցության տարածական-ժամանակային բաշխումների վերլուծությունը: Ցույց է տրված, որ հարուցիչ առկայությամբ պրոցեսի ինքնակամ ընթացքի ժամանակ դիտվում են անհամասեռ ջերմաստիճանային և կոնվեկցիոն դաշտեր, որոնք հանգեցնում են ստացվող իրերի ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունների վատացմանը:

Հաշվարկված են ՄՄԱ-ի ռադիկալային փոխազդեցության պրոցեսի օպտիմալ ջերմային ռեժիմները ինչպես մոտավոր-անալիտիկական, այնպես էլ քվային մեթոդներով: Կատար-

ված է օպտիմալ ջերմային ռեժիմների հաշվարկների փորձնական ստուգում և ցույց է տրված, որ հաշվարկված ռեժիմները ապահովում են իրերի մոնոլիտությունը, այն դեպքում երբ անկառավարելի ռեժիմներում իրերն ունենում են տարբեր միկրոարատների ձևով վնասվածքներ:

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ КРАСОК ПОЛИВИНИЛОВЫМИ СПИРТАМИ

А. Григорян, А. Амбарцумян, Г. Айвазян, К. Тагмазян

Современные вододисперсионные краски (ВДК) строительного назначения по требованиям ASTM и DIN должны содержать $\approx 60\%$ м. карбоната кальция (КК) (т.е. иметь плотность, не менее 1550 кг/м^3) и при этом сохранять седиментационную устойчивость в течение 1 года. Достичь этого возможно либо применением микронизированных наполнителей и пигменты ($d \leq 10 \mu\text{м}$), либо стабилизацией этих суспензий с помощью поверхностно-активных веществ. Данная работа посвящена применению поливиниловых спиртов (ПВС) в качестве стабилизаторов высококонцентрированных ВДК.

Модельные образцы ВДК готовились по следующей рецептуре:

| | |
|--------------|--------|
| Раствор ПВС | 30% м. |
| КК (800 меш) | 60% м. |
| ПВАД (А 50С) | 10% м. |

Концентрации применяемых растворов ПВС варьировали в пределах 0-15% м. С целью выяснения влияния молекулярной массы (ММ) ПВС и содержания в нем ацетатных групп (АГ) на устойчивость ВДК применяли следующие марки: ПВС-7/1; -7/2; -16/1; -16/2; -20/1; -20/18 и -4/125. Полученные образцы ВДК исследовали

- на седиментационную устойчивость путем определения содержания осадка при центрифугировании (4 тыс. и 6 тыс. об./мин.);

- на устойчивость к структурообразованию путем измерения вязкости по ВЗ-4 через равные промежутки времени (24 ч.) в течение 15 суток.

Замечено, что:

1. Рост седиментационной устойчивости с увеличением ММ ПВС обусловлен главным образом увеличением значений эффективной вязкости дисперсионной среды.

2. Улучшение той же характеристики с увеличением содержания АГ в составе ПВС носит значительно более выраженный характер и, по-видимому, обусловлено изменением сорбционных взаимодействий между ПВС и КК.

3. Увеличение вязкости ВДК с течением времени структурообразования происходит антибатно увеличению содержания АГ в ПВС.

Среди исследованных образцов ВДК наиболее устойчивыми как к седиментации, так и к структурообразованию оказались композиции с ПВС - 4/125, которые вследствие низкой вязкости исходного раствора ПВС являюся также наиболее технологичными.

ԵՆՐՔԻՆ ՍԱՌԵՑՍԱՆ ԽՈՂՈՎԱԿԱՅԻՆ ԽԱՌՆԻՉՈՎ ՌԵԱԿՏՈՐ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՏՈՐԻ

ԶԵՐՍԱՅԻՆ ՌԵԺԻՄԻ ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ

Գ. Անդրիասյան, Ռ. Միրզախանյան, Ն. Անդրեասյան

Զերմափոխանակման տեսակետից ներքին սառեցման խողովակային խառնիչների

առավելությունը ռեակտոր-պոլիմերիզատորներում ակնհայտ է: Սակայն ջերմատվության ուսումնասիրությունը պատվող մակերևույթների համար, ի տարբերություն անշարժ պատերի, ունի որոշակի բարդություն, կապված ջերմատվության α գործակցի հուսալի որոշման հետ:

Յետազոտվող ռեակտորում ջերմաստիճանի չափումը տարբեր տեղամասերում կատարվում է պղինձ-կոնստանտան ջերմազույգերի միջոցով: Զերմազույգերը ապահովում են չափման մեծ ճշտություն (0,1 Կ), շնորհիվ ստացվող ու ճշտությամբ չափվող մեծ բերմունքով տրաշարժ ուժի: Զերմային հոսքի խտության միշտ որոշման համար ռեակտոր և խառնիչ մտնող ջերմակիրների ջերմաստիճանները մուտքում և ելքում վերահսկվում են մառ դիֆերենցիալ ջերմազույգերի միջոցով: Պատվող ջերմազույգերի ամբողջ համակարգը վերահսկվում է ջերմազույգով, որի ցուցմունքը համեմատվում է նույն ջերմակրի ջերմաստիճանը չափող ջերմազույգի ցուցմունքի հետ:

Արդյունքների մշակումը ստիբոլի պոլիմերացման ժամանակ ($t=110^\circ \text{C}$), խառնիչի տարբեր պտույտների դեպքում, ցույց է տալիս, որ α գործակցի արժեքը սկզբում կտրուկ նվազում է միջավայրի մածուցիկության մեծացման ու մակերևույթին սահմանային շերտի առաջացման հետևանքով: Սակայն 20-25% պոլիմերացումից հետո α -ն կայունանում է բավական մեծ արժեքով, մինչդեռ անշարժ պատի դեպքում α -ի արժեքը շարունակվում է կտրուկ ընկնել:

ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԱՅՈՒՌԻ ԱՅՐՎՈՂ ԹԵՐԹԱՔԱՐԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎՈՐՈՒՄ

Ա. Գյուլզարյան, Լ. Ղուկյան, Գ. Յակոբյան, Ռ. Սարտիրոսյան

Զաջուռի գորշ ածխի հանքավայրում տարածված ածխաշերտերը ներփակված են այրվող թերթաքարերի և բիտումացված կավաքարերի շերտերով:

Այրվող թերթաքարերի շերտերը բաժանվում են երկու մասի՝ ստորին (առաջին), որը գտնվում է թիվ 2 և 6 ածխաշերտերի արանքում և ունի մոտ 6,0-6,5մ հաստություն: Վերին (երկրորդ), որոնք գտնվում են թիվ 6 ածխաշերտերից վեր և ունեն 6 մ հաստություն:

Յանքավայրում ածխի պաշարները կազմում են մոտ 500000 տ, իսկ թերթաքարերի պաշարները P, կարգի հաշվարկներով 8-10 մլն տ: Ռիսումնասիրվել է մուշների նյութական կազմը կատարվել է տեխնիկական անալիզ, որի արդյունքների վերլուծությամբ տրվել է գնահատական, որն իր օրգանական զանգվածի պարունակությամբ լուրջ հետաքրքրություն է ներկայացնում, որպես հումք էներգա-տեխնոլոգիական նպատակներով օգտագործելու համար: Ապարային կազմը պարզելու համար մուշները ենթարկել ենք ռենտգենա-ստրուկտուրային անալիզի, որի դիֆրակտոգրամային ցույց է տալիս կարբոնատների առկայությունը, ինչպես նաև կիանիտ, կրիստոբալիտ, կվարց միներալների առկայությունը:

