

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქიმიის სერია

CHEMICAL SERIES

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ISSN – 0132 – 6074

2016 № 4

**ტომი
Volume 42**

Том

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქიმიის სერია

CHEMICAL SERIES

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ISSN – 0132 – 6074

2016 № 4 **ტომი**
Volume 42
Том

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ISSN – 0132 – 6074

ტომი

Volume 42 № 4

Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს
The Journal is founded in 1975
Журнал основан в 1975 году

წელიწადში 4 ნომერი
4 numbers annually
4 номера в год

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

2016

სარედაქციო კოლეგია

ი.ჟორდანია, ი.რუჟილო (პოლონეთი), შ.სამსონია, ე.ქემერტელიძე, გ.ცინცაძე, ვ.ციციშვილი (რედაქტორი), თ.აგლაძე, ა.ბაკურიძე, ზ.ფაჩულია

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია, ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება
თბილისი, რუსთაველის გამზირი 52
პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი, მდივანი ქ.ებრაღიძე
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 254-15-62; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge
ჟურნალის ელექტრონული ვერსია (ტომი 33, № 1-დან) იხილეთ ვებ-გვერდზე: www.ipoc.org.ge
სტატიების რეზიუმეებს აქვეყნებს Chemical Abstracts* და საქართველოს რეფერატული ჟურნალი**

EDITORIAL BOARD

E.Kemertelidze, I.Jordania, Jan K.Różyło (Poland), Sh.Samsoniya, G.Tsintsadze, V.Tsitsishvili (Editor), T.Agladze, A.Bakuridze, Z.Pachulia

Georgian National Academy of Sciences, Department of Chemistry and Chemical Technologies
52 Rustaveli av., Tbilisi
Executive Secretary R.Tsiskarishvili, K.Ebralidze
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
5 Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 254-15-62; e-mail: chematsne@posta.ge
Digital version of Proceedings (from volume 33, No 1) see at web-site www.ipoc.org.ge
Abstracts of articles are published in Chemical Abstracts* and Georgian Abstracts Journal**.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

И.С.Жордания, Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружи́ло (Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе, В.Г.Цицишвили (редактор), Т.Р.Агладзе, А.Дж.Бакуридзе, З.В.Пачулия

Национальная Академия наук Грузии, Отделение химии и химических технологий
Тбилиси, проспект Руставели 52
Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили, секретарь К.Г.Эбралидзе
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
0186 Тбилиси, ул. А.Политковской 5; тел. 254-15-62; эл.почта: chematsne@posta.ge
Электронную версию журнала (начиная с тома 33, № 1) смотрите на веб-сайте www.ipoc.org.ge
Резюме статей публикуются в Chemical Abstracts* и Грузинском реферативном журнале **



ჟურნალის მიმდინარე ნომერი დაიბეჭდა შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო
ფონდის ფინანსური მხარდაჭერით (CG16_i_2_48)

* 2540 Olentangy River Road, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210-0012, USA, American Chemical Society
** LERL TECHINFORMI, <http://www.tech.org.ge>; www.tech.caucasus.net

საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია

„თანამედროვე კვლევები და მათი გამოყენების პერსპექტივები ქიმიაში, ქიმიურ ტექნოლოგიასა და მომიჯნავე დარგებში“

რჩეული სტატიები და რეზიუმეები
ნაწილი II

<i>ლ.გორნაკი.</i> ქიმიური უსაფრთხოება როგორც მეცნიერებების სინთეზი*	454
<i>შ.ტაგიევა, ნ.ალიევა, ლ.გასიმოვა, რ.ახვერდიევი, ე.ისმაილოვი.</i> ნახშირბადის დიოქსიდის კარბონიზაცია Fe-Zr/Al და Fe-Ni/Al კატალიზატორებზე*	458
<i>ს.ი.აბასოვი, ა.ე.ალიევა, ც.ბ.აგაევა, ს.ბ.ზარბალიევი.</i> C ₃ -C ₄ ალკანების მონაწილეობით C-C კავშირების ფორმირების მოლეკულათშორისი დამოკიდებულებების წარმოქმნის ტემპერატურული დამოკიდებულება*	462
<i>დ.მირზამიტოვა, ს.ნურმანოვი, ო.რუზიმურადოვი.</i> ნანოსტრუქტურული კატალიზატორები N-ვინილმორფინის სინთეზისათვის*	466
<i>მ.ა.მახამოვი, მ.გ.მუხამედიევი.</i> პოლიმერული კომპოზიციები პოლიმერული მჟავისა და ბენტონიტის ბაზაზე*	473
<i>ბ.ი.აკბაროვი.</i> ნანოდისპერსული სილიციუმის დიოქსიდის მიღება*	475
<i>ტ. ვ.შაკიევა, ბ.ტ.დოსუმოვა, ბ.ბ.ბაიჯომარტოვი, ვ.ს.ემელიანოვა.</i> ძვირფასი პროდუქტების მისაღებად, თბოელექტროსადგურების განხვევის ზოლების გადამუშავების ფუნდამენტური და ტექნოლოგიური ასპექტები*	479
<i>ვ.ტკაჩი, ს.ოლივიერა, ვ.ფრეიტასი, რ.ოჯანი, ვ.ნევესი, მ.გ.ესპინოლა, პ.იაგოდინევი.</i> კომპლექსწარმოქმნელი გამტარი პოლიმერის ზედაპირზე რენიუმის ელექტროგამოლექვის მათემატიკური აღწერა*	485
<i>ა.ა.ჯაზი.</i> მდოვვის ზეთიდან ბიოდინჯელის წარმოების ოპტიმიზაცია*	491
<i>ე.თოფურია, ნ.ხეცურიანი, ე.უშარაული, ქ.გოდერძიშვილი, ი.მჭედლიშვილი.</i> ბრიკეტული საწვავის წარმოებისათვის კომპოზიციების და ტექნოლოგიების შემუშავება*	494
<i>ვ.ციციშვილი, ე.თოფურია, ნ.ხეცურიანი, ქ.გოდერძიშვილი, ქ.ებრალიძე.</i> ნორიოს ნავთობის პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადები*	500
<i>ნ.ხეცურიანი, ე.უშარაული, ქ.გოდერძიშვილი, ე.თოფურია, მ.ჩხაიძე, ვ.ციციშვილი.</i> საცხენისის საბადოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობების კვლევა*	503
<i>გ.პაპავა, მ.გურგენიშვილი, ი.ჩიტრეკაშვილი, ე.გავამელიძე, შ.პაპავა, ზ.ჩუბინიშვილი, ნ.ხოტენაშვილი.</i> პოლიფენილენოქსიდის სტრუქტურული ცვლილებები ხახუნის პროცესში*	508
<i>გ.შ.პაპავა, მ.გურგენიშვილი, ი.ა.ჩიტრეკაშვილი, ნ.ს.დოხტურიშვილი, ნ.ს.გელაშვილი, კ.პ.პაპავა, რ.გ.ლიპარტელიანი.</i> პოლიმერიზირებული აზოტოვანი სასუქების მიღება*	511

* რეზიუმე

- თ.ლაფერაშვილი, ა.ჭანიშვილი, შ.ლომიტაშვილი.* ინდიუმის ფოსფიდის ქვანთური 515
წერტილები გალიუმის ფოსფიდზე*
- ა.ოკლეი, დ.მაჭარაძე, მ.რატიშვილი, ლ.ჩხარტიშვილი, ლ.რუხაძე, ბ.მარგევი.* ქრომიანი 519
ფოლადის მოდიფიცირება ნანოოქსიდურული კომპოზიტით*
- ჯ.მოსია, გ.ნიკოლაიშვილი, ა.ჯულუხიძე, მ.ჭუმბაძე, ლ.სიგუა.* ფეროსილიკოალუმინის 522
გამოდნობის მოდელირება ნელლეულის სახით ტყიბულის ნახშირების
გამოდნობის ნარჩენების გამოყენების დროს*
- თ.შამათავა.* წყალმცენარე „წყლის სუმბული“ (*Eichhrnia Crassipes*) – ალტერნატიული 525
ენერგეტიკის ახალი წყარო*
- ნ.ლომიძე, ზ.არაბიძე, ლ.ქართველიშვილი, თ.გურული, ე.უკლება, ი.კვატაშიძე.* 529
მწვანედაცვადასამუშავებელი სულფიდური მადნების გამდიდრების კუდებიდან
ოქროს, ვერცხლის და სპილენძის ამოღება ბაქტერიულ-ქიმიური მეთოდის
გამოყენებით*
- ლ. ჩოჩია, ლ. ქართველიშვილი, ე.უკლება.* მადნეულის საბადოს ოქროსშემცველი 534
კვარციტებიდან ოქროს ამოწვლილვის ტექნოლოგიის შემუშავება*
- ლ.ჩოჩია, ლ.ქართველიშვილი, ჯ.კაკულია, ს.ჯალაღანია.* მადნეულის ჩამდინრე წყლების 538
გაწმენდა სორბციული მეთოდით*
- ქ.არჩვაძე, თ.მეგრელიძე, ი.ჩაჩავა.* პოლიკარბონატის გამოყენება სასოფლო-სამეურნეო 540
პროდუქციის შრობისთვის*
- თ.მასიუკოვიჩი, ა.ბაკურიძე, თ.მურთაზაშვილი.* აჭარის რეგიონში გავრცელებული ლამიანი 545
სულფიდური პელოიდების კვლევა მინერალების შემცველობაზე
რენტგენოფაზური ანალიზის მეთოდით*
- ნ.გორგასლიძე, ლ.ნადირაშვილი, გ.ერქომაიშვილი, ნ.ნიჟარაძე.* ანანასის (*Ananas comosus* 549
L. Merr.) ნაყოფის და ღეროსგან მიღებული ბრომელაინის ზოგიერთი
ფიზიკო-ქიმიური თვისებების შედარებითი შესწავლა მათი შემდგომი
სტანდარტიზაციის მიზნით*
- ნ.გორგასლიძე, ნ.ნიჟარაძე, ლ.ნადირაშვილი, გ.ერქომაიშვილი.* პაპაინის შემცველი გელების 552
ზოგიერთი თვისებების შესწავლა*
- თ.მურთაზაშვილი, მ.ჯოხაძე, კ.სივსივაძე, ნ.ნიჟარაძე, მ.მურთაზაშვილი, კ.თუმურაშვილი.* 555
კამელინ M-ის სუბსტანციაში ორგანული მჟავების თვისობრივ რაოდენობრივი
განსაზღვრა*
- თ.მურთაზაშვილი, მ.ჯოხაძე, კ.სივსივაძე, ბ.ნოზაძე, ნ.იშნაძე.* ენერგეტიკულ სასმელებში 560
კოფეინის განსაზღვრის მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფიული
მეთოდების შემუშავება*
- მ.ლაბარტყავა.* ნივთიერებათა შედგენილობისა და აღნაგობის კვლევის თანამედროვე 563
ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენება ქართული წითელი ღვინის
ანალიზში*
- ქ.ებრალიძე, მ.ხაჩიძე, გ.კანდელაკი, ვ.ციციშვილი.* ულტრაბერის გავლენა მცენარეული 566
მატრიცებიდან ზეთის სუპერკრიტიკულ ექსტრაქციაზე*
- ო.ლომთაძე, ა.დოლიძე, ნ.შალვაშვილი.* მცენარეთა დაცვის საშუალებების ინოვაციური 569
ფორმულაციები ადგილობრივი ნელლეულის გამოყენებით*

* რეზიუმე

<i>ს.უროტაძე, ნ.ოსიპოვა, თ.კვერნაძე, ვ.ციციშვილი.</i> საქართველოს ადგილმდებარეობის სკოლეციტის იონმიმოცვლითი თვისებები*	574
<i>ზ.ასლამაზაშვილი, გ.ზახაროვი, გ.მიქაბერიძე, მ.ჩიხრაძე, გ.თავაძე, გ.ონიაშვილი.</i> B-C-N სისტემაში თმს მეთოდით წვრილდისპერსული სტრუქტურის მქონე ფხვნილოვანი კომპოზიტების BN, B ₄ C, და B _x C _y N _z მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება	575
<i>ბ.ფურცელაძე, გ.ტატიშვილი, ჯ.ბურჯანაძე, გ.წიფივაძე, გ.ბურჯანაძე.</i> ოზონი ქიმიურ ტექნოლოგიაში	584
<i>ლ. გაბუნია, ი. ქამუშაძე, ი. გეჯაძე.</i> ქიმიურად და თერმულად მდებარე უწყვეტი მინის ბოჭკოს მიღების შესაძლებლობის კვლევა მანგანუმშემცველი ნარჩენების საფუძველზე	593
<i>ლ.ჯაფარიძე, ც.გაბელია, ე.ალუქვაძე, ნ.ოსიპოვა, თ.კვერნაძე, ს.უროტაძე.</i> მცენარეული ნარჩენის ჰიდროლიზი ბუნებრივი ლიგანდების მიღების მიზნით	597
<i>გ.ზახაროვი, გ.თავაძე, ზ.ასლამაზაშვილი, გ.ონიაშვილი, გ.მიქაბერიძე, ა.ჭირაქაძე.</i> თმს-მეტალურგის ტექნოლოგიით მანგანუმის წვრილდისპერსული ნარჩენებიდან ლიგატურების მიღება*	604
<i>ლ.ბაღათურია, ბ.ფურცელაძე.</i> ქალკობირიტისა და ოქსიდური მანგანუმის კონცენტრატის ერთობლივად მექანოაქტივირებული ნარევის თერმოგრაფიკული გამოკვლევა*	607
<i>გ.ცაგარელი, ნ.მაისურაძე, ლ.ზაცანაძე, შ.მახათაძე, მ.სოსელია.</i> მანგანუმის დიოქსიდის მიღების ელექტროქიმიური მეთოდი დენის წყაროებისათვის*	610
<i>გ.მაღალაშვილი.</i> აქატ-ქალცედონის ჟეოდებში ოპალისებური არშიის ფორმირების პირობების გაშიფვრა და მასში ჰიდრეთერმულ-მეტასომატური ცეოლითიზაციის დადგენა*	616
<i>მ.მანცკავა.</i> ბემიპარინის ზემოქმედება მიკროცირკულაციასა და ჰემორეოლოგიაზე ექსპერიმენტის დროს*	621
<i>ვ.ბ.აკოფიანი, მ.ბ.მირცხულავა, ჟ.ნასარი, ა.დ.ციბაძე.</i> ულტრაბგერა მედიცინაში, ბიოლოგიაში, ბიოტექნოლოგიაში*	625
<i>ე.შაფაქიძე, ვ.მაისურაძე, მ.ნადირაშვილი.</i> კლინკერის თვისებებზე მამოდიფიცირებელი ოქსიდების BaO და SO ₃ გავლენის კვლევა*	629
ინფორმაცია ავტორებისათვის	630

* რეზიუმე

International Scientific Conference

“MODERN RESEARCHES AND PROSPECTS OF THEIR USE IN CHEMISTRY, CHEMICAL ENGINEERING AND RELATED FIELDS”

Featured articles and summaries

Part II

<i>Lesław Górniak</i> . Chemical Security as a Synthesis of Sciences	445
<i>Sh.Tagiyeva, N.Aliyeva, L.Qasimova, R.Akhverdiyev, E.Ismailov</i> . Hydrogenation of Carbon Dioxide over Fe-Zr/Al and Fe-Ni/Al Oxide Catalysts	455
<i>S.Abasov, A.Aliyeva, S.Agayeva, R.Zarbaliyev</i> . The Formation of Intermolecular C-C Bonds as a Function of Temperature with Participation of C ₃ -C ₄ Alkane	459
<i>D.Mirkhamitova, S.Nurmanov, O.Ruzimuradov</i> . Nanostructural Catalysts for Synthesis of N-Vinylmorpholine	463
<i>M.A.Mahkamov, M.G.Muhkamediev</i> . Polymeric Compositions on the Basis of Polymeric Acid and Bentonite	467
<i>Kh.I.Akbarov</i> . Obtaining of Nanodispersion Silica	474
<i>T.V.Shakiyeva, B.T.Dossumova, B.B.Baizhomartov, V.S.Yemelyanova</i> . The Fundamental and Technological Aspects of the Processing of Fly Ash of Thermal Power Plants To Produce New Valuable Products From It	476
<i>V.V.Tkach, S.C.Oliveira, W.Freitas, R.Ojani, V.S.Neves, M.O..Espínola, P.I.Yagodynets</i> . The Mathematical Description for Rhenium Electrodeposition over Complex-Forming Conducting Polymer	480
<i>A.A.Jazie</i> . Optimization of Biodiesel Production from Mustard Oil	486
<i>E.Topuria, N.Khetsuriani, E.Usharauli, K.Goderdzishvili, I.Mchedlishvili</i> . Elaboration of Briquette Fuel Compositions Aand Technologies for their Production	492
<i>V.G.Tsitsishvili, E.N.Topuria, N.T.Khetsuriani, K.G.Goderdzishvili, K.G.Ebralidze</i> . Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Norio Oil	495
<i>N.T. Khetsuriani, E.A.Usharauli, Q.G.Goderdzishvili, E.N.Topuria, M.N.Chkhaidze, V.G.Tsitsishvili</i> . Investigation of New Wells of Satskhenisi Crude Oil	501
<i>G.Sh.Papava, M.B.Gurgenishvili, I.A.Chitrekashvili, E.Sh.Gavashelidze, Sh.R.Papava, Z.N.Chubinishvili, N.Khotenashvili</i> . Structural Changes of Polyphenyleneoxides in the Process of Friction	504
<i>G.Sh.Papava, M.B.Gurgenishvili, I.A.Chitrekashvili, N.S.Dokhturishvili, N.S.Gelashvili, K.R.Papava, R.G.Liparteliani</i> . Preparation of Polymerized Nitrogenous Fertilizers	509
<i>T.Laperashvili, A.Chanishvili, Sch.Lomitashvili</i> . Indium Phosphide Quantum Dots on Gallium Phosphide	512
<i>A.Oakley, D.Macharadze, M.Ratishvili, L.Rukhadze, B.Margiev, L.Chkhartishvili</i> . Modification of Chromium Steel by Nano-Oxide Composite	516
<i>J.Mosia, G.Nikolaishvili, A.Julukhidze, M.Chumbadze, L.Sigua</i> . Modeling of Smelting of Ferrosilicoaluminum by Using Tkibuli Coal Tailings for Raw Material	520

<i>T.Shamatava</i> . New Source of Alternative Energy – Plant “Eichornia”	523
<i>N.Lomidze, Z.Arabidze, L.Kartvelishvili, T.Guruli, E.Ukleba, I.Kvatashidze</i> . Extraction of Gold, Silver And Copper from Enrichment Tails of Rebellious Sulfide Ores by Bacterial-Chemical Method	526
<i>L.Chochia, L.Kartvelishvili, E.Ukleba</i> . Development of Technology of Gold Extraction from Madneuli’s Gold-Bearing Quartzite Deposits	530
<i>L.Chochia, L. Kartvelishvili, J.Kakulia, S.Jalaghania</i> . The Cleaning Sewage of Madneuli by Sorption Method	535
<i>K.T.Archvadze, T.I.Megrelidze, I.R.Chachava</i> . The Use of Polycarbonate for Drying Agricultural Products	539
<i>T.Masiukovich, A.Bakuridze, T.Murtazashvili</i> . The Study of Mineral Composition of Sulphide Silt Peloids Spread in Adjara Region by Using X-Ray Phase Method of Analysis	541
<i>N.Gorgaslidze, L.Nadirashvili, G.Erkomaishvili, N.Nizharadze</i> . Comparative Study of Some Physico-Chemical Properties of Fruit Bromelain and Stem Bromelain from Ananas Comosus for Development of the Methods of Standardization	546
<i>N.Gorgaslidze, N.Nizharadze, L.Nadirashvili, G.Erkomaishvili</i> . The Study of Some Properties of Papain Containing Gels	550
<i>T.Murtazashvili, M.Djokhadze, K. Sivsivadze, N.Nijaradze, M.Murtazashvili, P.Tushurashvili</i> . The Qualitative and Quantitative Assay of Organic Acids in Active Pharmaceutical Ingredient of „Camelyn M”	553
<i>T.Murtazashvili, M.Djokhadze, K.Sivsivadze, B.Nozaдзе, N.Imnadze</i> . Development of HPLC Method for Determination of Caffeine in Energy Drinks	556
<i>M.Labartkava</i> . The Use of Modern Physical-Chemical Methods of Substance Analysis in the Analysis of Georgian Red Wine	561
<i>K.Ebralidze, M.Khachidze, G.Kandelaki, V.Tsitsishvili</i> . Influence of Ultrasound on Supercritical Fluid Extraction of Oils from Botanic Matrix	564
<i>O.Lomtadze, A.Dolidze, N.Shalvashvili</i> . Innovative Formulations of Means of Plants Protection by Use of Local Raw Materials	567
<i>S.Urotadze, N.Osipova, T.Kvernadze, V.Tsitsishvili</i> . Ion Exchange Properties of Georgian Scolecite	570
<i>Z.Asalmazashvili, G.Zakharov, G.Mikaberidze, M.Chikhradze, G.Tavadze, G.Oniashvili</i> . Elaboration the Technology for Production Fine-Grained Structure Powder Composites BN, B ₄ C and B _x C _y N _z in B-C-N System by SHS Method*	582
<i>B.Purtseladze, G.Tatishvili, J.Burdjanadze, G.Tsivtsivadze, G.Burdjanadze</i> . Ozone in Chemical Technology*	592
<i>L.Gabunia, I.Kamushadze, I.Gejadze</i> . Research of the Possibility of Receiving Acid- and Heat-Resistant Continuous Fiber Glass with Use Manganiferous Waste Products*	596
<i>L.Japaridze, Ts.Gabelia, Et.Saluqvadze, N.Osipova, T.Kvernadze, S.Urotadze</i> . Hydrolysis of the Plant Wastes to Obtain Natural Ligands*	599
<i>G.Zakharov, G.Tavadze, Z.Asalmazishvili, G.Oniashvili, G.Mikaberidze, A.Chirakadze</i> . Obtaining Ligatures from Fine Grained Particles of Manganese Waste by Technology-SHS Metallurgy	604

* Summary

<i>L.Bagaturia, B.Purtseladze.</i> Thermogravimetric Study of the Mixture Chalcopyrite and Manganese Oxide Concentrate after the Joint Mechanical Activation*	607
<i>G.Tsagareli, N.Maisuradze, L.Batsanadze, Sh.Makhatadze, M.Soselia.</i> An Electrochemical Method of Obtaining of the Active Manganese Dioxide Powder for Current Sources*	610
<i>G.A.Magalashvili.</i> Interpretation of Conditions of Opal-like Margin Formation in Agate-Chalcedony Geodes and Revealing of Hydrothermal Metasomatic Zeolitization within it*	616
<i>M.Mantskava.</i> The Reaction of the Microcirculation and Hemorheology in the Bemiparin During Experiments*	621
<i>V.B.Akopyan, M.B.Mirtskhulava, George Nassar, A.D.Tsibadze.</i> Ultrasound in Medicine, Biology, Biotechnology*	625
<i>E.Shapakidze, V.Maisuradze, M.Nadirashvili.</i> Research of Influence of the Modifying BaO and SO ₃ Oxides on Properties Of Cement Clinker*	629
INFORMATION for AUTHORS	630

Международная научная конференции

«СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИИ,
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И СМЕЖНЫХ ОБЛАСТЯХ»

Избранные статьи и резюме

Часть II

<i>Л.Горняк.</i> Химическая безопасность как синтез наук*	454
<i>Ш.Тагиева, Н.Алиева, Л.Гасымова, Р.Ахвердиев, Э.Исмаилов.</i> Гидрирование диоксида углерода на Fe-Zr/Al и Fe-Ni/Al оксидных катализаторах*	458
<i>С.И. Абасов., А.Э.Алиева, С.Б.Агаева, Р.Р.Зарбалиев.</i> Температурная зависимость образования межмолекулярных С-С связей с участием C ₃ -C ₄ алканов*	462
<i>Д.Мирхамитова, С.Нурманов, О.Рузимурадов.</i> Наноструктурные катализаторы для синтеза N-винилморфолина*	466
<i>М.А.Махатов, М.Г.Мухамедиев.</i> Полимерные композиты на основе полимерных кислот и бентонитов*	473
<i>Х.И.Акбаров.</i> Получение нанодисперсного кремнезема*	475
<i>Т.В.Шакиева, Б.Т.Досумова, Б.Б.Байжомартов, В.С.Емельянова.</i> Фундаментальные и технологические аспекты переработки золы-уноса тепловых электростанций для производства новых ценных продуктов из нее*	479
<i>В.В.Ткач, С.С.Оливейра, В.Фрейтас, Р.Оджан, В.С.Невес, М.О.Г.Эспинола, П.И.Ягодинец.</i> Математическое описание электроосаждения рения на поверхности комплексобразующего проводящего полимера*	485
<i>А.А.Джази.</i> Оптимизация производства биодизеля на базе горчичного масла*	491
<i>Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушарапули, К.Г.Годердзишвили, И.Дж.Мчедлишвили.</i> Разработка композиций и технологий для производства брикетного топлива*	494
<i>В.Г.Цицишвили, Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, К.Г.Годердзишвили, К.Г.Эбралидзе.</i> Полициклические ароматические углеводороды нефти Норю*	500
<i>Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушарапули, К.Г.Годердзишвили, Э.Н.Топурия, М.Н.Чхаидзе, В.Г.Цицишвили.</i> Исследование нефти новых скважин Сацхениси*	503
<i>Г.Ш.Папава, М.В.Гургенишвили, И.А.Читрекашвили, Е.Ш.Гавашелидзе, Ш.Р.Папава, З.Н.Чубинишвили, Н.Хотенашвили.</i> Структурные изменения полифениленоксида в процессе трения*	508
<i>Г.Ш.Папава, М.Б.Гургенишвили, И.А.Читрекашвили, Н.С.Дохтуришвили, Н.С.Гелашвили, К.Р.Папава, Р.Г.Липартелиани.</i> Получение полимеризованного азотного удобрения*	511
<i>Т.Лаперашвили, А.Чанишвили, Ш.Ломиташвили.</i> Квантовые точки фосфида индия на фосфиде галлия*	515

* Резюме

- А.Оклей, Д.Мачарадзе, М.Ратишвили, Л.Рухадзе, Б.Маргиев, Л.Чхартишвили.* 519
Модифицирование хромистой стали нано-оксидным композитом*
- Дж.Мосия, Г.Николайшвили, А.Джухидзе, М.Чумбадзе, Л.Сигуа.* 522
Моделирование выплавки ферросиликоалюминия с использованием в качестве сырья отходов обогащения Ткибульских углей*
- Т.Р.Шаматава.* 525
Новый источник альтернативной энергии — растение Эйхорния*
- Н.Н.Ломидзе, З.Д.Арабидзе, Л.Г.Картвелишвили, Т.С.Гурули, Э.Н.Уклеба, И.Р.Кваташидзе.* 529
Извлечение золота, серебра и меди бактериально-химическим методом из труднообогатительных сульфидных рудных хвостов обогащения*
- Л.Ш.Чочия, Л.Г.Картвелишвили, Э. Н.Уклеба.* 534
Разработка технологии извлечения золота из золотосодержащих кварцитов Маднеульского месторождения*
- Л.Чочия, Л.Картвелишвили, Дж.Какулия, С.Джсалагания.* 538
Очистка Маднеульских сточных вод сорбционным методом*
- К.Т.Арчвадзе, Т.И.Мегрелидзе, И.Р.Чачава.* 540
Применение поликарбоната для сушки сельскохозяйственной продукции*
- Т.Масюкович, А.Бакуридзе, Т.Муртазашивили.* 545
Исследование распространенных в Аджарском регионе иловых сульфидных пелоидов на содержание минеральных веществ методом рентгенофазового анализа*
- Н.Горгаслидзе, Л.Надирашвили, Г.Еркомаишвили, Н.Нижарадзе.* 549
Сравнительное изучение некоторых физико-химических свойств бромелаина, полученного из плода и стебля ананаса (*Ananas comosus L. Merr.*) с целью их стандартизации*
- Н.Горгаслидзе, Н.Нижарадзе, Л.Надирашвили, Г.Еркомаишвили.* 552
Изучение некоторых свойств папаин-содержащих гелей*
- Т.Муртазашивили, М.Джухадзе, К.Сивсвадзе, Н.Нижарадзе, М.Муртазашивили, П.Тушурашвили.* 555
Качественное и количественное определение органических кислот в субстанции Камелин М*
- Т.Муртазашивили, М.Джухадзе, К.Сивсвадзе, Б.Нозадзе, Н.Имнадзе.* 560
Разработка методов высокоэффективной жидкостной хроматографии определения кофеина в энергетических напитках*
- М.О.Лабарткава.* 563
Использование современных физико-химических методов установления состава и структуры химических соединений для анализа грузинских красных вин*
- К.Эбралидзе, М.Хачидзе, Г.Канделаки, В.Цицишвили.* 566
Влияние ультразвука на экстракцию растительных масел суперкритической двуокисью углерода*
- О.Г.Ломтадзе, А.В.Долидзе, Н.И.Шалвашвили.* 569
Инновационные формуляции средств защиты растений с использованием местного сырья*
- С.Уротадзе, Н.Осипова, Т.Квернадзе, В.Цицишвили.* 574
Ионообменные свойства Грузинского сколецита
- З.Асламазашивили, Г.Захаров, Г.Микаберидзе, М.Чихрадзе, Г.Тавадзе, Г.Ониашвили.* 583
Разработка технологии получения мелкоструктурных порошковых композитов VN, V₄C и V_xC_yN_z методом СВС в системе В-С-N*