Զերմա-տեխնիկական ցուցանիշներից որոշված են բոցավառման ջերմաստիճանները և հաշված են մուշների այրման ջերմությունները: Այրման ջերմությունները տատանվում են 1000-ից 2200 Կկա/կգ, բոցավառման ջերմաստիճանները 290-ից 310 $^\circ \text{C}$ սահմաններում: Այրվող թերթաքարերի կիրառման բնագավառներն են էներգետիկական, և որպես հումք քիմիատեխնոլոգիան:

Զաջուռի այրվող թերթաքարերը իրենց տվյալներով նպատակահարմար է կիրառել որպես հումք էներգա-տեխնոլոգիական նպատակներով: Այն ներքին այրման շարժիչների համար հեղուկ վառելանյութ ստանալու այլընտրանքային հումք է:

Ռիսումնասիրություններ են արվել թերթաքարերի ջերմային մշակման ուղղությամբ և ստացված տվյալները միանգամայն հուսադրող են: Կիսակոքացման պրոցեսի արգասիքները հանդիսանում են կերոզենի դետրոկտիվ քայքայման արդյունքը՝ գազ-գոլորշի խառնուրդը, որը հետագա սառեցումից կոնդենսանալով՝ գոյացնում է հեղուկ ֆազա, իսկ թեթև

ածխաջրածնային մասը հեռանում է զազային վիճակում, որը հանդիսանում է կենցաղային զազային վառելիք:

Հեղուկ ֆազան օրգանական զանգված է բերթաբարային խեժ կամ յուղ, որն ըստ էության հում նալթ է:

Ձաջուռի այրող բերթաբարերի միջինացված նմուշից ստացված խեժի էլքը կազմում է 6,24%, սա նշանակում է, որ յուրաքանչյուր մեկ տոննա բերթաբարից ստացվում է 62,4 կգ կամ 69,33 լ ($\rho=0,9$), որը բավականին մեծ թիվ է, և ունի արդյունաբերական նշանակություն:

ԿՈՒՆՈՆԱԶՈՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ՄԵԹՈԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԵՂԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ԱՆԱԼԻԶՈՒՄ

Ս. Սիրակյանյան

Դեղաբանական նոր ակտիվ նյութերի ստացման, նրանց ազդեցության մեխանիզմների ուսումնասիրության, ինչպես նաև առողջապահական պրակտիկայում արդի շուկայական հարաբերությունների պայմաններում արտերկրներից ներկրվող դեղանյութերի որակական հսկողության և ներդրման գործընթացում հրամայական են դարձել անալիզի երապրես և ճշգրիտ մեթոդների կիրառությունը: Այդ առումով դեղանյութերի և կենսաբանական օբյեկտների անալիզում մեծ կիրառություն են ստանում ֆիզիկա-քիմիական մեթոդները:

Նկատի ունենալով կուլոնաչափական մեթոդի հայտնի առավելությունները, խնդիր է առաջադրվել ուսումնասիրել, մշակել և առաջարկել կուլոնաչափական տիտրման եղանակներ որոշ դեղերի անալիզի գործընթացում:

Ուսումնասիրվել է էլեկտրասինթեզված յոդի ըստ հոսանքի էլքի կախվածությունը գեներացիոն հոսանքի մեծությունից: Հաստատվել են տիտրման օպտիմալ պայմանները: Կուլոնաչափական տիտրումները իրականացվել են անընդհատ գործող բլոկ-սխեմայի միջոցով ինդիկատորային էլեկտրոդի պոտենցիալ (E)-գեներացիայի ժամանակ (τ) կախվածության կորերի ինքնագրումով:

Որոշվել է ցիտեինը և նրա պարունակությունը D-պենիցիլամինի մեջ, ունիթիոլը և նրա քանակությունը ինեկցիոն սրվակում, ասկորբինաթթուն "Tabletiae Acidi askorbinici"-ում և "Tabletiae Askorfinum"-ում, անալգինը "Tabletiae Analgin" և "Tempalgin" դեղերում:

Ստացված փորձնական արդյունքներից հետևում է, որ մշակված եղանակներով մեծ ճշտությամբ, արագ և սելեկտիվ կարելի է կատարել մշակված դեղանյութերի քանակական անալիզը: Մեթոդը առաջարկվում է կիրառել հսկիչ անալիտիկ լաբորատորիաներում կատարվող դեղաբանական անալիզում:

КОСВЕННОЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

М. Сиракян, Г. Варгерсян

Для количественного определения ионов тяжелых металлов в аналитической химии широко применяются органические реагенты, содержащие сульфгидрильную группу. Поэтому разработка надежных количественных методов определения серосодержащих реагентов и теоретическое обоснование этих методов представляют большой практический интерес. Это позволит заложить основы для новых количественных методов определения тяжелых металлов.

Цель работы - использовать разработанные условия кулонометрического титрования тионалида в безводной уксусной кислоте генерированным свинцом (4+) для косвенного определения малых количеств молибдена. Возможность кулономет-

рического титрования тионалида с высокой точностью с помощью электрогенерированного свинца (4+) и практически количественного осаждения молибдена (6+) этим реагентом служила основанием для разработки косвенного кулонометрического определения этого катиона. Минимальное определяемое количество молибдена (6+) составляло 70 мкг/мл. Для проверки пригодности разработанной методики анализировали стандартный образец 689-525, стали - 79 НМ и 26-А. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о том, что разработанные методики косвенного кулонометрического определения молибдена (6+) как в модельных растворах, так и в производственных образцах обеспечивают приемлемую точность и правдивость результатов. Чувствительность их достаточно велика.

ОЧИСТКА ПИРЕТРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТВЕРДО- ЖИДКОСТНОЙ ХРОМОТОГРАФИЕЙ С ПОМОЩЬЮ КОЛОНОК С ПЕРЕРАСПРЕДЕЛИТЕЛЯМИ ПОТОКОВ

Н. Рагания, А. Микаелян, Р. Мирзахания, Б. Баян, Ш. Бадаван

Пиретроидные соединения нашли широкое применение в быту и в медицине. Очистка последних является одной из важных технологических задач их промышленного синтеза. Так как пиретроиды являются термолabile веществами, в качестве наиболее распространенного метода их очистки применяется колоночная хроматография.

В данной работе предложена новая конструкция колонки с перераспределителями потоков и определена эффективность таких колонок. Для оценки эффективности очистки секционной колонки нами определена высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) этой колонки, и сравнена с ВЭТТ колонки без сегментов.

Известно, что эффективность колонки характеризуется числом теоретических тарелок, количество которых определяется по уравнению: $N = 16(t_R/t)^2$, где t - ширина (во временной шкале) соответствующей хроматографической зоны, а t_R - время задержания данного компонента. Имея число теоретических тарелок и высоту колонки, по формуле $H = L/N$ определена ВЭТТ для обеих колонок.

$$H_1 = L_1/N_1 = 60/176 = 0,34 \text{ (см)} - \text{секционная,}$$

$$H_2 = L_2/N_2 = 60/25 = 2,4 \text{ (см)} - \text{без секции,}$$

Расчеты показывают, что колонки с перераспределителями потоков являются эффективными и могут успешно применяться в процессах хроматографического разделения.

ԱՄՈՆԻՄԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՄՈՏ ԳՏԵՎՈՂ ՖԵՆԻԼԱՅԻՆ ԽՄԲԻ ԱԶՂԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԵՐԱԽՄԲՎՎՈՐՄԱՆ - ԵՆԴՔՄԱՆ ՈՆԱԿՑԻԱՅԻ ԸՆԹԱՅՔԻ ՎՐԱ

Ն. Գովհաննիսյան, Ջ. Գրիգորյան, Ս Քոչարյան

Գրականության մեջ հայտնի է միակ օրինակը մեթիլֆենիլիլիալիլամոնիումային աղի վերախմբավորում-ճեղքումն է, որն իրականացվում է 6% էլքով նատրիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ պոլիթիլենգլիկոլում 100-120° C-ում: Մեր կողմից ցույց է տրվել, որ այս աղը, ի տարբերություն դիմեթիլիլիալիլամոնիումային աղի, կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ ջրային լուծույթում բացառապես ենթարկվում է նուկլեոֆիլ տեղակալման առաջացնելով մեթիլալիլ և դիալիլամիլին: Ուսակցիան ընթանում է սենյակային ջերմաստիճանում շատ դանդաղ:

Բրոմական մեթիլալի-2-բրոմէթիլանիլինի օրինակով ցույց է տրվել, որ կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթի կամ առանց լուծիչի բյուրեղական սոդայի հետ այս աղի փոխազդեցության ժամանակ ստացվում է մեթիլանիլին:

Ռեակցիայի արգասիքներում չեն հայտնաբերվել կարբոնիլային միացության նույնիսկ հետքեր: Այսպիսով, ստացված տվյալները վկայում են այն մասին, որ անոնիումային կոմպլեքսի մեջ ֆենիլային խմբի մուծումը բացառում է վերախմբավորման-ճեղքման ընթացակարգը և հանգեցնում է նուկլեոֆիլ տեղակալմանը կամ ճեղքմանը՝ կախված պոստեցիալ α , β -չիազեցած խմբի բնույթից:

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРНЫХ НУКЛЕОФИЛОВ С β -ЗАМЕЩЕННЫМИ АКРИЛОВЫМИ КИСЛОТАМИ

С. Котикян, Р. Хачатрян, Р. Мирзаханян

Взаимодействием β -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом в спирте в присутствии каталитических количеств этилата натрия, а также в условиях МФК в системе "Жидкость-твердая фаза" в присутствии каталитических количеств ТБАБ получены β -ароил- α -диэтилфосфо-пропионовые кислоты.

Вывод о строения полученных продуктов сделан нами по аналогии с присоединением аминов к тем же системам, а также на основании квантово-химических расчетов для нуклеофильного присоединения к β -ароилакриловым кислотам.

При проведении взаимодействия β -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом в условиях МФК на ряду с продуктами присоединения были выделены β -ароил- α -оксипропионовые кислоты, т. е. реакция сопровождалась гидратацией.

Попытка получения β -ароил- α -диэтилфосфо-пропионовых кислот из β -ароил- β -пропионовых кислот в условиях МФК оказалась безуспешной. Вместо замещения брома при этом имело место дегидробромирование с образованием β -ароилакриловых кислот.

Нами изучено также реакция β -хлорметакриловой кислоты с трифенилфосфин. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о том, что реакция протекает не через галогидную атаку по атому фосфора, а по тетраэдрическому механизму.

Взаимодействие трифенилфосфина с β -хлорметилметакрилом в отличие от одноименной кислоты привело к смеси фосфониевых солей с α , β - и β , γ - неопределенными группами.

Трибисдиметиламидофосфеном был получен чистый α , β -неопределенный изомер, переведенный под действием воды в оксид.

Изучается экстрагирующая способность полученного оксида.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА НАБУХАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ.

К. Гурчян, А. Чаратян, А. Амбарцумян, К. Тамазян

В качестве средства повышения стойкости изделий из высокопластифицированного поливинилхлорида (ВП ПВХ) по отношению к воздействию органических растворителей нами была предложена и опробована химическая модификация по-

верхности путем полимераналогичного замещения и/или отщепления хлора. Для исследования влияния гидроксильных групп на процесс набухания образцов ВП ПВХ с модифицированной поверхностью была изучена кинетика их набухания в сухом и влажном растворителе — стироле.

Влажный стирол получали насыщая его водой, путем хранения над водой в течение 1 месяца. Сухой стирол получали, осушая его над безводным сульфатом натрия в течении 1 сут. Затем образцы ВП ПВХ с различной степенью модификации поверхности подвергали набуханию в обоих растворителях, измеряя кинетические параметры процесса — предельное равновесное набухание и константу скорости набухания. Замечено, что кривая зависимости степени набухания от времени в случае влажного растворителя, отклоняясь от нормального хода, проходит через максимум. Подобное поведение при набухании принято объяснять извлечением низкомолекулярного компонента из полимера. В нашем случае таковым является пластификатор — смесь дибудил- и диоктилфталатов. Различия между сухим и влажным стиролом обнаружались также при определении кинетических параметров набухания. Так, при равной степени модификации поверхности константы скоростей набухания во влажном растворителе оказались в 1,5-2 раза выше, чем в случае набухания в сухом растворителе. При этом предельное равновесное набухание достигает высших значений в случае сухого растворителя.

Таким образом, влажный стирол:

- проявляя высокие значения параметров электростатического взаимодействия (дипольный момент, парахор и т.д.) легче совмещается с гидроксилсодержащей поверхностью модифицированного ПВХ;

- являясь термодинамически худшим растворителем с низким значением параметра взаимодействия Флори-Ренера, в меньшей мере проникает в объем полимера.

ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАЗОФАЗНОЙ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

К. Манташян, С. Арсентьев

Показано, что под воздействием газофазной цепной реакции окисления углеводородов (пропан - бутановой смеси) при пониженных температурах, начиная с 270°C и выше, диоксид свинца (PbO_2) подвергается химическим превращениям до полного восстановления. Среди продуктов превращения на различных стадиях процесса обнаруживаются такие соединения, как оксиды свинца (Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO), церуссит ($PbCO_3$) и гидроцеруссит ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) различной кристаллической структуры. Скорость процесса зависит от состава углеводород - кислородной смеси, времени контакта газофазной реакции, температуры и других параметров, определяющих интенсивность цепной реакции. Процесс можно проводить до полного превращения исходного диоксида в металлический свинец. Полученные результаты показывают эффективность нового принципа осуществления гетерофазных химических процессов методом ВЦР (воздействие цепной реакцией) и свидетельствуют о многообразии элементарных стадий с участием свободных радикалов в этом сложном химическом превращении.

Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует об интенсивном воздействии цепной газофазной реакции окисления углеводородов на

превращение диоксида свинца. На интенсивность процесса влияют те параметры ($RH:O_2$, τ), которые, в частности, влияют на интенсивность протекания цепной газофазной реакции окисления углеводородов. В связи с этим следует отметить то обстоятельство, что наличие кислорода не тормозит, а усиливает восстановительные процессы в этом сложном гетерофазном превращении. Очевидно, образующиеся и взаимодействующие с твердой фазой свободные радикалы более интенсивно участвуют в восстановительном процессе, чем газ в молекулярном состоянии. О сложном механизме данного радикально - цепного гетерофазного процесса свидетельствует также многообразие промежуточных продуктов, возникающих по ходу превращения с изменением времени экспозиции и различных параметров. Обработанные цепной реакцией образцы в зависимости от условий проведения процесса проявляют парамагнитные свойства. Зарегистрированы спектры ЭПР различного вида. Дальнейшее, более глубокое изучение процесса с применением ЭПР станет предметом специальных наших исследований.