* Резюме

<i>Б.Х.Пурцеладзе, Г.Д.Татишвили, Д.А.Бурджанадзе, Г.Н.Цивцивадзе, Г.Д.Бурджанадзе.</i> Озон в химической технологии*	592
<i>Л.Габуниа, И.Камушадзе, И.Гедждадзе.</i> Исследование возможности получения кислотоустойчивого и термоустойчивого непрерывного стекловолокна с использованием марганецсодержащих отходов*	596
<i>Л.Джапаридзе, Ц.Габелиа, Э.Салуквадзе, Н.Осипова, Т.Квернадзе, С.Уротадзе.</i> Гидролиз растительных отходов для получения биологически активных природных лигандов*	599
<i>Г.В.Захаров, Г.Ф.Тавадзе, З.Г.Асламазашвили, Г.Ш.Ониашвили, Г.В.Микаберидзе, А.А.Чиракадзе.</i> Получение лигатур из мелкодисперсных частиц марганцевых отходов технологией СВС – металлургии	600
<i>Л.В.Багатурия, Б.Х.Пурцеладзе.</i> Термогравиметрическое исследование смеси халькопиритных и оксидных марганцевых концентратов после совместной механоактивации	605
<i>Г.А.Цагарели, Н.Г.Майсурадзе, Л.И.Бацанадзе, Ш.М.Махатадзе, М.В.Соселия.</i> Электрохимический метод получения диоксида марганца для источников тока	608
<i>Г.А.Магалашвили.</i> Расшифровка природы и условий формирования опаловидной оторочки агат-халцедоновых обособлений и выявление в ней гидротермально-метасоматической цеолитизации	611
<i>М.Манцкава.</i> Реакция микроциркуляции и гемореологии крови в эксперименте на бемипарин	617
<i>В.Б.Акопян, М.Б.Мирицхулава, Ж.Нассар, А.Д.Цибадзе.</i> Ультразвук в медицине, биологии, биотехнологии	622
<i>Е.В.Шапакидзе, В.Н.Майсурадзе, М.Э.Надирашвили.</i> Исследование влияния модифицирующих оксидов ВаО иSO ₃ на свойства цементного клинкера	626
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ	630

* Резюме

საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია

„თანამედროვე კვლევები და მათი გამოყენების პერსპექტივები
ქიმიაში, ქიმიურ ტექნოლოგიასა და მომიჯნავე დარგებში“

მიძღვნილი რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის
დაარსების 60 წლის იუბილეს
2016 ქლის 21-23 სექტემბერი, ურეკი, საქართველო

რჩეული სტატიები
ნაწილი II

International Scientific Conference

“MODERN RESEARCHES AND PROSPECTS OF THEIR USE IN
CHEMISTRY, CHEMICAL ENGINEERING AND RELATED FIELDS”

Dedicated to the 60th anniversary of R.Agladze Institute of Inorganic Chemistry and
Electrochemistry
September 21-23, 2016, Ureki, Georgia

Featured articles
Part II

Международная научная конференции

«СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ
ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИИ, ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И СМЕЖНЫХ
ОБЛАСТЯХ»

посвященная 60-летию основания Института неорганической химии и
электрохимии им. Р.И.Агладзе
21-24 сентября 2016 года, Уреки, Грузия

Избранные статьи
Часть II

CHEMICAL SECURITY AS A SYNTHESIS OF SCIENCES

Lesław Górniak

Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego

leslaw.gorniak@ichp.pl

Chemical substances may be hazardous, in a toxic, explosive or physical way. Applied science called chemical safety has been developed in order to protect workforce, consumers, neighbourhood of chemical process facilities and environment. That interdisciplinary science applies developments of many natural, technical and humanities, in particular social sciences. Recently chemical safety specialists have been facing new challenges. The beginning of XXI century brought the new risks to the world society due to exploitation of most hazardous properties. The emerging non-state actors in pursue of their destructive goals don't limit themselves to dedicated weapons but reach for every available harmful material or precursor, trying to convert them into destructive mean of terror. The new branch of chemical safety - chemical security is being developed in order to develop prevention and protection measures against such misuse. Chemical security involves even more disciplines than chemical safety. In this paper we will discuss complex nature of chemical safety and security.

Introduction

Chemical substances may be hazardous, in a toxic, explosive or physical way. Applied science called chemical safety has been developed in order to protect workforce, consumers, neighbourhood of chemical process facilities and environment. That interdisciplinary science applies developments of many natural, technical and humanities, in particular social sciences. Recently chemical safety specialists have been facing new challenges. The beginning of XXI century brought the new risks to the world society due to exploitation of most hazardous properties. The emerging non-state actors in pursue of their destructive goals don't limit themselves to dedicated weapons but reach for every available harmful material or precursor, trying to convert them into destructive mean of terror. The new branch of chemical safety - chemical security is being developed in order to develop prevention and protection measures against such misuse. Chemical security involves even more disciplines than chemical safety. In this paper we will discuss complex nature of chemical safety and security.

Managing safety begins with evaluation of chemical substances hazardous properties. Hazards are assembled in four main groups: hazardous with regard to reactivity, reaction with living organisms, reaction with environment and reaction with atmosphere. Those groups consist of several classes, e.g. reactive hazards include explosives, flammable, pressurised gases, pyrophoric substances, self heating, emitting flammable gases when reacting with water, oxidizing and corrosive to metal. Reaction with living organisms include several mechanisms of toxicity, tissue corrosiveness, respiratory or skin sensitizing, aspiration toxicity which is a physical effect not reaction with tissues or entering metabolism. Environmental hazards are described by various mechanisms of ecotoxicity. The only identified as requiring classification atmospheric hazard is ozone layer depletion. Safety of use includes calculation of each hazardous substance/mixture emission during predicted use time and conditions, followed by assessments whether its value exceeds what is generally accepted as safe. Different approach and methodology has to be applied when managing safety of processing. The energy of reaction and its capacity to form heat and mechanic wave in case of accident as well as flow and concentration of harmful plume have to be calculated for various possible runaway scenarios. The results help to organize prevention and engineer layers of protection in order to reduce associated risks. When replacing random accident caused by error or malfunction with intentional act, safety managers have to take into consideration not only present material and process conditions but include possibility of process and infrastructure alteration in attempt to maximise the impact in terms of injuries numbers and gravity.

Safety management engineers require tools belonging to several scientific domains. Reaction thermodynamics and kinetics are needed to calculate reaction rate, its dependence on temperature pressure, reaction mass composition. Physical chemistry and material science need to be used when assessing possibility of equipment rupture. Physics of mass and heat flow is needed to assess velocity and other parameters of incidental emission. Most of scientific developments from those core sciences were assembled in process engineering and its branch process safety engineering. The latter, beside chemistry and physics, employs Boolean algebra, logic analysis, probability theory and statistics. The product of release react with organic matter and enter metabolism pathways in living organisms The effect vary from acute to multiple generations so studying toxicity involves different branches of biological sciences.

Security or safety of intended releases involves social interactions employing behavioural sciences including psychology and sociology. Since in modern world safety and security involve complex societal or industrial organisms, the tools originating from management and organisation sciences using mathematical modelling, algorithm analysis and some elements of economy and engineering are employed. Chemical safety and security are thus interdisciplinary sciences oriented strongly on practical aspects and requirement of producing ready-to-use solutions. In the same time they are not heavily loaded neither advanced in theory. On a classical theory vs. practice graph they may be located in so called Edison's quadrant presented on a Figure 1.

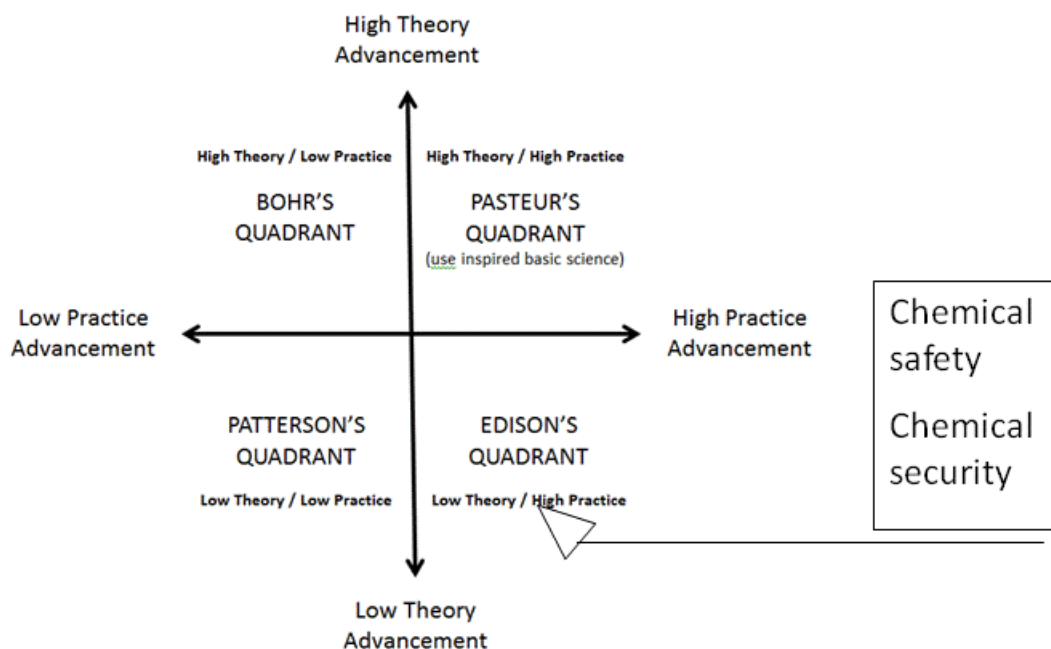


Figure 1. Placement of chemical safety and security on a practice vs. theory graph.

It is a generally adopted axiom that “safety is unity”. To represent that axiom, safety may be expressed as a sum of its components, as presented in a Formula 1:

$$(1) S = S_{P+} S_u + V_{sec}$$

Where S represents components of safety, V – represents vulnerability (explained further in the text) and suffixes respectively represent

(P- process; U – use; Ext- external action)

The concept of total safety or safety as unity is presented on a figure 2.

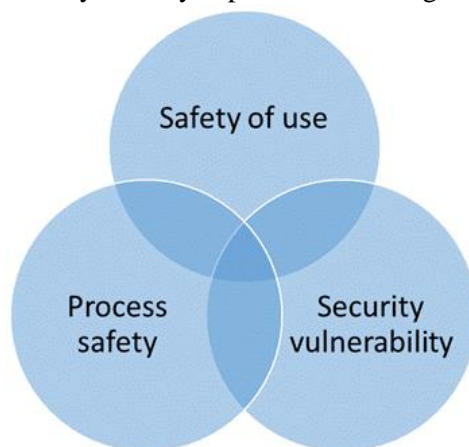


Figure 2. Total safety or safety as unity

Area delineated by bold line represents overall S(afety). It is a sum of process safety, safety of use and security. Part of the area is category specific – managing safety in that category doesn't influence other categories. A part of the area, shaded in cross-line pattern, is common meaning that managing

safety in one category suffices in reducing overall risk. If any of the categories is left unchanged i.e. risk or vulnerability are not reduced, the overall safety management is incomplete.

The safety management can be represented as consisting of several blocks as presented on a Figure 3:

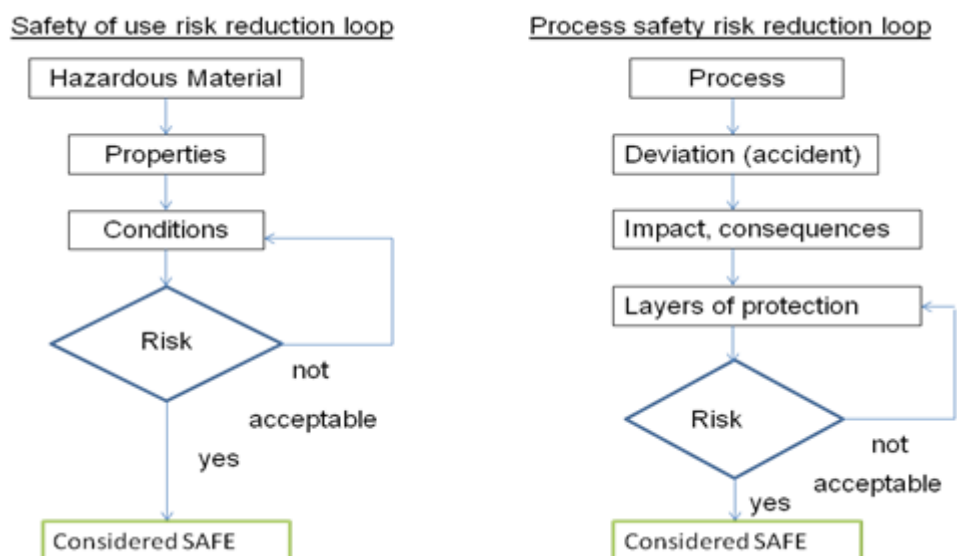


Figure 3. Safety risk reduction loops

Hazardous properties

The most direct science involved in explaining harmful properties is toxicology. For the purpose of visualisation, quantification and ease of communication, toxicology has been amended with interfaces of technical scientific nature. Toxic effects require quantification that are difficult to develop on the basis of toxicology itself. Most substances subject to safety management are xenobiotics i.e. they don't naturally occur in organisms. Metabolism of those substance require detailed pharmacologic and pharmacokinetic studies. To be reliable, the effects are to be observed on representative populations and evaluated statistically. Allometric scaling has to be employed in order to convert the results of animal studies to humans. The principles of inter-species dose extrapolation are poorly understood and applied [1]. The Formula 2

$$(2) \quad P=aW^b$$

giving the relationship between whole body metabolic rate and body size where P is the physiological parameter (metabolic rate) and W is the body weight in kilogram is based on observations and correlation of experimental data rather than adoption of theoretical model. Exponents are thus not constants and have no physiological meaning by themselves. Scaling is one of the techniques since toxicokinetics and toxicodynamics vary from childhood through adult to elderly organisms.

The results of effects on human populations are rarely available. It is common practice to run test on animals and extrapolate the results to humans. That extrapolation is never straightforward and is depending on various mechanisms. Before the experimental data are expressed as parameters to be observed, they undergo several adjustments due to necessity of standardisation, determination of confidence level and safety margins. The final number considered as applicable for safety analyses is a Derived Minimum of No-effect Levels (DMEL or DNEL). These numbers take into account corrections for all species used in studies or observations, duration normalisation as well as data uncertainties. They are derived from experimental, statistically adjusted "No Adverse Effect Levels" (NOAEL) values. An example of how far experimental toxicity data fall from the derived values used in hazard communication is presented below.[2]

If observed NOAEL for adrenal glands is 10 mg/kg body weight/day obtained from experimental data on rats, it requires correction

- dermal absorption at human i 2 times less than in rats
- interspecies Adjustment factor: 10

- Intraspecies Adjustment (uncertainty) factor: 5

- Dose-response factor: 3

- Duration: 2

Thus overall Assessment factor: $0,5 \times 10 \times 5 \times 3 \times 2 = 150$

DNEL = $10 \text{ (NOAEL)}/150 \text{ (AF)} = 0,06 \text{ mg/kg/bw/day}$

AF –adjustment factor

The above consideration has been introduced to present how deep adjustment and correction originating from scientific theory and technical adjustments is needed to standardise initial observation data. It is also worth noticing how large safety margin is adopted when deriving numerical values used in “safe conditions” assessment.