Исследование элементарных стадий с участием свободных радикалов должно быть важным для установления детального механизма данного сложного гетерофазного процесса и может представлять общий интерес с точки зрения теории химического превращения.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ХЛОРИДОВ МЕДИ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

К. Манташян, К. Межлумян

Изучено превращение хлоридов меди под воздействием цепной газофазной реакции (метод ВЦР) окисления пропан-бутановой смеси. Процесс изучался в цилиндрических кварцевых реакторах в струевых условиях осуществления цепной газофазной реакции, с помещенным внутри реактора образцом твердофазного хлорида меди определенной навески. О глубине процесса и продуктах превращения твердой фазы судили по данным рентгенофазового анализа. Опыты проводились в широком диапазоне температур ($290+698^\circ C$), при различных содержаниях углеводорода (RH) и кислорода (O_2) в исходной реагирующей газовой смеси ($RH:O_2 = 10:(1+10)$), различных временах контакта газофазной реакции (τ_c) и различных временах экспозиции (t). Установлено, что в зависимости от условий процесса продуктами химического превращения безводного дихлорида меди ($CuCl_2$) являются: $CuCl$ (кубической сингонии), $Cu_2(OH)_3Cl$ (гексагональной и орторомбической сингонии), $Cu(OH,Cl)_2 \cdot 3H_2O$ (моноклинной сингонии), Cu_2O (кубической сингонии) и полностью восстановленная медь (кубической сингонии). Протекающие процессы определяются такими параметрами, характеризующими цепной газофазный процесс, как отношение $RH:O_2$ и τ_c . При определенных условиях осуществления цепной реакции процесс протекает до полного превращения твердой фазы в металлическую медь. Воздействие на дихлорид меди только углеводородом не приводит к глубоким превращениям.

Полученные результаты расширяют возможности метода ВЦР для осуществления гетерофазных процессов. Впервые изучен процесс гетерофазного химического превращения хлоридов металлов с применением этого подхода. Данные по энергиям связи и теплотам образования хлоридов меди показывают, что они могут подвер-

гаться превращению с участием свободных радикалов, возникающих в цепных реакциях, а полученные экспериментальные результаты подтверждают этот вывод. Наряду с этим создаются научно обоснованные предпосылки для разработки высокоэффективных процессов переработки хлоридов и других соединений меди в практических целях. Представляет интерес изучение физико-химических свойств полученных соединений, их структурных особенностей и химической активности. В частности, подход, примененный в данной работе, может быть использован для разработки методов получения высококачественных медных порошков и монохлорида меди. Оба они, помимо других важных применений, используются также в качестве катализаторов и каталитических добавок. Полученные данным нетрадиционным методом продукты превращения $CuCl_2$ могут обладать иной каталитической активностью. Важно отметить также, что, используя различные режимы протекания процесса в условиях ВЦР, можно фактически получать химические соединения, обладающие новыми качествами. Как показано, продукты превращения $CuCl_2$ под воздействием цепной реакции образуются с разной степенью кристаллизации (в том числе и в рентгеноаморфном состоянии), а следовательно, должны обладать различными физико-химическими свойствами.

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕПНОЙ ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С СУЛЬФАТОМ МЕДИ

К. Манташян, Э. Абрамян, С. Арсентьев, В. Арцруни, Г. Манукян

Изучены химические превращения типично-ионного соединения — сульфата меди (II) - в условиях воздействия цепной газофазной реакции окисления углеводородов (режим ВЦР). Обнаружены некоторые закономерности, указывающие на нетривиальные и сложные принципы (механизм) протекания гетерофазных процессов превращения неорганических соединений в условиях ВЦР. Процесс изучался в проточном режиме осуществления цепной газофазной реакции окисления пропан-бутановой смеси в цилиндрическом кварцевом реакторе с помещенным внутри образцом безводного $CuSO_4$. Опыты проводились в широком диапазоне параметров: температуры (T), времени контакта (τ_c) газофазной реакции (скорости потока), соотношения углеводорода (RH) и кислорода (O_2) в исходной газовой смеси ($RH:O_2$), времени экспозиции (t). Показано, что при воздействии цепной химической реакции $CuSO_4$ подвергается интенсивному превращению, вплоть до восстановления в металлическую медь в виде тонкодисперсного порошка. Осуществление процесса методом ВЦР характеризуется существенно пониженными температурами и высокими скоростями протекания реакций, по сравнению с процессом превращения $CuSO_4$ при воздействии только углеводородными газами. Энергия активации процесса при ВЦР-режиме составляет: $E_{ВЦР} \sim 63 \text{ кДж/моль}$, тогда как при воздействии только углеводородом — $E_{НП} \sim 135 \text{ кДж/моль}$. Расчётами показано, что химические взаимодействия $CuSO_4$ с углеводород-кислородными смесями, реагирующими по цепному механизму, оказываются термодинамически также наиболее выгодными. Установлено, что в зависимости от условий процесса продуктами превращения могут быть (в том числе селективно): Cu , Cu_2O , CuO , $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ с определёнными кристаллическими структурами. Определяющее воздействие на ход превращения оказывают такие параметры, свойственные реакциям, протекающим по цепному механизму,

как соотношение газофазных реагентов, время контакта и др.. Продукты превращения CuSO_4 , полученные в определённых режимах ВЦР-процесса, обладают парамагнитными свойствами, что может быть использовано для их применения в различных целях (например, при катализе), а также свидетельствует о сложном характере данного радикально-цепного сопряжённого процесса.

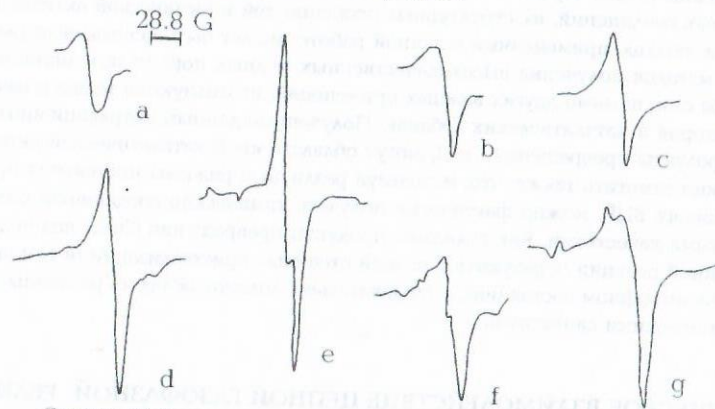


Рис. Спектры ЭПР продуктов превращения CuSO_4 в режиме ВЦР и при воздействии только углеводородными газами (пропан-бутановая смесь): а — исходный безводный CuSO_4 ; б — кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; с — воздействие только углеводородом (RH) при 373°C ($\text{Cu}-0$, $\text{Cu}_2\text{O}-4$, $\text{CuO}-0$, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2-6$, $\text{CuSO}_4-90\%$), кристаллизация — 20%; д — воздействие цепной реакцией при $\text{RH}:\text{O}_2 = 1,75:1$ и 339°C ($\text{Cu}-0$, $\text{Cu}_2\text{O}-8$, $\text{CuO}-0$, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2-40$, $\text{CuSO}_4-50\%$), кристаллизация — 25%; е — воздействие только углеводородом (RH) при 400°C ($\text{Cu}-0$, $\text{Cu}_2\text{O}-8$, $\text{CuO}-0$, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2-20$, $\text{CuSO}_4-72\%$), кристаллизация — 20%; ф — воздействие цепной реакцией при $\text{RH}:\text{O}_2 = 1,75:1$ и 403°C ($\text{Cu}-0$, $\text{Cu}_2\text{O}-70$, $\text{CuO}-0$, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2-0$, $\text{CuSO}_4-30\%$), кристаллизация — 50%; г — воздействие цепной реакцией при $\text{RH}:\text{O}_2 = 1,75:1$ и 369°C (Cu — следы, $\text{Cu}_2\text{O}-55,8$, $\text{CuO}-0$, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2-0$, $\text{CuSO}_4-37\%$), кристаллизация — 25%.