Hazardous processes

Properties of substances characterise intrinsic hazard due to substances participating in a process. They alone cannot represent a total process hazard. The other, equally important are conditions where those substances are manufactured, processed or otherwise handled. The hazards of use depend on condition of use, time of exposure and potentially applied protection measures. The hazard of process depends of present substances, process parameters, local climate, terrain, infrastructure, complexity. It is assumed that nearly 80% of all accidents are due to a human error, only the reminder due to the other factors such as unpredicted equipment failure, material defect, natural disaster etc. Proper management, education and technical culture of personnel are the most important factors determining process safety.

The phenomena governing industrial catastrophic or accidental emissions include evaporation, boiling liquid evaporation, evaporation combined with fire or other reactions, release of pressurised gasses, explosion, deflagration and detonation. Those phenomena result in propagation of vapour or aerosol cloud, mechanical wave and heat wave.

Emission of compressed gases may be solved with the use of selected equations of state. In the simplest model of an instantaneous release a flash evaporation calculable with thermodynamic tools is possible. In all other cases, when released flow is not instantaneous flow mechanic calculations have to be combined with thermodynamics to produce particular applicable models, e.g. stable (usually for small holes) or not unstable (for larger ruptures) flow from vessels or pipelines. Engineering arrangements of the hardware may influence how far the flowing fluid is from adiabatic conditions. It may be mentioned at this stage that in security related cases which often assume emission triggered by a shock wave caused by planted explosive materials a forced dispersion occurs. The particles of material dispersed in such a way differ in size and physical state from a cloud emitted as a result of catastrophic rupture. In all but compressed gas or boiling liquids cases the process mixtures are released in the form of near-isothermally evaporating droplets nearing spray release.

The subject of the above discussion were primary events. Each of primary events triggers other events requiring subsequent and independent calculations. Liquid release for example usually results in forming of a pool evaporating liquid which velocity depending on thermodynamic properties of liquid but also atmospheric conditions including temperature, humidity air velocity over the pool, heat transfer to/from the pool, dike and platform shape, material, obstacles on the dispersion direction, liquid-to soil penetration. The latter is probably the most complex depending on the soil composition, geometry, humidity and penetrating properties. In case of low-boiling liquid and liquid being released above its boiling temperature the model is yet more complicated because of vapours flowing counter-currently to the penetrating liquid flow.

Process safety engineering [3]

The goal of process safety engineering is to characterise and calculate risk then assess it against adopted risk level standards. In assessing risk it is necessary to calculate emission of material, mechanical wave and heat wave. Each of those phenomena may follow different models depending on primary cause like rupture, malfunction or runaway reaction. Some types of primary causes are linked to particular model e.g. catastrophic rupture of cryogen or low-boiling liquid is followed by near-adiabatic pool evaporation but in practice the models are more complex and include for example flash evaporation, vessel or pool evaporation, jet evaporation, two phase flow, cryogen liquid evaporation, film boiling, pool boiling, boiling with accompanied fire, explosion and several other models. The models for different types of flow are created in the similar manner. If emission is combined with reaction resulting in fire or sudden volume/pressure build up, heat and mechanic wave effects are formed. There are models

describing each of those types depending on initial conditions, land shape, atmospheric conditions, reaction speed and other factors.

Risk quantification

Fault tree analysis

The ultimate goal of process safety analysis is to reduce risk. In most simplified version risk can be presented in a form of equation

$$(3) R(e) = H(e) * P(\Sigma e_i)$$

where R is a risk of an event e

H is a hazard (of summarised impact)

P is probability of a sum of events sequence (i)

In order to assess risk both impact of an accident and its probability are to be calculated. Impact calculation is based on semi-empirical models described above. Probability is adopted on the basis of heuristics or expert judgement. Then, impact and probability are to be linked together. Several methods of assessing risk by linking probability with impact does exist. One of those methods is fault tree analysis (FTA). To run FTA, a scenario has to be adopted. A visualisation of scenario-based FTA is presented on a Figure 4.

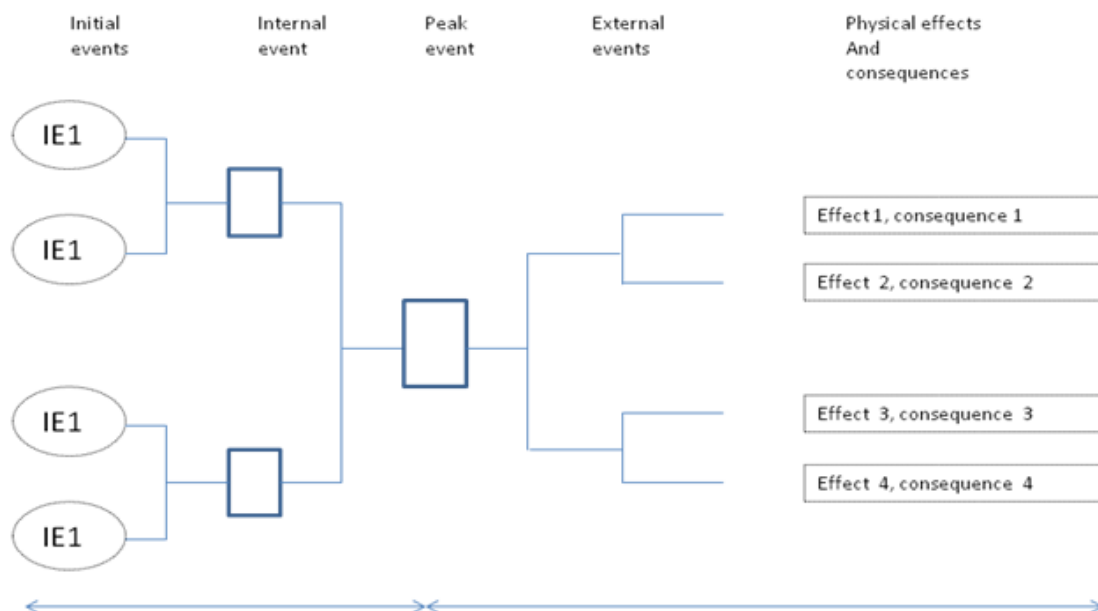


Figure 4. Fault tree analysis for a sequence of events

What to this moment was called an accident or event, in FTA diagram is called external event. Each of the external events has a series of initial and internal and one peak event. Each external event has its impact and a path leading to that event has a probability: a product of probabilities of each step.

Initiating events include human errors, material or machinery failures.

Failure rate is usually assessed on the basis of historical data and any other existing factors e.g. equipment manufacturer's information. Probability, which has to be assessed as one of the risk factors is traditionally a function of failure occurrence and time as presented in the Formula (4)

$$(4) P = 1 - \exp(-\alpha t) \text{ where } \alpha - \text{occurrence rate, } t - \text{time}$$

Internal events include technical failures of existing safety or security systems.

Peak event is a release of: (i) material (ii) energy, mechanical or in a form of heat.

External events include external exceptional conditions (extreme weather) and performance of safety systems belonging to the layers of protection.

Only certain paths and scenarios are selected for a next step: risk reduction analysis. In most cases a sequence most probable and the one having the highest impact are further considered.

Consequences in probable numbers of injuries and damages are finally quantified. Product of quantified consequence and its probability is a resulting risk. If that risk is acceptable, the process is

considered safe, otherwise, the additional components have to be introduced to the layers of protection, to reduce consequences (impact or probability of occurrence).

For practical reasons further risk description has to depart from science based theory. The categories of risk assessed for different impact endpoints are presented in the descriptive way. The example of assigning categories to the particular descriptions is given in a Table 1. The content is , for the sake of brevity limited to two extreme (lowest and highest) categories:

Table 1. Description of accident category

	Overall	Employees	Community	Environment	Property	Image
Cat I	Negligible	Minor injuries	No	No	Do minimis	No public interest
Cat V	Catastrophic	Fatalities	Major injuries or fatalities	Environmental catastrophe	Weighting on company's existence	International level media coverage

Conversion of the results of calculations for given categories matched with frequencies is done by arbitrary assigning the numerical value representing risk. The procedure is presented in the Table 2.

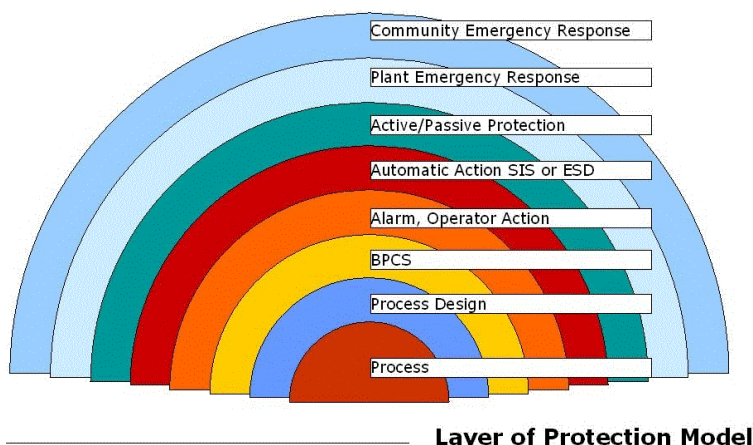
Table 2. Measured risk matrix

Category \ Frequency	Cat. I negligible	Cat. II small	Cat. III medium	Cat IV large	Cat. V Catastrophic
Very frequent	7	8	9	10	11
Frequent	6	7	8	9	10
Moderately frequent	5	6	7	8	9
Occasional	4	5	6	7	8
Rare	3	4	5	6	7
Very rare	2	3	4	5	6
Almost impossible	1	2	3	4	5

Thus obtained numerical values representing risk are indicating whether to consider or not in further analysis and adoption of layers of protection.

Layers of protection

Protection against individual and combined risks is done in the way of installing multiple layers of protection [4]. The analysis which layers and how are to be installed is called layers of protection analysis (LOPA) and is a simplified form of risk assessment.



The visual concept is presented on a Fig. 5, together with short description if the domains taken into consideration.

Figure 5.

The origin of that approach comes from the need to systematise and make implementation of risk analysis an objective process, based on documented decisions. That process beforehand was often subject to incremental, emotional and subjective influence.

LOPA include the following steps Block description. LOPA begins

with estimation of consequence and severity. Analysis is normally a continuation of prior study so i order to proceed with the first LOPA step usually either most common or most severe in consequences scenario is chosen. Further steps are applied to one cause-consequence pair at a time. Most of LOPA relies thus on expert judgement based on engineering experience rather than on scientific foundations. Elements of logic and statistics are however employed in the selection of loops and evaluation of probability of failure on demand. Also consequences assessment is based on calculation of release and calculation of its results, given the assumed input data. Those data are either objective, like atmospheric conditions, landform, demography that can be presented quantitatively, or qualitative only, like cultural or behavioural factors.



Figure 6. Steps of Layers of protection analysis

Intention induced incidents, a different concept.

A number of parameters increase significantly if a release is not a result of malfunction or human error but is staged intentionally, e.g. for profit or terror.

The incidents involving intentional origin although exploiting the similar nature of hazards: chemical, radiological or physical, differ in characteristics.

First, some components that are not normally present in a process may be brought in as a result of a planned action. Process engineering treats process as a black box. So if a variation or change of a process occurs, the analysis has to approach it as a different process, having a separate set of input data and accident scenarios.

Secondly, a release may be multiplied or directed where it causes the biggest impact. Such occurrence again generates need to approach it as another process, adds new scenarios or changes probability and impact characteristics.

Third, any material may be moved from its original location to a place where its release is most effective. This fact is never considered by process safety since it belongs to a site physical security or assets protection category. There has been rarely any link in an enterprise decision tree between process safety and physical security. Modern management theory however includes not only a link but considers safety and security as one category in corporate organisational management structure [5].

Fourth, some material may be used as precursors in manufacturing harmful materials and devices.

The external action of unknown capacity and direction implies that probability of such event is impossible to be reliably assessed. Moreover, occurrence of such event takes place off the company limits what make traditionally thinking safety officers believe that it is not company's concern any more. The deficiency of that way of thinking arises from the fact that protection of own company's material is very important layer of protection in reducing site vulnerability.

Taking the four above discussed factors, instead of security risk it is rather more convenient to adopt vulnerability, which is frequency independent, as an objective category. Components of vulnerability are more difficult to quantify than those contributing to safety. While in the case of safety there is a problem of quantifying product of frequency and impact, a common metrics is identified as measurable risk. In the case of vulnerability, there are least 8 components (see Table 3) with no common metrics. The block diagram of security improvement shall be modified to provide for inclusion of all four made above remarks. The security diagram is presented on Figure 7.

Security vulnerability reduction loop

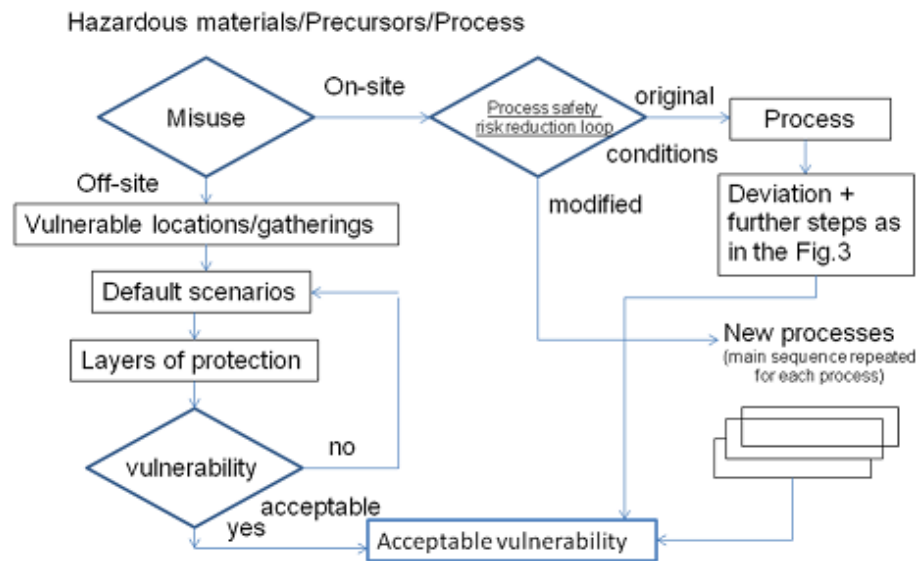


Figure 7. Security diagram

While process safety analysis starts from initial analysis of events, selection of representative events, analysis of scenarios for those selected ones and adoption of layers of protection reducing the final risk, security starts with inventory of operations, selection of critical ones, plant vulnerability analysis and countermeasure analysis.

In process safety analysis, the risk of malfunction during normal work of an object (plant) is assessed. Reduction of this risk includes prevention of malfunctions, reduction of impact and mediation of the consequences.

In process security, exposure of the components and features of an object (plant) to the unpredictable external actions is assessed. The vulnerable components are the intrinsic features of the object, independent of any external factors.

Awareness and culture, what social sciences teach us?

One problem is to assess vulnerability in order to identify areas requiring improvement and assess the results of the undertaken improvement efforts. Vulnerability components relevant to site or enterprise security are listed below:

- Process hazards
- Construction materials hazard
- Workforce
- Training and education
- Land and environment
- Neighbourhood
- Physical security
- Recognisability and availability of information
- Management
 - Problem placement
 - Communication
 - Change
- Organisational culture building

The vulnerability of the above factors has no common metrics. The most suitable methodology used to measure vulnerability is assembling the particular categories into tabular form assigning them numerical values and adopting weight factors. Adoption of weighting factors is a method of overcoming lack of any common metrics. The methodology of converting subjective judgement into numerical values

can be performed in different ways. One recommended is derived by Society of Chemical Manufacturers and Affiliates [6].

As much as there is no common metrics for vulnerability assessment there is no uniform approach to vulnerability improvement either. Reducing vulnerability requires actions at a level of process engineering, material accountancy, land planning, different fields of company management, information management, internal and external communication, staff involvement and continuity management. If activities in all those fields are to be managed together they require an organisational framework initiated at the top level of corporate structure meaning requires managerial coordination and commitment.

Overcoming differences between methodologies used for solving particular problems requires creation of a common platform. Departure from technical sciences and even applied social sciences is needed to create such platform. It is accepted [7] and practiced that a organisational culture in any of its variants serves best as such a platform. A culture and its structure is presented in a Figure 8.

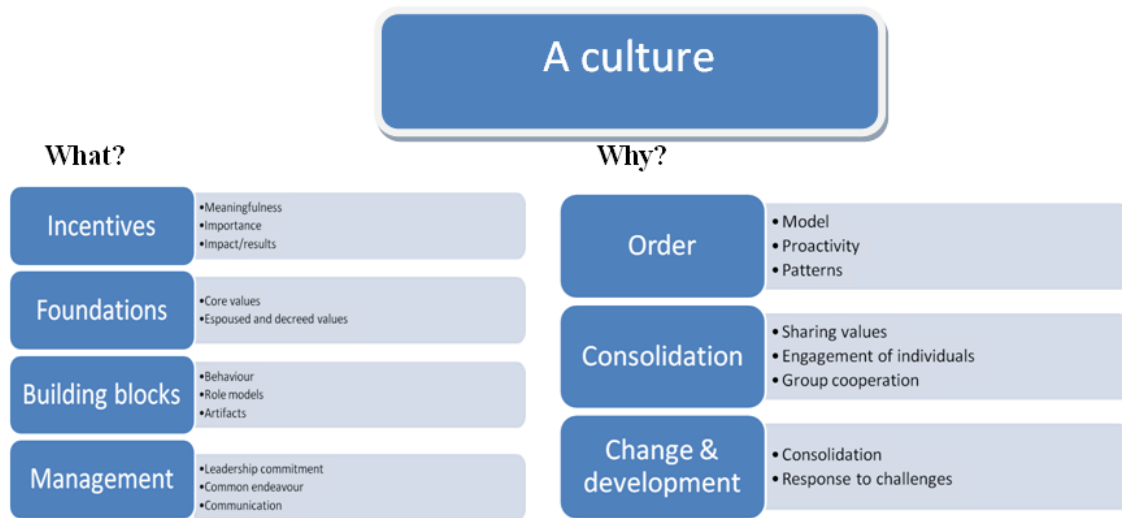


Figure 8. Central position of culture

In our case “a culture” becomes “security culture”. This culture is subsidiary to the archetype of corporate culture usually pictured as one of four types (hierarchical, clan, business and adaptability) [8]. While each of the blocks presented on a Fig. 8 takes its distinguished meaning, the particular methods and solutions depend on an archetype they are to be embedded in. Whatever the way to build a (security) culture is selected, there is – one or more- foundation elements that cannot be missing in an entrepreneurial environment. One such element that has been identified is meaningfulness of work [9]. The meaningfulness of work lies at the foundation of all constructive attitudes of a single employee and in this way is a starting point in formation of safe and secure work and dependent public environment.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Sharma Vijay, McNeill John H. To scale or not to scale: the principles of dose extrapolation and, Br J Pharmacol. 2009 Jul; 157(6): 907–921
2. Guidance on Assessment Factors to Derive a DNEL ECETOC, Brussels, October 2010, <http://www.ecetoc.org/wp-content/uploads/2014/08/ECETOC-TR-110-Guidance-on-assessment-factors-to-derive-a-DNEL.pdf>
3. Methods for the Calculation of Physical Effects (‘yellow book’) CPR 14, Committee for the Prevention of Disasters, 1997, ISBN:9012084970
4. Layers of Protection Analysis, Simplified process risk assessment; Center of Chemical Process Safety, AIChE, New York 2001
5. Kripunov Igor et al. Report of the workshop “In search of sustainable CBRN security Culture”, Centre for International Trade and Security, University of Georgia, USA
6. [6] SOCOMA SVA Manual, . Manual on Chemical Site Security Vulnerability Analysis. Methodology and Model. Society of Chemical Manufacturers and Affiliates, Washington DC. November 2002

7. Schein, Edgar H. (1993), *Organisational Culture and Leadership* (2nd Edition), San Francisco CA: Jossey-Bass
8. Cameron, Kim S. & Quinn, Robert E. (1999), *Diagnosing and Changing Organizational Culture: Based on the Competing Values Framework*, Prentice Hall, ISBN 978-0-201-33871-3
9. Bowie, Norman E. A Kantian theory of meaningful work, □ Cameron, Kim S. & Quinn, Robert E. (1999), *Diagnosing and Changing Organizational Culture: Based on the Competing Values Framework*, Prentice Hall, ISBN 978-0-201-33871-3.

ქიმიური უსაფრთხოება როგორც მეცნიერებების სინთეზი

ლესლავ გორნიაკი

სამრეწველო ქიმიის კვლევითი ინსტიტუტი, ვარშავა, პოლონეთი
რეზიუმე

ქიმიური ნივთიერებები შეიძლება იყოს საშიში ტოქსიკური, ფეთქებადი ან ფიზიკური თვალსაზრისით. გამოყენებითი მეცნიერება - ქიმიური უსაფრთხოება განვითარდა იმ მიზნით, რომ დაცული ყოფილიყო სამუშაო ძალა, მომხმარებლები, ქიმიური პროცესის მოწყობილობების მიმდებარე ტერიტორია და გარემო. ეს დისციპლინათმორისი მეცნიერება იყენებს საბუნებისმეტყველო, ტექნიკური, ჰუმანტარული (სოციალური) მეცნიერებების მიღწევებს. ცოტა ხნის წინ ქიმიური უსაფრთხოების სპეციალისტები აღმოჩნდნენ ახალი გამოწვევების წინაშე. XXI საუკუნის დასაწყისმა მოუტანა ახალი რისკები მსოფლიო საზოგადოებას. ეს რისკები გამოწვეულია განსაკუთრებით საშიში ნივთიერებების გამოყენებით. გამოჩნდნენ არასამთავრობო აქტორები, რომლებიც თავიანთი დესტრუქციული მიზნების მიღწევისას კი არ იფარგლებიან მხოლოდ იარაღით, არამედ ცდილობენ ხელში ჩაიგდონ ნებისმიერი ხელმისაწვდომი მავნე ნივთიერება და გადაიყვანონ ის ტერორის დესტრუქციულ მნიშვნელობაში. ქიმიური უსაფრთხოების ახალი დარგი - ქიმიური დაცულობა განვითარდა იმ მიზნით, რომ უზრუნველყოს პრევენციული და დაცვითი ღონისძიებები ასეთი ბოროტმოქმედების წინააღმდეგ. ქიმიური დაცულობა მოიცავს უფრო მეტ დისციპლინებს ვიდრე ქიმიური უსაფრთხოება. ამ სტატიაში ჩვენ განვიხილავთ ქიმიური უსაფრთხოების და ქიმიური დაცულობის კომპლექსურ ბუნებას.

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ КАК СИНТЕЗ НАУК

Леслав Горняк

Исследовательский институт промышленной химии, Варшава, Польша

РЕЗЮМЕ

Химические вещества могут быть опасными в токсическом, взрывоопасном или физическом отношении. Прикладная наука как химическая безопасность развита для того, чтобы обезопасить рабочих, потребителей, территорию, прилегающую к оборудованию химических процессов, и окружающую среду. Эта междисциплинарная наука использует достижения многих естественных, технических, гуманитарных наук, в особенности общественных наук. Недавно специалисты по химической безопасности оказались перед новыми проблемами. Начало XXI века принесло новые риски мировой общественности. Эти риски вызваны применением особо опасных веществ. Появившиеся негосударственные субъекты, преследуя свои разрушительные цели, не ограничиваются профессиональным оружием, а стараются добраться до каждого доступного опасного материала, пытаясь перевести его в разрушительное террористическое средство. Новая отрасль химической безопасности – химическая защита развивается, чтобы обеспечить предотвращение и защиту от таких злоумышленников. Химическая защита содержит намного больше дисциплин, чем химическая безопасность. В данной статье мы рассматриваем комплексную природу химической безопасности и защиты.

HYDROGENATION OF CARBON DIOXIDE OVER Fe-Zr/Al AND Fe-Ni/Al OXIDE CATALYSTS

Shahla Tagiyeva, Nushaba Aliyeva, Lala Qasimova, Rovshan Akhverdiyev, Etibar Ismailov
Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Sciences,
e-mail: etibar.ismailov@gmail.com.com

The results of a study of Fe-Zr/Al and Fe-Ni/Al oxide systems as catalysts for the methanation of carbon dioxide and the first results of the studies of the distribution of the elements of active components by scanning the surface of Fe-Zr/Al and Fe-Ni/Al oxide catalysts using an X-ray fluorescence microscope as a function of the catalysts preparation, reaction conditions and the nature of the catalytically active composition are given. Electron magnetic resonance of catalyst in combination with on line chromatographic analysis of gas-phase products and XRD studies used to identify the magnetic centers of the catalyst and determination of the dependence of composition of the gas-phase products on the nature and concentration of the magnetic centers.

Introduction

The increase in emissions of carbon dioxide in the atmosphere leads to the deterioration of the ecological state of the environment, climate change [1-3]. One of the solution of this problem is the conversion of CO₂ into valuable chemical products [4, 5]. Among them catalytic hydrogenation of CO₂ is one of the most appropriate and important reaction to produce the fuel and chemicals [6-10]. The hydrogenation of carbon dioxide to methane is thermodynamically favorable reaction ($\Delta G_{298K} = -130,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). But the reduction of the fully oxidized carbon occurs with significant kinetic limitations which require the selection of effective catalysts for achieving acceptable rate and selectivity of the process. These constraints complicate the development of effective catalyst for CO₂ hydrogenation, process technology, whereby to date there are only a few industrial processes which use CO₂. Несмотря на большое количество исследований, по настоящее время идет интенсивный поиск активного и стабильного катализатора гидрирования CO₂, исследуется природа активных центров, механизм гидрирования CO₂, который до сих пор является предметом дискуссий. Despite the large number of studies, at the present time there is an intensive search for active and stable catalyst for hydrogenation of CO₂, the nature of the active sites, mechanism of CO₂ hydrogenation, which are still the subject of debate. The nature of the active sites, the interaction between the active components and the carrier is still open [11-14].

The aim of this work is in the selection of effective catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide process, study the nature of the active centers of this process with a number of modern physical and chemical methods. This paper presents the results of a study of Fe-Zr/Al and Fe-Ni/Al oxide systems as catalysts for the methanation of carbon dioxide, results of a systematic study of elemental composition of the catalyst surface, the distribution of the catalytically active component on catalyst depending on the nature of the active composition, the reaction conditions – mol. ratio CO₂/H₂, temperature and reaction time.

Experimental part

The catalyst samples were tested in the hydrogenation reaction of CO₂ with the molar ratio CO₂ / H₂ of 0.7 to 2.2 was performed in a flow reactor at atmospheric pressure in the range of 733-793K with the chromatographic analysis of the gas phase reaction products in on line mode. Pretreatment of catalyst samples was their calcination in air at 873 K followed by reduction in hydrogen at this temperature. Elemental and phase composition of the catalysts before and after reaction were determined using X-ray fluorescence microscopy, atomic absorption spectroscopy and X-ray diffraction, respectively. For this purpose were used X-ray fluorescence microscope a Horiba XGT 7000, atomic absorption spectrometer AAS iCE 3000, Thermo Scientific, X-ray diffractometer XRD TD 3500, China. Electron magnetic resonance (EMR) spectra of the samples were recorded using the spectrometer JES-PE-3X, Jeol, Japan.

Results and discussions

Results of the chromatographic analysis of the composition of gaseous products of hydrogenation of CO₂ to hydrocarbons on Fe-Zr / Al and Fe-Ni / Al oxide catalysts are presented in Table 1.

Table 1. Results of the chromatographic analysis of the composition of gaseous products of hydrogenation of CO₂ to hydrocarbons on Fe-Zr / Al and Fe-Ni / Al oxide catalysts*

Catalysts	T, °K	Con- version, %	Selectivity, %		
			CH ₄	>C ₂	CO
1,4%Fe-2,3%Zr/Al	633	18.4	41.2	12.6	35.8
	733	28,2	66.4	10.0	23.6
	793	29,8	70.2	13.3	16.5
2,8%Fe-4,6%Zr/Al	633	20.4	55.5	13.1	31.4
	733	34.9	61.7	9.2	29.1
	793	33.8	72.6	12.1	15.3
4,6%Fe-9,2%Zr/Al	633	22.9	62.1	10.3	27.6
	733	39.3	65.3	9.1	25.6
	793	35.8	74.0	11.5	14.5
1,4Fe-1,5Ni/Al	633	31.4	44.2	12.8	32.6
	733	42,2	56.2	15.0	28.8
	793	39,8	69.0	14.7	16.3
2,8Fe-3,0Ni/Al	633	34.6	52.3	11.2	36.5
	733	41.9	60.7	7.0	28.3
	793	38.7	69.6	11.1	19.3
4,6Fe-6,0Ni/Al	633	41.9	61.4	10.3	28.3
	733	49.5	68.3	10.1	21.6
	793	39.8	72.0	10.5	17.5

* Chromatographic analysis is performed every 30 minutes. from the beginning of the reaction.

The results show that the major reaction products CO₂ in the presence of the above hydrogenation catalysts are methane, hydrocarbons >C₂, carbon monoxide and water, and a maximum catalyst activity is shown in both cases at 733K.

Table 2 shows the results of investigating of the distribution of the elements of active components by scanning the surface of 4,6%Fe-9,2%Zr/Al oxide catalyst using an X-ray microscope.

Table 2. The content of Zr and Fe in each of the 5 points of the scanning surface.