Таким образом, обобщённые результаты данного исследования показывают, что углеводороды сами по себе могут реагировать с типичным ионным соединением CuSO_4 с образованием различных твёрдофазных продуктов. Однако превращение CuSO_4 значительно усиливается и протекает эффективно под воздействием цепной реакции окисления тех же углеводородов, при существенно пониженных температурах и с большими скоростями. Совокупность полученных результатов подтверждает представление о возможности осуществления высокоэффективных гетерофазных химических превращений твёрдофазных неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций (метод ВЦР) и выявляет новые типы более сложных соединений, которые могут подвергаться интенсивному химическому превращению в режиме ВЦР. Выявляются качественные и количественные предпосылки для создания принципиально новых радикально-цепных (сопряжённых) гетерофазных процессов. С теоретической точки зрения полученные результаты подтверждают и развивают зародившееся в Армении (ИХФ НАН РА, ГИУА) новое научное направление — превращение твёрдофазных неорганических соединений и материалов под воздействием цепных газофазных химических реакций.

ПРЕВРАЩЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА, ЦИНКА И ОКСИДОВ ТИТАНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

К. Мантшян, А. Шахбазян, А. Торосян

Проведены разноплановые исследования гетерофазных процессов химического превращения и модификации твёрдофазных неорганических соединений, таких как TiO_2 , ZnS и FeS_2 под воздействием цепных реакций окисления углеводородов и водорода, а также хлорирования углеводородов (метод ВЦР).

Показано, что частично восстановленный и модифицированный методом ВЦР диоксид титана обладает повышенной каталитической активностью и селективностью при осуществлении процессов окисления углеводородов для получения целевых продуктов.

На примере низкотемпературного окисления изо-бутана с использованием модифицированного и активированного методом ВЦР диоксида титана в качестве катализатора показано, что селективность превращения в такие целевые продукты, как формальдегид и метиловый спирт, существенно возрастает за счет подавления выхода таких побочных продуктов, как монооксид углерода, метана и пропана.

Впервые показано, что под воздействием цепной газофазной реакции хлорирования углеводородов моносульфид цинка превращается с образованием элементарной серы и дихлорида цинка при существенно пониженных температурах ($T = 360-435^\circ\text{C}$). Образование продуктов и вынос их из реактора потоком реагирующих газов происходит раздельно (селективно).

Впервые показано, что дисульфид железа FeS_2 в условиях ВЦР может превращаться в безводные хлориды железа и элементарную серу, последовательно и раздельно выносимые из зоны реакции потоком реагирующих газов.

Полученные результаты могут представлять практический интерес для осуществления высокоэффективных химических и металлургических производственных процессов.

Таким образом, цепные газофазные реакции (в ходе которых образуются атомы и свободные радикалы) окисления и хлорирования углеводородов интенсивно (при пониженных температурах) превращают сульфиды цинка и железа, а также такое химически стойкое соединение, как диоксид титана. При этом сопряженные гетерофазные ВЦР-процессы имеют радикально-цепной характер.

Важным фактором является то, что процессы носят выражено селективный характер, т.е. реакции можно вести (в зависимости от задачи) только до образования определенных ценных продуктов (S , FeCl_3 , ZnCl_2 и т.д.), которые представляют самостоятельный интерес.

ԱՃԽԱԹԹՈՒ ԳԱԶԻ ԱՂՍՈՐԴԱՆ ԵՎ ԴԻՖՈՒԶԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՇԻՐԱԿԻ ՄՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ

Յ. Գրիգորյան, Ա. Նամբարձումյան, Ն. Նակրյան, Գ. Նարոյան

PSA մեթոդով օդից բավաճնի ստացման ժամանակ չափազանց կարևոր է CO_2 -ի կլանումը: Այդ նպատակով ծավալագազային մեթոդով ուսումնասիրվել է ածխաթթու գազի աղսորդումը և դիֆուզիան Շիրակի բնական և ապաալոմինացված մորդենիտի վրա: Աղսորդման իզոթերմը չափվել է $0-32^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում: Փորձից առաջ

նմուշը ենթարկվել է վակուումաջերմային մշակման 450° C:

Աղստորման իզոթերմի մաթեմատիկական մշակումից որոշվել են միկրոխոռոչների առավելագույն ծավալը և աղստորման բնորոշ էներգիան: Ուսումնասիրվել է նաև անխաթբու գազի դիֆուզիան: Կինետիկական տվյալներից որոշվել է դիֆուզիայի գործակիցը մորդենիտի վրա:

ՔՍԵՆՈՆԻ ԱՂՍՈՐԲՄԱՆ ԵՎ ԱՂՍՈՐԲՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՈՅԵՄԲԵՐՅԱՆԻ ԿԼԻՆՈՊՏԻՈԼԻՏԻ ՎՐԱ

Ֆ. Գրիգորյան, Ա. Կարպետյան, Ա. Համբարձումյան, Ռ. Պարոնյան

Հայտնի է, որ ատոմային էլեկտրակայանների ռադիոակտիվ թափոնների վերամշակման ժամանակ առաջանում են ռադիոակտիվ քսենոն և կրիպտոն:

Երանց որսումը և պահեստավորումն ունի գործնական կարևոր նշանակություն:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրվել է քսենոնի ադսորբումը Նոյեմբերյանի բնական և թթվով մշակված կլինոպտիլոլիտի վրա:

Քսենոնի աղստորման իզոթերմը ուսումնասիրվել է ծավալագազային մեթոդով 0-32° C ջերմաստիճանային տիրույթում: Փորձից առաջ նմուշը ենթարկվել է վակուումաջերմային մշակման 450° C:

Աղստորային տվյալների մաթեմատիկական մշակումից ստացել են միկրոխոռոչների ծավալը ըստ քսենոնի և աղստորցիայի բնորոշ էներգիան:

Կինետիկական տվյալներից հաշվել ենք քսենոնի դիֆուզիայի գործակիցը կլինոպտիլոլիտում:

ИЗУЧЕНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ НОЕМБЕРЯНСКОГО КЛИНОПТИОЛИТА ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Փ. Գրիգորյան, Ա. Ամբարձումյան, Ա. Կարպետյան

Цеолины как адсорбенты применяются после термической дегидратации, что является наиболее энергоемкой стадией адсорбционной технологии. В настоящей работе приводятся результаты дериватографических исследований Ноемберянского природного клиноптиолита, а такт формы модификационной обработки соляной кислотой. Из обработки экспериментальных данных сделаны выводы, что обработка соляной кислотой приводит сначала к декатионированию, отношения SiO_2/Al_2O_3 увеличивается. Процесс десорбции основного количества цеолитовой воды сдвигается в область низких температур. Таким образом, обработка цеолитов хлороводородом приводит к деалюминированию, что увеличивает степень дегидратации цеолитов при данных температурах.