Elem	Line	Mass[%]	3sigma	Atomic[%]	Intensity [cps/mA]	Formula	Mass[%]	Molecule [%]
26 Fe	K	13,79	12,64	9,6	181	Fe ₂ O ₃	19,72	15,93
40 Zr	K	59,43	13,38	25,33	975,9	ZrO ₂	80,28	84,07
O		26,78	7,18	65,07				
26 Fe	K	11,06	5,76	7,78	461,88	Fe ₂ O ₃	15,81	12,65
40 Zr	K	62,33	6,1	26,85	3290,37	ZrO ₂	84,19	87,35
O		26,62	3,27	65,37				
26 Fe	K	69,81	0,43	39,94	6216,33	Fe ₂ O ₃	99,81	99,76
40 Zr	K	0,14	0,46	0,05	11,45	ZrO ₂	0,19	0,24
O		30,05	0,24	60,01				
26 Fe	K	16,92	4,76	11,64	1809,6	Fe ₂ O ₃	24,2	19,76
40 Zr	K	56,12	5,04	23,63	7422,49	ZrO ₂	75,8	80,24
O		26,96	2,7	64,73				
26 Fe	K	16,16	4,67	11,15	1742,32	Fe ₂ O ₃	23,1	18,82
40 Zr	K	56,93	4,94	24,04	7614,77	ZrO ₂	76,9	81,18
O		26,91	2,65	64,81				

Note that the data shown in the table were obtained for the case of the scanning of the surface of the catalyst with a spot diameter of 10 microns. These measurements show primarily the enrichment of the catalyst surface with the iron and zirconium structures, as well as significant heterogeneity of the distribution of the elements on the surface of Fe-Zr/Al oxide catalyst. The same pattern is observed for the Fe-Ni / Al oxide catalyst samples both before and after the reaction for 4 hours.

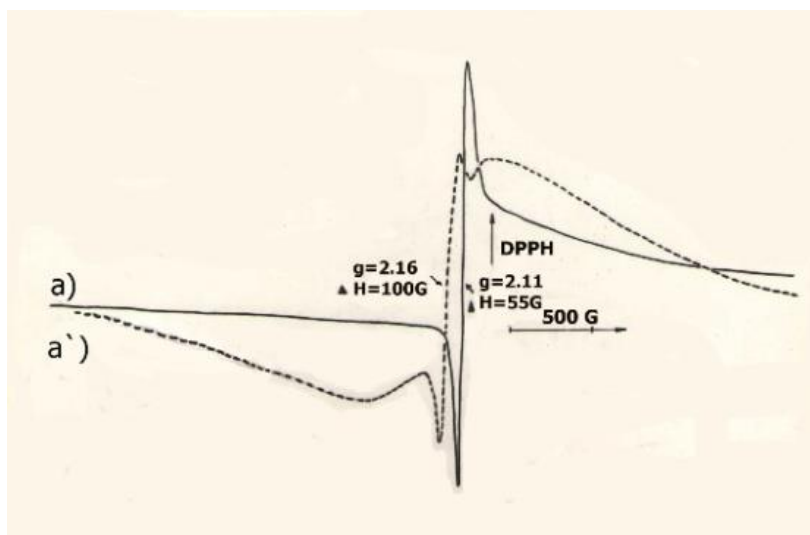


Fig. 1. EPR spectra at room temperature of the initial 4,6%Fe-9,2%Zr/Al (a), and this sample after reaction ('a).

Figure 1 shows the EMR spectrum at room temperature of the 4,6% Fe-9,2%Zr/Al oxide catalyst before and after reaction. As seen from the Fig.1 the EPR spectrum of the initial sample consists of two - broad and narrow signals, and after reaction only one narrow but complicated signal is observed. Both signals belong to superpara-/ferromagnetic iron/iron oxide Fe/FeOx particles of nanometer scale.

Table 3. EMR parameters for the system 4,6%Fe-9,2%Zr/Al reduced at different temperatures under reaction mixture CH₄/H₂.

Catalysts	T,K	Particles Size, nm	Resonance Field, mT	Line Width, mT
2,8%Fe-4,6%Zr/Al	573	7.9	322.2	88.0
	673	10.9	302.0	125.0
	773	14.9	290.7	155.0
	1123	19.9	277.6	176.2

X-ray diffraction data indicate the formation of such particles in the studied systems. According to these data at room temperature the iron is in the form of hematite Fe₂O₃, which transforms into magnetite Fe₃O₄ at 573-623K and at 773-823K is a mixture of iron and reduced iron oxide Fe/FeOx particles.

Summary

This paper presents the results of a study of Fe-Zr/Al and Fe-Ni/Al oxide systems as catalysts for the methanation of carbon dioxide. The first results of a systematic study of elemental composition of the catalyst surface, the distribution of the catalytically active component on the catalyst depending on the method of the catalysts preparation, the reaction conditions – mol. ratio CO₂/H₂ and temperature, the nature of the catalytically active composition by the scanning of the surface of catalysts using the X-ray fluorescence microscope before and after the reaction are given. Method of electron magnetic resonance of catalyst in combination with a chromatographic analysis of gas-phase products and XRD studies of solid products of reaction used to identify the magnetic centers of the catalyst and determination of the dependence of gas-phase composition of the reaction products on the condition and concentration of the magnetic centers. It was shown that grain size of catalysts with superpara-/ferro-magnetic properties calculated from EMR spectra was within of 7-20 nm. It was shown also that the maximum methane yield - 25.7% and 35%, observed for Fe-Zr/Al and Fe-Ni/Al oxide catalysts, respectively, at the reaction temperature 733K.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Olah, A.Goeppert, and G.K.S.Prakash. J.Org.Chem., 2009,487-498.
2. S.N.Riduan, and Y.G.Zang, Dalton Trans., 2010, 39, 3347-3357.

3. M.Mikkelsen, M.Jorgensen, and F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, 43-81.
4. C. S. Song, *Catal. Today*, 2006, 115, 2-32.
5. G.Genty, and S.Perathoner, *Stud. Surf. Sci.Catal.*, 2004, **153**, 1-8.
6. W. Wang, S.Wang, X.Ma and J.Gong, *Chem.Soc.Rev.*, 2011, **40**,3703-3727.
7. B. Hu, C. Guild, S.L. Suib.. *J.CO2 Util.* 2013, **1**, 18-27.
8. S.Saedi, N.A.S.Amin,M.R.Rahimpour. *J.CO2 Util.* 2014, **5**, 66-81.
9. R. Sathawong, N. Koizumi, C. Song, P. Prasassarakich, *J.CO2 Util.* 2013, 3-4,102–106
10. F. Ding, A. Zhang, M. Liu, Y. Zuo, K. Li, X. Guo, C. Song *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53** (45), 17563–17569
11. L.M.Chew, H.Ruland, H.J.Schulte, W.Xia, M.Muhler, *J. Chem. Sciences*,2014, 126, Iss. 2, 481–486
12. N. Utsis, R. Vidruk-Nehemya, M.V. Landau, M. Herskowitz. *Faraday Discuss.* 2016, Jul 4, 188, 545-63.
13. N.Meiri, Y.Dinburg, M.Amoyal, V.Koukouliev, R.V.Nehemya, M.V.Landau MV, M.Herskowitz M. *Faraday Discuss.* 2015,**183**,197-215.
14. M. Bakavoli, Y. Zamani, M.Akbarzadeh.*Petroleum & Coal*, 2014, **56**(5) 480-486.

ნახშირბადის დიოქსიდის კარბონიზაცია Fe-Zr/Al და Fe-Ni/Al კატალიზატორებზე

შახლა ტაგიევა, ნუშაბა ალიევა, ლალა გასიმოვა, როვშან ახვერდიევი, ეტიბარ ისმაილოვი
აზერბაიჯანის ეროვნული სამეცნიერო აკადემიის ნავთობქიმიური პროცესების ინსტიტუტი
 etibar.ismailov@gmail.com

რეზიუმე

პირველად არის წარმოდგენილი Fe-Zr/Al და Fe-Ni/Al ოქსიდურ კატალიზატორებზე კატალიზურად აქტიური კომპონენტის განაწილების შედეგები, რომლებიც მიღებულია რენგენოფლორესენტული მიკროსკოპიით ზედაპირის სკანირების საშუალებით კატალიზატორის შემადგენლობასთან მიმართებაში, რეაქციის ჩატარების პირობების - მოლარული ფარდობის CO₂/H₂, ტემპერატურის და რეაქციის ჩატარების ხანგრძლივობის გავალისწინებით. დადგენილია კატალიზატორებში აქტიური კომპონენტის ბუნების და მისი კონცენტრაციის გავლენა გამოსავალზე, CO₂-ის ჰიდრირების შედეგად წარმოქმნილი აირფაზური პროდუქტების განაწილებაზე. ელექტრომაგნიტური რეზონანსის საშუალებით in situ რეჟიმში დადგენილია 7-20 ნმ ზომის ნაწილაკებით შექმნილი სუპერ-ორთქლი/ფერომანგნუმის სტრუქტურის არსებობა. ნაჩვენებია რომ მეთანის მაქსიმალური გამოსავალი 25,7% და 35% შესაბამისად Fe-Zr/Al და Fe-Ni/Al ოქსიდურ კატალიზატორებზე მიიღწევა 733 K-ზე.

ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА Fe-Zr/Al И Fe-Ni/Al ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Шахла Тагиева, Нушаба Алиева, Лала Гасымова, Ровшан Ахвердиев, Этибар Исмаилов
Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

РЕЗЮМЕ

Впервые приводятся результаты систематического исследования распределения каталитически активного компонента на Fe-Zr/Al и Fe-Ni/Al оксидных катализаторах путем сканирования поверхности с использованием метода рентгенофлуоресцентной микроскопии в зависимости от состава катализатора, условий проведения реакции - мольного отношения CO₂/H₂, температуры и времени проведения реакции. Установлено влияние природы активного компонента и его концентрации в катализаторах на выход, распределение газофазных продуктов гидрирования CO₂. По ЭМР спектрам в режиме in situ установлено наличие суперпара/ферро-магнитных структур с размерами частиц 7-20 нм. Показано, что максимальные выходы метана – 25,7% и 35% на Fe-Zr/Al и Fe-Ni/Al оксидных катализаторах, соответственно, наблюдаются при температуре 733К.

THE FORMATION OF INTERMOLECULAR C-C BONDS AS A FUNCTION OF TEMPERATURE WITH PARTICIPATION OF C₃-C₄ ALKANE

Safa Abasov, Aynura Aliyeva, Surayya Agayeva, Rizvan Zarbaliyev
Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yusif Mammadaliyev,
e-mail: aynura82@yahoo.com

The temperature dependence of associated petroleum gas components was studied by using compositional catalysts ZSM-5/WO₄²⁻(SO₄²⁻)ZrO₂ in aromatization reaction (400-600°), alkylation of benzene (300-450°) and involving these to the process with natural gasoline(140-220°). The possibility of forming alternative process for obtaining high-quality gasolines from associated petroleum gas was determined on the base of these reactions.

Introduction

One of the ways of rational use of gaseous alkanes C₃-C₄ - components of associated petroleum gas along with dehydrogenation or isomerization of n-butane is their liquefaction. Successful solution of this problem assumes involvement of C₃-C₄ to the process of formation of intermolecular C-C bonds with their participation. In particular C₃-C₄ alkanes might be subjected to cyclodehydrooligomerization or can be used as a alkylating agent in the reactions with benzene and other aromatic hydrocarbons [1]. Current conversions of associated petroleum gas components are realized at the temperatures higher 350°C in the presence of catalysts prepared on the base of modified zeolite ZSM-5. In these reactions the formation of intermolecular C-C bonds take place due to initial activation of C₃-C₄ alkanes with the formation of unsaturated intermediates. For this reason, those reactions take place at elevate temperatures.

It also is known that, utilization of sulphated and tungstened dioxides results in significant reduction of temperature of n-butane isomerisation [2,3]. Activation of this reaction includes the stage of bimolecular formation of C₈ intermediate, i.e. results in intermediate formation of intermolecular C-C bonds. So the formation of intermolecular C-C bonds with the presence of associated petroleum gas components realize at broad range of temperatures. The stages of conversion of intermediates with the C₃-C₄ alkanes conversions depending on functional properties of catalysts, mainly result in hydride transitions which in their turn result in isomerisation, disproportionation and dehydrogenation. In connection with this it might be suggested that the combination features of zeolite ZSM-5 and WO₄²⁻(SO₄²⁻)ZrO₂ in the composite catalyst systems allow to create contacts which enable to involve gaseous alkanes to the process of obtaining valuable liquid hydrocarbons.

For this reason current report is dedicated to the study of the influence of the temperature on the activation of conversion of associated petroleum gas components into the liquid hydrocarbons over composite catalysts ZSM-5/WO₄²⁻(SO₄²⁻)ZrO₂ (HZSM/(W/S)Z) and their components.

Experimental part

The object of study is composite catalysts ZSM-5/SO₄²⁻·ZrO₂, (ZSM /S/Z), ZSM-5/ WO₄²⁻·ZrO₂(ZSM/W/Z).

Zeolite HZSM-5 has been used as an initial carrier for the preparation of catalyst, but (NH₄)₂SO₄, ZrO(NO₃)₂ ·2H₂O and (NH₄)₄W₅O₁₇·2,5H₂O salts in the given amounts have been used as the source of active components. Application of these salts on the H-form of zeolite have been done by the method of impregnation with following evaporation during 24 hours, by drying at 120°C temperature, by mixing with bonding Al₂O₃ component (25% from mass of catalyst) and by following thermal treatment 200°C, 400C, 550°C (4 hours). The content of dioxide zirconium in prepared catalyst is 10%, but tungsten and sulphur (in recalculation to SO₄²⁻) is 6%.

Propane, butane (purity not less 96%); benzene, heptane and natural gasoline have been taken as a raw material.

The catalytic conversions of reactants with participation of synthesized examples have been studied at laboratory set-up with prototype reactor. The capacity of loaded catalyst in the reactor have been varied between 1-5 sm³.

The experiments have been done by varying temperatures from 140°C to 600°C and reactant delivery rate from 250 h⁻¹to 1000h⁻¹.

The analysis of the reaction products were done by flow gas-liquid chromatography method using «Auto System XL, Perkin Elmer» chromatography provided with the appropriate computer program.

Results and discussions

Propane and butane can be subjected to intense conversions at elevated temperatures ($>450^{\circ}\text{C}$) over ZSM-WZ and its components. The main conversion products of propane can be benzene and different alkylbenzenes, but accompanied ones can be aliphatic $\text{C}_1\text{-C}_3$ and small amount C_{4+} . It can be seen from table 1 that initial component HZSM-5 can activate noted conversion of propane. But catalytic parameters of composite catalyst ZSM-WZ is significantly higher than HZSM-5: conversion is 25%, but selectivity is 2 times more for aromatic hydrocarbons.

Table 1. Conversion of propane over ZSM-WZ and its components ($T=500^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV}=250\text{h}^{-1}$)

Catalyst	ZSM	ZSM-WZ	ZSM-W
Conversion, %	50,5	76,5	86,2
Products distribution, %			
H_2	2,4	4,5	4,6
$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	41,0	45,2	45,8
C_2H_4	20,3	23,6	23,0
C_3H_6	13,5	21,5	22,5
C_{4+}	8,1	5,2	4,1
Aromatic hydrocarbons	14,7	31,5	33,4
Aromatic hydrocarbons distribution, %			
benzene	26,5	32,2	32,6
toluene	44,1	42,6	44,4
xylene+ethylbenzene	25,5	22,5	21,7
C_{9+}	2,9	2,7	1,3

The distribution of aromatic hydrocarbons over these catalysts is differ. The yield of aromatic hydrocarbons over ZSM-WZ (the other equal conditions) have been moved to the benzene side (table 1). Comparison of distributions of aliphatic hydrocarbons over these catalysts shows that ZSM-WZ characterized by decreased yields of unsaturated $\text{C}_2\text{-C}_3$ hydrocarbons. The conversion of propane over ZSM-W is significantly different from its conversion over NZSM-5. The selectivity on the formation of aromatic hydrocarbons is also different. But these data and also distribution products of propane conversions over ZSM-W and ZSM-WZ are close (table 1). At the same time the noticeable decrease of propane conversion (10%) over ZSM-WZ than ZSM-W shows that increasing of HZSM-5 aromatic activity can be only connected with the influence of tungsten.