ՔՍԵՆՈՆԻ ԱՂՍՈՐԲՄԱՆ ԵՎ ԴԻՖՈՒԶԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՇԻՐԱԿԻ ՍՈՐՊԵՆԻՏԻ ՎՐԱ

Ֆ. Գրիգորյան, Ա. Համբարձումյան, Ն. Հակոբյան, Գ. Հարոնյան

Հայտնի է, որ ապաալյունինացված մորդենիտը կիրառվում է ատոմային էլեկտրակայանների թափոնների մշակման ժամանակ արտանետված ռադիոակտիվ քսենոնը և կրիպտոնը կլանելու համար:

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրվել է քսենոնի աղստորմումը և դիֆուզիան Շիրակի բնական և թթվով մշակված մորդենիտի վրա:

Քսենոնի աղստորացման իզոթերմը ուսումնասիրվել է ծավալագազային մեթոդով 0-32° C ջերմաստիճանային տիրույթում: Փորձից առաջ նմուշը ենթարկվել է վակուումաջերմային մշակման 450° C:

Աղստորման իզոթերմի տվյալներից որոշվել է մորդենիտի միկրոխոռոչների ծավալը և աղստորման բնորոշ էներգիան:

Հաշվել է նաև քսենոնի դիֆուզիայի գործակիցը մորդենիտի վրա:

Այսպիսով, Շիրակի ապաալյունինացված մորդենիտը կարելի է կիրառել ռադիոակտիվ քսենոնը կլանելու համար:

ВЛИЯНИЕ ИОНА ФТОРА НА СВОЙСТВАЩЕЛОЧЕАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКЛО

Գ. Մխիտարյան, Մ. Գեորգյան, Ն. Կնյազյան, Կ. Կոստանյան

Исследование влияния иона фтора на свойства алюмоборатных стекол показало, что фториды щелочных и щелочноземельных металлов могут быть использованы в качестве стекол различного назначения. Были выявлены структурные особенности этих стекол: роль фтора, бора, алюминия и модифицирующих катионов в стеклообразовании этих систем.

В данной работе исследованы стеклообразования и физико-химические свойства системы $MeB_2O_4-Al_2O_3-LiF$ (где $Me-Zn, Cd$). На концентрационных зависимостях большинства свойств (ТКЛР, плотность, химическая устойчивость, электропроводность) имеются перегибы, положение которых на всех прямых одинаково и определяется содержанием LiF и отношением Al_2O_3/LiF . При замещении B_2O_3 на Al_2O_3 изменяются одновременно сила связи катиона щелочного металла с кислородом и фтором, а также прочность его закрепления в сетке при переходе от групп $[B(O,F)_{4/2}]Li^+$ к группам $[Al(O,F)_{4/2}]Li^+$. Сочетание этих двух факторов, а также величина ионного радиуса катионов Zn^{2+} и Cd^{2+} обуславливают деполимеризацию структуры многофторидных стекол, проявляющуюся в повышении ТКЛР, электропроводности, снижении вязкости и температуры размягчения стекол.

Օ ԿՐԵԴՈՓԱԶՆՅԱԿ ՄԵԽԱՈՒՄԻՉԵՍԿԻ ՔԵՐԱԿԻՅԱԿ ԿԵՐԱԿՆԵՐԻ ԿԼԱՍՍԻԿԱԿԱՆ ՄԵՕ(S)+Me¹→Me⁰(S)+Me

Կ. Կոստանյան, Ա. Կոստանյան, Վ. Մարտիրոսյան

На основании проведенных нами исследований по механохимическому восстановлению металлов из их оксидов и сульфидов более активными металлами (Al, Mg), а также из литературных данных по исследованию таких систем, был составлен банк данных по физико-химическим и структурным показателям (более 20) для более чем 65 оксидов и сульфидов. Используя однофакторную модель дисперсионного анализа, данные базы обрабатывались с помощью составленной нами компьютерной программы. Было показано, что сторона а элементарной ячейки оксидов и сульфидов, а также отношения длинной и короткой сторон элементарной ячейки могут служить критерием для классификации исследуемых механохимических реакций по ходу протекания (со взрывом и без взрыва).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Н. Квизян

Специфику влияния иона фтора и катионов модификаторов на структуру и свойства стекол алюмоборатных систем обуславливает многообразие координационных возможностей бора, алюминия и отчасти катионов модификаторов.

В работе изучены структурные особенности фторсодержащих алюмоборатных стекол на основе метаборатов и фторидов элементов II группы и свинца. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии установлены общие принципы формирования структуры оксидных и фторсодержащих алюмоборатных стекол. Выявлено, что количественное соотношение групп BO_4/BO_3 зависит от содержания $MeF_2(MeO)$ и Al_2O_3 , а изменение концентрации BO_4 групп в структуре стекла можно описать степенной функцией. Пониженное координационное число элемента-модификатора увеличивает возможность нераспределения связей $Me-O$, $Me-F$, и стеклообразование облегчается, если полиэдры модификатора имеют близкие значения энергетических и кристаллохимических параметров с группами BO_4 и AlO_4 . В зависимости от вида катиона модификатора протяженности областей стеклообразования разные и увеличиваются $Mg < Ca < Sr < Ba$ и $Zn < Cd < Pb$. Нахождение ионов модификаторов в структуре стекла в двух координационных состояниях (4 и 6) просматривается на спектрах ЯМР¹⁹F. Наличие асимметрии в спектральных линиях указывает на присутствие в структуре стекла двух фторов в структурно не эквивалентных позициях (локализованных в координационном окружении модификаторов). В образовании пространственной структуры, но-видимому, участвуют также оксифторидные группы $Me(OF)_4$.

Обнаружено, что для получения устойчивых к кристаллизации стекол (составы которых расположены близ эвтектик псевдобинарных и псевдотройных систем) соотношение групп $BO_3/(BO_4 + Al_2O_3)$ должно быть в пределах 1,5-2,8 при одновременном присутствии крупного и малого катионов модификаторов.

ԱՇԽԱԹՁՈՒ ԳԱԶԻ ԱՂԱՌՐԲԱՆ ԵՎ ԴԻՖՈՒԶԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ՆՈՅԵՄԵՐՅԱՆԻ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՍՈՂԻՖԻԿԱՅՎԱԾ ԿԼԻՆՈՊԿՏԻԼՈԼԻՏԻ ՎՐԱ

Ֆ. Գրիգորյան, Ա. Չամբարձումյան, Ա. Կարապետյան

Տվյալ աշխատանքում քրոմատագրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել է թթվածնի, ազոտի, արգոնի և մեթանի աղսորդումը Նոյեմբերյանի բնական և աղաթթվով մշակված կլինոպտիլոլիտի վրա: Փորձարկումից առաջ թուր ջեղիտները ենթարկվել են վակուումա-ջերմային մշակման 450° C 4 ժամ: Ռենտգենյան անալիզի տվյալներով հաստատված են կլինոպտիլոլիտի բնորոշ մաքսիմումները:

Առանց թթվային մշակման կլինոպտիլոլիտը չի բաժանում N_2 , O_2 և CH_4 խառնուրդը, սակայն բաժանում է $Ar-O_2$ խառնուրդը, որը կարևոր նշանակություն ունի արգոնը թթվածնից մաքրելու համար և PSA եղանակով արգոնի ստացման համար:

Թթվով մշակված ապաալյումինացված կլինոպտիլոլիտը բաժանում է $N_2-O_2-CH_4$ խառնուրդը և չի բաժանում $Ar-O_2$ խառնուրդը:

Քրոմատագրաֆիական տվյալներից հաշվել ենք բաժանման գործակիցները, ինչպես նաև աղսորդման իզոտերիկ ջերմությունները: Այդ ջերմությունը կարելի է ներկայացնել երկու բաղադրիչների գումարի տեսքով 1. դիսպերսային և բնեացման ուժերով պայմանա-