Actually, the assumed scheme of the involvement of propane to dehydrocyclooligomerization includes dehydrogenation of the initial molecule and intermediates stages, the stages catalyzed by acidic proton centers which activate C_3H_8 , oligomerization-cracking, cyclization, izomerization, and also migration stages of intermediates from dehydrated to protonic centres [1,4].

The structure of tungstened oxide zirconium assumes the formation of super- acidic centres [2]. The presence of similar centres must be increased total activity of ZSM-WZ. But the reduction of the activity of catalyst by using dioxide zirconium points to the lack of extra effects, which are connected with changes in acidity of ZSM-WZ composite catalyst. So noted changes in the features of HZSM-5, ZSM-WZ and ZSM-W are connected with the changes of dehydrating properties of catalyst under the influence of surface formations of tungsten.

The composition of formed products of propane conversion depends on temperature. As shown from table 2, the formation alkylbenzenes over ZSM-WZ and ZSM-W begin to fix up 450°C . The main products are alkylbenzenes C_{9+} , and also unsaturated $\text{C}_2\text{-C}_3$ hydrocarbons. The total yield of aromatic hydrocarbons is decreased as the temperature rised from 500 to 600°C , but their distribution is shifted to the increasing yield of benzene. It can be assumed that, hydrocracking of alkyl substitutes results in this changes. At the same time the decreasing of temperature in the range $400\text{-}600^{\circ}\text{C}$ results in reduction of aromatic activity of catalysts till zero.

Table 2. Influence of the temperature on aromatization of propane over HZSM-5 zeolite catalysts (GHSV=250 h⁻¹)

Temperature, °C	ZSM-W		ZSM-WZ	
	Conversion, %	*Yield%	Conversion, %	*Yield %
450	4,0	3,6 (25)	2,0	1,8(24)
500	68,0	35,36 (51)	32,0	16,64(49)
550	86,0	34,4 (77)	76,5	30,6(79)
600	93,0	26,04 (96)	81,0	22,68(92)

* the content of benzene+toluene in the composition of aromatic hydrocarbons.

The similar reduction of activity of catalyst might be connected with the supposed thermodynamical limitations for dehydrating of propane. But unlike HZSM-5 and ZSM-W ZSM-WZ system can activate the formation of intermolecular C-C bonds with the participation of propane/butane and such molecules as benzene or C₆-C₇ alkanes even below 400°C temperature. The involvement of benzene with propane to the reaction results in alkylation even at 200°C temperature (table 3). It can be seen from table 3 that the initial product of the reaction is benzene. The secondary processes is developed by the temperature rise: dealkylation, realkylation, izomerization and et.c. It is interesting that C₁-C₂ hydrocarbons are practically not seen in the products till 400°C.

Table 3. Temperature dependence of C₃H₈: C₆H₆ = 9:1 mixtures conversions over ZSM-WZ (GHSV=250 h⁻¹)

Temperature, °C	Conversion, %		Selectivity, %				
	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	PB*	C ₃ H ₆	n-PB**	A _r H***	C ₁ -C ₂
200	0,5	4,0	100	-	-	-	-
250	1,8	9,3	85,0	5,0	-	-	-
300	5,8	24,4	70,1	23,4	6,5	-	-
320	12,9	51,8	55,6	28,4	12,8	3,2	-
350	18,2	46,3	24,6	58,0	13,0	4,4	-
375	20,7	16,3	6,3	79,3	6,3	8,1	-
400	3,8	5,8	0,1	64,8	7,4	27,6	0,1

* propyl benzene

** n- propyl benzene

*** aromatic hydrocarbons

Thermodynamical limitations of dehydrogenation of propane results in the reduction of the activity of catalyst. Therefore, the formation of propyl -carbonium ions which involves the dehydrogenation steps [2-4] are unlikely[1,4]. This supposes the activation of the formation of bimolecular intermediates with participation of C₃-C₄ alkanes redox centers of WZ component of the composite catalyst. Due to this the oligomerized-izomerized mechanism of alkylation of benzene [5] or oligomerized (izomerized) (hydro)cracking/ disproportioned mechanism at low temperatures (140-220°C) with the joint conversion of C₃-C₄ and C₅₊ alkanes over the WZ zeolite or SZ zeolite systems are realized [6].

The involvement of associated petroleum gas in the joint processing with natural gasoline is realized due to this activation mechanism. It was found that in comparison with ZSM-SZ ZSM-WZ is not stable below 220°C temperatures. For example, the mixture 15% C₃-C₄ and 85% natural gasoline which contains till 28% C₇₊ at 180°C is converted to the product involving ~1% C₃-C₄, and conversion is reached to 35-50% by increasing the content of high-octane components.

Summary

So the use of composite catalysts ZSM-W(S)Z and its components allows to create technological schemes by varying conditions of the process and to convert efficiently the associated petroleum gas to the components of high-quality gasolines.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. G. Caeiro, R.H. Carvalho, X.Wang, M.A.N.D.A.Lemos et.al./ Activation of C₂-C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts., Journal of molecular catalysis A: Chemical 255(2006) 131-158,
2. Y. Ono Catal.today 2003, 81, p.3-16
3. Kuznetsov, Peter N.; Tverdokhlebov, Vladimir P.; Kuznetsova, Ludmila I et.al. Journal of Siberian Federal University.Engineering and technologies 2011, v.4. 438-452
4. C. Bigey, Btl,Sn.J. Mol. Catal.A:Chemical, 2004, 209, p.179-187.
5. S.Abasov, F.Babayeva, R,Zarbaliyev et.al. Appl.Catal. A: General 2003, 251,p.267-274.
6. С.И. Абасов, С.Б Агаева, Р.В.Стариков и др. Совместная конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий-цеолитных катализаторах. Катализ промышленности, том.15, №4, стр. 73-78.

C₃-C₄ ალკანების მონაწილეობით C-C კავშირების ფორმირების მოლეკულათშორისი დამოკიდებულებების წარმოქმნის ტემპერატურული დამოკიდებულება

ს.ი.აბასოვი, ა.ე.ალიევა, ც.ბ.აგაევა, ს.ბ.ზარბალიევი
აზერბაიჯანის ეროვნული სამეცნიერო აკადემიის ნავთობქიმიური პროცესების ინსტიტუტი
 aynura82@yahoo.com

რეზიუმე

შესწავლილია ტემპერატურული დამოკიდებულება ნავთობის თანმდევი გაზის კომპონენტების ZSM-5/WO₄²⁻(SO₄²⁻)ZrO₂-ის კომპოზიციური კატალიზატორების თანაობისას არომატიზაციის რეაქციაში (400-600°C), ბენზოლის ალკილირებაში (300-450°C) და აირად ბენზინთან (140-220°C) ჩართვა. დადგენილია ამ რეაქციებზე დაყრდნობით მაღალი ხარისხის ბენზინის ალტერნატიული მიღების შესაძლებლობა თანმდევი გაზიდან.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ С-С СВЯЗЕЙ С УЧАСТИЕМ С₃-С₄ АЛКАНОВ

С.И Абасов., А.Э.Алиева, С.Б.Агаева, Р.Р.Зарбалиев
Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

РЕЗЮМЕ

Изучена температурная зависимость вовлечения компонентов попутного нефтяного газа с участием композиционных катализаторов ZSM-5/WO₄²⁻(SO₄²⁻)ZrO₂ в реакции ароматизации (400-600°C), алкилирования бензола (300-450°C) и вовлечение их в процесс с газовым бензином (140-220°C). Установлена возможность создания на основе этих реакций альтернативного процесса для получения высококачественных бензинов из попутного газа.

NANOSTRUCTURAL CATALYSTS FOR SYNTHESIS OF N-VINYLMORFOLINE

Dilorom Mirkhamitova, Suvonkul Nurmanov, Olim Ruzimuradov
National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan,
nurmonov_se@mail.ru

Vinylation of nitrogen-containing heterocyclical compounds in the presence of different by nature catalysts, organic solvents and their mixtures is important problem of modern organic chemistry. Investigation of properties of modified nanostrutural heterogeneous catalysts for vinylation of organic compounds having in their composition active atoms of hydrogen is also very important.

The reaction of vinylation of morpholine in presence of KOH with using super-base systems DMSO-KOH and DMPPhA and also for comparison without solvent has been investigated. Heterogeneous-catalytic reaction of acetylene with morpholine in the presence of catalysts: activated coal AU-L/KOH and nanostructural activated coal/KOH has been investigated. It was shown that in both cases N-vinylmorpholine was formed. Activity of catalytical system nanostructural activated coal/KOH was higher in comparision with catalyst AU-L/KOH. Yield of N-vinylmorpholine in their presence was equalto 38.2 and 31.7% correspondingly.

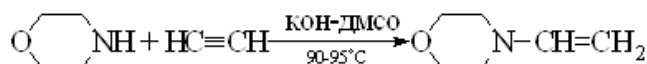
Key words: vinylmorpholine, nanostructure, heterogeneous catalyst.

Vinylation of nitrogen-containing heterocyclical compounds owing to low reaction-ability of hydrogen atom at nitrogen atom has been investigated insufficiently and by this reason their vinylation in the presence of different by nature catalysts, organic solvents and their mixtures in high-base mediums is important and actual problem of modern organic chemistry.

In last time progress in synthesis and investigation of properties modified nanostrutural heterogeneous catalysts for vinylationof organic compounds having in their composition active atoms of hydrogen is very important problem.

Vinyl derivatives of heterocyclical compounds also as aromatihydrocarbons can be synthesized by different methods for example by action of acetylene [1,2].

In accordance to above-mentioned the reaction of vinylation of morpholine in presence of KOH with using super-base systems DMSO-KOH and DMPPhA and also for comparison without solvent has been investigated. Reaction has carried out by following scheme:



Influence of nature of solvent on this reaction was investigated. Experimental data have shown that in absence of aprotic dipolar solvents also N-vinylmorpholine was formed with low yield (2.0 % and below). In solution of DMPPhA obtained product at 70°C and duration of reaction before 4 h. was formed with yield 8-10 %.

Displacement of DMPPhA on DMSO has caused the increasing of yield of product. At the same conditions (70°C, 4 h.) yield of N-morpholine was equal to 22%. In all cases with increasing duration of reaction the yield of product was increased but in absence of solvent it with increasing duration of reaction has changed insufficiently.

Kinetics of morpholinevinylation by acetylene at atmospherical pressure in the presence of catalytic system KOH-DMSO carrying out at different duration and temperatures has been investigated. By kinetic data graph was constructed by dependence of rate logarithm (lgW) from reverse temperature (1/T) and corresponding energy of activation (E) of vinylation reaction of morpholine has been calculated, which was equaled 55.6kJ/mole.

Heterogeneous-catalytic vinylation of morpholine also was carried out in flowing reactor in the presence of heterogeneous catalysts. For optimization of conditions of morpholinevinylation influence of temperature on its carrying out in heterogeneous system was investigated that is on yield of formed N-vinylmorpholine. Obtained results are presented in table 1.

Table 1. Influence of temperature on yield of products morpholinevinylation

№	Temperature, °C	Yield of N-vinylmorpholine, %	№	Temperature, °C	Yield of N-vinylmorpholine,%
1	65 – 70	-	6	210 – 215	23,2
2	100 – 105	10,6	7	225 – 230	25,0
3	120 – 125	18,4	8	250 – 255	31,7
4	140 – 160	19,8	9	280 – 285	19,0
5	180 – 190	21,5	10	290 – 300	12,0

Obtained results have shown that with increasing of temperature in interval 100-255°C the yield of N-vinylmorpholine also has increased from 10.6 to 31.7%. Further increasing of temperature has carried out to sharp decreasing of yield of synthesized product at 280-285 C and 290-30°C which it equaled 19.0 and 12.0 % correspondingly.

For elaboration of new catalytic systems for reaction of acetylene with morpholinenananostructural matrixes of activated coal were obtained [3].It was determined influence of initial dimensions activated coal which was used as bearer of catalyst in synthesis of N-vinylmorpholine. Dimension of particles of base quantity of activated coal was equaled 1-3 nm (fig.1.).

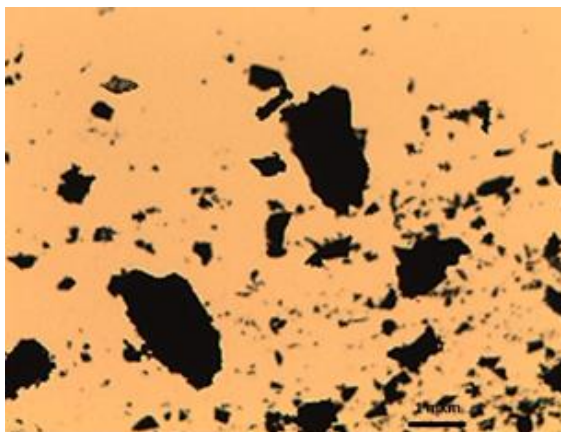


Fig.1. Microscopic graph of initial activated coal.

Dispersion analysis by method of microscopy has been carried out. For this with aim of decreasing of particles dimensions of activated coal before fractionation samples were undergo to ultra-sound treatment. For this water suspension of activated coal (150 ml H₂O:5 g of activated coal) was obtained which was treated by ultra-sound in regime 0.6A, 38 kGc during 60 min.

Through 10, 20, 30, 40 and 60 min. fractions were separated and dimensions of their particles were determined by method of microscopy.

On fig.2. Microscopic graph of sample of activated coal treated by ultra-sound is presented.

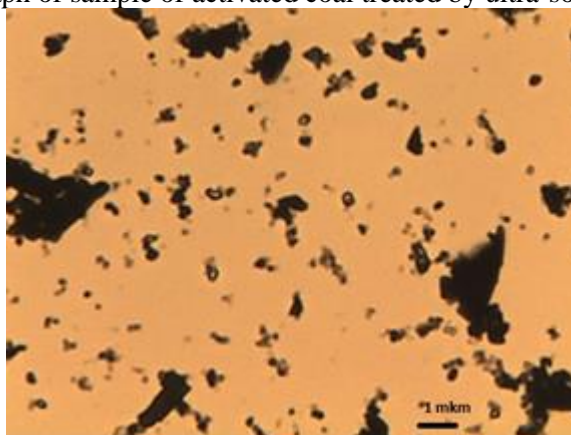


Fig. 2. Microscopic graph of dispersed particles of activated coal treated by ultra-sound during 10 min.

Analysis of obtained results has shown that dimensions of dispersed particles of activated coal are

in level 700-900 nm. Carrying out sedimentational fractionation of particles of activated coal during 20, 30, 40 and 60 min has shown that at this their dimensions have changed. Dimensions of particles of obtained fraction after 20 min of dispergation were equaled 500-750 nm. After 30, 40 and 60 min of dispergation their dimensions were equaled 300-550; 200-320 and 200-250 nm correspondingly. Obtained data is presented in table 2.

Table 2. Influence of dispergation time on dimensions of particles of activated coal

№	Time of dispergation, min.	Dimensions of particles of activated coal, nm
1.	-	1-3 მკმ
2.	10	700-900
3.	20	500-750
4.	30	300-550
5.	40	200-320
6.	60	200-250

Thus results of dispersion analysis by method of microscopy have shown that in ultra-sound dispergator UZDN2T it is possible to achieve of dimensions of particles of activated coal in level 200-250 nm during 60 min. Further increasing time of dispergation didn't influence on dimensions of particles of activated coal.

Heterogeneous-catalytic reaction of acetylene with morpholine with using of catalyst on the base of nanostructural activated coal with dimentions of particles 200-250 nm has been investigated. Conditions of carrying out of this reaction were the same as in presence of catalyst activated coal-KOH. Quantity of KOH in composition of catalyst was equaled 30 mass%. Influence of temperature on reaction of acetylene with morpholine in heterogeneous conditions in presence of catalyst obtained on the base of activated coal with dimensions of particles 200-250 nm has been investigated.

Obtained results have shown that in case of changing temperatures in interval 160-180°C has influenced in great degree on yield of forming N-vinylmorpholine in the presence of above mentioned catalyst. Its maximal yield 38.2 % was observed at 240°C. With increasing of temperature in interval 160-240°C yield of product has increasing from 24.3 to its maximal value 38.2 %. Increasing of temperature negatively influences on the product yield. For example it's yield at temperatures 260 and 280°C was equaled 25.6 and 20.4 % correspondingly.

Analysis of obtained data have shown that for reaction of acetylene with morpholine in the presence of catalyst on the base of monostructural activated coal with dimensions of particles 200-250 nm at optimal temperature 240°C yield of N-vinylmorpholine was equaled 38,2%.

Thus heterogeneous-catalytic reaction of acetylene with morpholine in the presence of catalysts: activated coal AU-L/KOH and nanostructural activated coal/KOH has been investigated. It was shown that in both cases N-vinylmorpholine was formed. Activity of catalytical system nanostructural activated coal/KOH was higher in comparison with catalyst AU-L/KOH. Yield of N-vinylmorpholine in their presence was equaled 38.2 and 31.7% correspondingly.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. - Москва: Химия, 1981. - 605 с.
2. Трофимов Б.А. Суперосновные среды в химии ацетилена // Ж. Орг. Х. Ленинград, 1986. - Т. XXII. вып. 9, - С. 1991-2011.
3. J.D.Mackenzie, E.Bescher. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process. Acc. Chem. Res. 2007. №40. P. 810.

ნანოსტრუქტურული კატალიზატორები N-ვინილმორფინის სინთეზისათვის

დილორომ მირხამიტოვა, სუვონკულ ნურმანოვი, ოლიმ რუზიმურადოვი
უზბეკისტანის ეროვნული უნივერსიტეტი, ტაშკენტი, უზბეკისტანი

რეზიუმე

აზოტმემცველი ჰეტეროციკლური ნაერთების ვინილირება სხვადასხვა ბუნების მქონე კატალიზატორების, ორგანული გამხსნელებისა და მათი ნარეგების თანაობისას არის თანამედროვე ორგანული ქიმიის მნიშვნელოვანი პრობლემა. მნიშვნელოვანია ასევე მოდიფიცირებული ნანოსტრუქტურული ჰეტეროგენული კატალიზატორების თვისებების კვლევა იმ ორგანული ნაერთების ვინილირებისთვის, რომლებიც შეიცავენ წყალბადის აქტიურ ატომებს.

შესადარებლად შესწავლილ იქნა მორფოლინის ვინილირების რეაქცია KOH-ის თანაობისას სუპერ-ბაზირებული სისტემების DMSO-KOH და DMPH₃ გამოყენებით, ასევე გამხსნელის გარეშე. შესწავლილ იქნა აცეტილენის ჰეტეროგენული-კატალიზური რეაქცია მორფოლინთან შემდეგი კატალიზატორების მონაწილეობით: აქტივირებული ნახშირი AU-L/KOH და ნანოსტრუქტურული აქტივირებული ნახშირი coal/KOH. დადგინდა, რომ ორივე შემთხვევაში ადგილი აქვს N-ვინილმორფოლინის ფორმირებას. ნანოსტრუქტურული აქტივირებული ნახშირი coal/KOH - სისტემის აქტიურობა უფრო მაღალია, ვიდრე კატალიზატორის AU-L/KOH. რეაქციაში ამ კატალიზატორების მონაწილეობისას N-ვინილმორფოლინის გამომუშავება შესაბამისად არის - 38.2 და 31.7%.

საკვანძო სიტყვები: ვინილმორფოლინი, ნანოსტრუქტურა, ჰეტეროგენული კატალიზატორი

НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА N-ВИНИЛМОРФОЛИНА

Дилором Мирхамитова, Сувонкул Нурманов, Олим Рузимурадов
Национальный Университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

РЕЗЮМЕ

Винилирование азотсодержащих гетероциклических соединений в присутствии различных по природе катализаторов, органических растворителей и их смесей является существенной проблемой органической химии. Исследование свойств модифицированных наноструктурных гетерогенных катализаторов для винилирования органических соединений, содержащих активные атомы водорода, также очень важно.

Была исследована реакция винилирования морфолина как в присутствии KOH с использованием супер-базированных систем DMSO-KOH и DMPH₃, так и без растворителя. Была исследована также гетерогенно-каталитическая реакция ацетилен с морфолином в присутствии катализаторов: активированный уголь AU-L/KOH и наноструктурный активированный уголь/KOH. Было показано, что в обоих случаях формируется N-винилморфолин. Активность каталитической системы - наноструктурный активированный уголь/KOH выше в сравнении с катализатором AU-L/KOH. Выработка N-винилморфолина в их присутствии соответственно равна 38.2 и 31.7%.

Ключевые слова: винилморфолин, наноструктура, гетерогенный катализатор

POLYMERIC COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLYMERIC ACID AND BENTONITE

M.A.Mahkamov, M.G.Muhkamediev

Department of Polymer Chemistry, National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

In these investigations, some peculiarities of obtaining of composition hydrogels (CH) on the basis of cross-linked polyacrylic acid (PAAc) and bentonite clay (BC) were investigated. Methods of optical microscopy and rentgenography have shown that, in CH's, destruction of crystallic structure of montmorillonit occurs due to the penetration of polymeric macromolecules in between bundle layers as a result of which CHs have a uniform homogeneous structure. The kinetics of swelling of the obtained CH in water was investigated and it was shown that they have a high sorbtion ability to water in wide interval of pH. Sorbtion of metilenic blue (MB) by gels from water solutions was investigated by statical method. It was determined that sorbtion ability of CHs was higher than by hydrogels on the basis of PAAc. Sorbtion of MB has increased with increasing temperature of medium and consequently the bonding of MB by CHs has carried out owing to chemosorbtion.

Key words: Acrylic acid; Bentonite; Composition hydrogel; Swelling; Sorbtion.

Introduction

Polymeric hydro gels (PH) are of practical interest because of the possibilities of their usage in many fields of science and industry to solve various problems. PHs can be used in medicine as medical compounds; for division and adsorbtion of ions of different metals; in ecology for purification of sewage from different organic and inorganic impurities; for obtaining of sensors [1-7]. The base of PHs in most cases is synthetic polymers, distraction of which in natural conditions is difficult which is their weakness from the ecology point of view. By this reason, construction of absorbents on the base of biodegradated materials and decreasing in their composition the content of synthetic polymers is one of the important tasks. Obtaining of compositions on the basis of cross-linking polymers by introductions in their composition of different natural materials is one of possible ways to solve this problem. By this reason polymer-bentonite compositions are of special interest. The choice of bentonite clay (BC) as component for polymeric compositions is determined by its high hydrophilicity, low toxicity, ecological safety; good adsorption ability and also its accessibility and low cost. These properties of BC's have allowed to consider it as the most perspective materials for obtaining of composites. Authors of [8-9] have shown that BC particles have attached to gels some new physico-chemical properties and also improved their mechanical properties. Therefore construction of composition hydrogels (CH) on the base of such system as polymer-BC and investigation their phisico-chemical properties have allowed to decide some problems arising at PHs using.

The aim is this work – synthesis of CHs on the base PAAc gel with inclusion of particles of BC dispersions and investigation of some physico-chemical properties of obtained materials.

Thus, PHs were obtained on the basis of PAAc and CHs by radical polymerization of acrylic acid and cross-linking agent sorbided on the BC. Investigation of the sorbtion degree of obtained materials was carried out. Sorbtion of methelenic blue (MB) by synthesized materials from water solution in statistical condition was investigated for determination their sorbtion ability.

Experimental

Chemicals

Acrylic acid (AAc; OAO Reactive, Russia) was vacuum distilled at 47 °C/7 mm Hg. The cross-linker N,N'-methylene-bisacrylamide (N,N'-MBAA; BDH Chemical Ltd, England) was of analytical grade. Methelenic blue or methylthionium chloride (MB, Russia) is an dye having also antiseptical properties. Bentotite clay (Uzbekistan) of grade "Navbahor" has an following composition, mass %:

Name	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	FeO	mmi*
Alkali bentonit clay	57,91	0,35	13,69	5,10	1,84	0,48	1,53	1,75	0,43	0,75	-	16,71

and it before using was washed and dried on the air to constant mass and then was carefully reduced to fragments.

Synthesis of hydrogels and composition materials

PHs were obtained by polymerization of acrylic acid (AAc) in water solution in the presence of cross-linking agent N,N'-MBAA. Oxidized-redoxy system on the base of thiosulfate sodium and persulfate potassium was used as initiator. Reaction was carried on at 25 °C during 24 h. The obtained gels were placed in glass column and were washed by distilled water during 20 h and then were dried at temperature 45 °C to constant mass.

For obtain of CH firstly the suspension of BC in water at mixing by magnet stirrer during 2 h was prepared. Than to this suspension the monomer and cross-linking agent (AAc+ N,N'-MBAA) were added and the obtained system was mixing during 6 h. Than to suspension the oxidized-redoxy system was added and mixture was poured in test-tubes.

Table 1. Conditions of obtain of the composition hydrogels on the base AAc-BC (according to ratio to mass of initial mixture)

№ sample	[AAc], mass %	[BC], mass %	[AAc]:[BC], mass	[N,N'-MBAA], mass % from AAc mass
1	100	0	1:0	0,33
2	95	5	1:0,05	0,33
3	91	9	1:0,1	0,33
4	87	13	1:0,15	0,33
5	87	13	1:0,15	0,43
6	87	13	1:0,15	0,50
7	87	13	1:0,15	0,60
8	87	13	1:0,15	0,64
9	80	20	1:0,25	0,33
10	67	33	1:1	0,33
11	50	50	1:2	0,33
12	40	60	1:3	0,33
13	34	66	1:4	0,33

The copolymerization was carried out during 20 h at 25 °C. After copolymerization the obtained gels were extracted from test-tubes, then they were purified from residues of monomers by repeated washing in column by distilled water and were dried at temperature 45 °C to constant mass. Conditions of obtain of some investigated systems are presented in Table 1.

Investigations of gels reology

Roentgenograms of gels samples and compositions were recorded on the DRON-3 (Russia) at wave length 1,54 Å. Microphotographies of PHs and CHs samples were recorded on the optical microscope BIOLAM-6 (Russia).

Degree of swelling

Swelling degree of PHs and CHs in water was determined by the gravimetric method in special cells supplied by net from neilon polymeric material. The values of the swelling degree of hydrogels (Q) were calculated by following formula:

$$Q = \frac{(M_s - M_d)}{M_d}$$

were: M_s and M_d – the masses of swelling and dry samples.

Sorbtion of metylenic blue by gels

Sorbtion of MB from water solutions of PHs and CHs was investigated by the spectrophotometric method. Samples of gels with equal mass were placed in water solutions of MB and through some intervals of time the optical density of solutions (D) was measured on the SF-46 (Russia) at wave length 500 nm. MB concentration in solutions was determined on the base of calibrated graphic in coordinates: concentration of MB in solution- optical density.

Results and discussion

Obtain of hydrogels and investigation their rheological parameters

It is known that bentonites are minerals with high content of montmorillonit which has formed very small leafs and fiber like isolations. Investigation with using of electronic microscope has shown the presence in it some characteristical lamellar, petal-like crystals. Crystalline lattice of montmorillonit has an ability to expansion [11, 12], what is caused by its atomic structure. If inside of lamellar bundles in montmorillonit there are covalent bonds then between bundles there are only weak strengths of Van-der-Vaals. For this reason, water and other polar liquids can easily penetrate the space between the bundles and the expansion or swelling of montmorillonit lattice has carried out. This can cause increase of distance between bundles in several times. High changing capacity of the montmorillonit in comparison with some other clay minerals also can be explain by fact that in it's crystals the ionic exchange has carried out not only on the outer surface of crystals but also inside of the crystalline lattice between atomic layers. Correspondently at water sorbtion the swelling was carried out not only owing to formation of solvatic covers on the surface of bundles but also the introduction of water molecules between bundles of the crystalline lattice [13].

It is obvious in this case that at addition of monomers in BC suspensions their penetration can carried out between bundles layers of crystalline lattice of montmorillonit (Fig. 1.b).

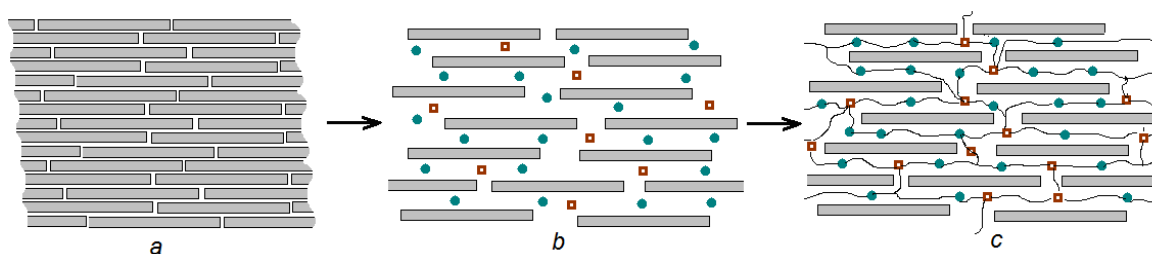


Fig. 1. Scheme of the compositions hydrogels formation on the base of cross-linking PAAc and BC

At polymerization of some monomers the nettings are formed the cells of which are filled by BC crystals (Fig. 1.c). Such scheme of formation of the polymeric composition was presented in work [14].

Obtained in our work CHs were porous homogeneous masses swelling in water. For investigation of the surface structure of the obtained CHs their microphotographies were obtained (Fig. 2).