վորված եներգիա, 2. դիպոլային և կվադրոպոլային մոնոմոներով պայմանավորված եներգիա: Բոլոր 4 գազերի համար հաշվել ենք այդ բաղադրիչները:

Այսպիսով, Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտը կարելի է օգտագործել որպես աղսորդման, ինչպես $N_2-O_2-CH_4$ խառնուրդը բաժանելու համար, այնպես էլ աղսորդման եղանակով թթվածնով հարստացված օդի ստացման նպատակով:

ԱՇԽԱԹՁՈՒ ԳԱԶԻ ԱՂԱՌՐԲԱՆ ԵՎ ԴԻՖՈՒԶԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ՆՈՅԵՄԵՐՅԱՆԻ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՍՈՂԻՖԻԿԱՅՎԱԾ ԿԼԻՆՈՊԿՏԻԼՈԼԻՏԻ ՎՐԱ

Ֆ. Գրիգորյան, Ա. Չամբարձումյան, Ա. Կարապետյան

Կլինոպտիլոլիտ պարունակող տուֆերի աղսորդային հատկությունների ուսումնասիրությունը CO_2 -ի նկատմամբ ցույց է տրվել, որ համեմատաբար ցածր ճնշումների պայմաններում կլինոպտիլոլիտը ունի ավելի մեծ կլանող ընդունակություն, քան սինթետիկ ջեղիտները: Այդ պատճառով կլինոպտիլոլիտը կարելի է առաջարկել որպես էժան և արդյունավետ աղսորդման գազերը CO_2 -ից մաքրելու համար:

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրվել է CO_2 -ի աղսորդումը և դիֆուզիան Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտի վրա: CO_2 -ի աղսորդիչի իզոթերմը չափվել է ծավալազազային մեթոդով 0-34° C ջերմաստիճանային տիրույթում: Փորձից առաջ նմուշը ենթարկվել է վակուումաջերմային մշակման 450° C:

CO_2 -ի աղսորդման իզոթերմը նկարագրվում է Դուբինին-Ֆադոլեվիչի միկրոխոռոչների ծավալային լցման տեսության հավասարմամբ: Այդ կախումից հաշվել ենք կլինոպտիլոլիտի միկրոխոռոչների սահմանային աղսորդային ծավալը և աղսորդման բնորոշ եներգիան: Ուսումնասիրվել է նաև CO_2 -ի աղսորդիչի կլինետիկան Նոյեմբերյանի կլինոպտիլոլիտի վրա: Այդ տվյալների հիման վրա հաշվել ենք CO_2 -ի դիֆուզիայի գործակիցը կլինոպտիլոլիտի վրա:

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И СООТНОШЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ФОРМИАТА

М. Мелкумов

Металлический никелевый катализатор гидрирования широко применяется в химической промышленности.

Нами было изучено влияние газовой среды и скорости продувания газов, а также роль носителя на формирование удельной поверхности и соотношение частиц различной фракции никелевой черни.

Установлено, что условия получения никелевого катализатора (газовая среда, скорость потока и наличие носителя) существенно влияют на удельную поверхность и распределение частиц разной дисперсности продукта.

Сделан вывод, что, меняя условия получения твердого катализатора данного химического состава, можно воздействовать на формирование его поверхности и дисперсность, а значит, и на его активность.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ

Т. Костянян, А. Торосян, В. Мартиросян

Проведены твердофазные механохимические окислительно-восстановительные реакции типа $MeO(S) + Me^1 \rightarrow Me^1O(S) + Me$, где $MeO(S)$ -оксид (сульфид) металла, а Me^1 - более активный металл (Al, Mg), в смесях $WO_2 + Al$, $SrO + Al$, $CdO + Al$, $FeO + Al$, $NiO + Al$, $PbO_2 + Al$, $GeO_2 + Al$, $ZnO + Al$. Механохимическая обработка проводилась в вибрмельнице (частота 25 и 40 Гц, амплитуда 4 мм, диаметр шаров 8-15 мм).

Показано, что механическая активация смесей $WO_2 + Al$ в течение 48 минут заканчивается взрывом с образованием конечных продуктов-восстановленного металла W, а также Al_2O_3 .

Показано, что в остальных случаях MO смесей в течение 60 мин. и более протекает без взрыва. В смесях $SrO + Al$, $FeO + Al$, $NiO + Al$ при MO наряду с образованием восстановленных металлов Fe, Sr и Ni образуются также соответствующие шпинели- $FeAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$ и интерметаллические соединения Fe_2Al_3 , $SrAl_4$. В смеси $CdO + Al$ зафиксировано только образование металлического кадмия. В смесях $GeO_2 + Al$, $ZnO + Al$ после 60 мин. MO не удалось зафиксировать ни восстановления металла из оксида, ни образования каких-либо других соединений. Смесь $PbO_2 + Al$ после MO превращается в аморфную массу с небольшим содержанием кристаллического оксида свинца.

В конечных продуктах "не взрывающихся" и промежуточных продуктах "взрывающихся" смесей рентгенографически не обнаруживается оксид алюминия. Отмечены факторы, которые являются решающими для кристаллизации фазы продукта при механохимических твердофазных реакциях: энергонапряженность активирующего аппарата, физико-химические, микро- и макроскопические свойства вещества, температура Таммана и склонность данного соединения к кристаллизации.

ՀԻՍՏԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՒՏՆԵՐՈՒՄ ԿԱՂՄԻՈՒՄԱՅԻՆ ՀԱՐՁ ԵՎ ԾԱԿՈՏԿԵՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՒՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԱՐՔԸ

Ա. Անյան, Ս. Մարտիրոսյան

Գոյություն ունեցող կադմիում-նիկելային հիմնային ակտուոլյատորների բնութագրերի բարելավման համար խիստ կարևոր է մի շարք հարցերի հետ միաժամանակ պարզել նաև նրանց էլեկտրոդների էլեկտրաքիմիական վարքը հիմնային էլեկտրոլիտներում, ինչպես մաքուր, այնպես էլ հավելումներով:

Այդ նպատակով պոտենցիոստատիկ և գալվանոստատիկ եղանակներով ուսումնասիրվել են կադմիումային էլեկտրոդի վրա ընթացող պրոցեսները կատոդային և անոդային բևեռացումների ժամանակ:

Ցույց են տրված, որ 0,1N-ից մինչև 10N KOH-ի լուծույթներում կադմիումի օքսիդացման արգասիքների վերականգնման ժամանակ բևեռացման կորերի վրա երկու հիմնական մաքսիմումների (-0,935V և -0,975V)-ի կողքին նկատվում է մի նոր մաքսիմում, որը գտնվում է թթվածնի անջատման պոտենցիալների տիրույթում և կապված է կադմիումի ավելցուկային թթվածնի պարունակության ոչ ստեխիոմետրիկ օքսիդի վերականգնման հետ:

Ուսումնասիրված է նաև KOH-ի տարբեր կոնցենտրացիաների լուծույթներում թթվածնի դիֆուզիան, նրա վերականգնման արագությունները հարթ և ծակոտկեն էլեկտրոդների վրա:

Հետազոտման արդյունքները թույլ են տալիս որոշակիացնելու ակտուոլյատորների

շահագործման առավել նպաստավոր պայմաններ, որով և ավելանում է դրանց շահագործման ժամկետը:

ԵՐԱԾԻ ԵՌՔԼՈՐԻՂԻ ՋՐԱԾՆՈՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԸՍՏ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻ

Վ. Մարտիրոսյան, Ա. Սաճկալյան, Ս. Սասունցյան

Ուսումնասիրվել են երկաթի եռլորիդի ջրածնով վերականգնման ռեակցիայի մեխանիզմի որոշ հարցեր:

Ուսումնասիրության հիմքում ընկած է վերականգնման մեխանիզմների տարբեր սխեմաների առաջարկումը և նրանց կինետիկական տվյալների համեմատումը գրաֆիկորեն գծայնացված կոորդինատներում ելնելով փորձագիտական տվյալներից:

Ցույց է տրված, որ վերականգնման գործընթացի ամենաճիշտ տարբերակը հետևյալն է՝ նախ ընթանում է ջրածնի քեմատորումը $FeCl_3$ -ի մակերեսին և լուծումը նրանում (հիդրոքսիլլորիդների առաջացումը), ըստ որում քեմատորված և լուծված ջրածնի կոնցենտրացիաները այդ գործընթացում հավասարակշռային են: Ապա լուծված ջրածինը դիֆուզիվում է $FeCl_3-Fe$ բաժանման մակերես և ընթանում է $FeCl_3$ -ի հիդրոման գործընթացը: Ջրածնի ատոմները տեղակալվում են աստիճանաբար, ըստ որում երրորդ փուլում առաջանում է α երկաթի նոր բյուրեղական ցանցը: Այդ փուլը համարվում է ամենադանդաղը և բնորոշում է վերականգնման ընդհանուր գործընթացի արագությունը:

ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՔԼՈՐԻՂՆԵՐԻ ՋՐԱԾՆՈՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՅԻ ՏԵՍԱԿԱՐԱՐ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Վ. Մարտիրոսյան, Ա. Սաճկալյան, Ս. Սասունցյան

Որոշվել է մետաղների քլորիդների ջրածնով վերականգնման ռեակցիայի, որպես բնորոշ տոպոքիմիական ռեակցիայի, տեսակարար արագությունը գնդաձև բյուրեղների համար:

Որոշումները կատարվել են նոր մոտեցումներով ելնելով փորձագիտական տվյալներից, երկաթի եռալորիդի ջրածնով վերականգնման ռեակցիայի օրինակի վրա: Ցույց է տրված, որ (երկաթի նոր ֆազի առաջացումը նկարագրվում է աստիճանական ֆունկցիայով կախված ժամանակից):

Ստ առաջարկված մի շարք բանաձևերի, փորձագիտական տվյալներով որոշվել և համեմատվել են երկաթի եռալորիդի վերականգնման տեսակարար արագությունների արժեքները: Դուրս է բերված կինետիկական հավասարում, որն արտահայտում է վերականգնման ռեակցիայի տեսակարար արագության կախումը ջրածնի կոնցենտրացիայից:

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОТАРЫ В АРМЕНИИ

А. Галстян, Ю. Симолян

Производство стеклотары, ранее считавшееся одной из мощных отраслей промышленности, в 90-х годах сократило объем своего производства на 85-90%, что обусловлено отсутствием традиционного сырья и низким уровнем потребления. Традиционное сырье (кварцевый песок, сода и др.) привозилось из России и Украины. В настоящий момент привоз сырья приводит к увеличению его стоимости и соответственно к увеличению себестоимости. Замена привозного сырья местным способствует сокращению затрат. Первые работы по замене традиционного сырья

армянскими местными породами (пемзо-перлитовыми) были проведены в 1929 г. И. И. Китайгородским. Впоследствии исследованиями других ученых (М. Г. Манвелян, К.А. Костаян, Л.А. Мкртчян, В.В. Баграмян, Б. И. Финкельштейн и др.) подтвердилась возможность использования и других пород (литойдные пемзы, туф, базальт, нефелиновый сиенит) в производстве тарного стекла. Использование, в частности, перлита сокращает себестоимость стеклоизделий на 15%.

Производство стеклотары принадлежит к той отрасли производства, которая имеет спрос, обусловленный общим состоянием экономики, жизненным уровнем населения и конкуренцией в данной отрасли. Кроме того, наличие такого производства способствует развитию других отраслей промышленности и обладает высоким уровнем рентабельности, что гарантирует своевременный возврат кредитов (в случае их кредитования).

Рынок стеклотары в настоящее время находится на стадии оформления и зависит от дальнейшего рыночного развития экономики Армении (наличие соответствующего законодательства, конкуренции и т.д.).

Показано, что на рынке стеклотары степень монополизации составляет 49.85%, 41.98% и 51.94% в 1995, 1996 и 1997 годах соответственно, что свидетельствует о слабой конкуренции.

Применение местных сырьевых материалов приведет не только к снижению себестоимости продукции, но и будет способствовать развитию конкуренции.

ՏԵՂԱԿԱՆ ԵՅՈՒԹԵՐՈՎ ՀԱՄԱՍԵՆ ԵՐԿՐԱՇԱՐԺԱԿԱՅՈՒՆ ԹԵԹԵՎ ԲԵՏՈՆՆԵՐ

Հ. Գյուրջինյան, Ա. Գյուրջինյան

Շինարարության հրատապ հարցերից է տեղական նյութերով ստանալ բարձրորակ համասեռ երկրաշարժակայուն շինարարական նյութեր և դրանք ներդնել շինարարության մեջ:

Որպեսզի բետոնը ստացվի համասեռ, և քայքայունը կատարվի ամբողջ կտրվածքով, անհրաժեշտ է կիրառել $R_c = R_p$ պայմանը: Գործնականում նման պայմանի կիրառումը գրեթե անհնար է, սակայն $R_c \approx R_p$ պայմանը կարող ենք ապահովել և նրան տալ գործնական կիրառություն, որը և իրագործել ենք սույն աշխատանքում: Հաշվի է առնվել նաև լցանյութերի հատիկային խոշորության դերը, և մեր փորձերում խոշոր լցանյութերի ամենամեծ չափը վերցրել ենք 20 մմ:

Լոռու մարզի հետազոտվող տուֆերի ամրությունը տարբեր հանքավայրերում տատանվում է 10-40 ՄՊա սահմաններում, ծակոտկենությունը 28-38 %, խտությունը 1500-1900 կգ/մ³, ջրակլանումը 10-20 %: Նույն տուֆե լցանյութերով պատրաստված տուֆաբետոնի նշված հատկությունները ստացել են հետևյալ արժեքները ամրությունը 10-35 ՄՊա, ծակոտկենությունը 29-37 %, խտությունը 1553-1830 կգ/մ³ և ջրակլանումը 11-18 %: Հետազոտվող տուֆի առաձգականության մոդուլը, կախված 17.3, 24.4, 30.0, և 42.8 ՄՊա ամրությունից, համապատասխանաբար ստացվել են 7430, 9142, 10850 և 14294 ՄՊա:

Նշված տուֆային լցանյութերով պատրաստել ենք երկրաշարժակայուն կառուցվածքային թեթև բետոններ, որոշել նրանց ամրությունը և առաձգականության մոդուլները: Ստացված 16.6, 28.3, և 35.5 ՄՊա ամրությանը համապատասխան ստացել ենք 6910, 9640 և 11160 ՄՊա առաձգականության մոդուլներ:

Հետագա վերլուծությունը ցույց է տալիս, որ ստացված բետոնը բավական համասեռ է, բաղադրիչները հիմնականում օժտված են նույն հատկություններով և արտաքին ուժերի ազդեցությունից կփոփոխվեն համապատասխան ձևով: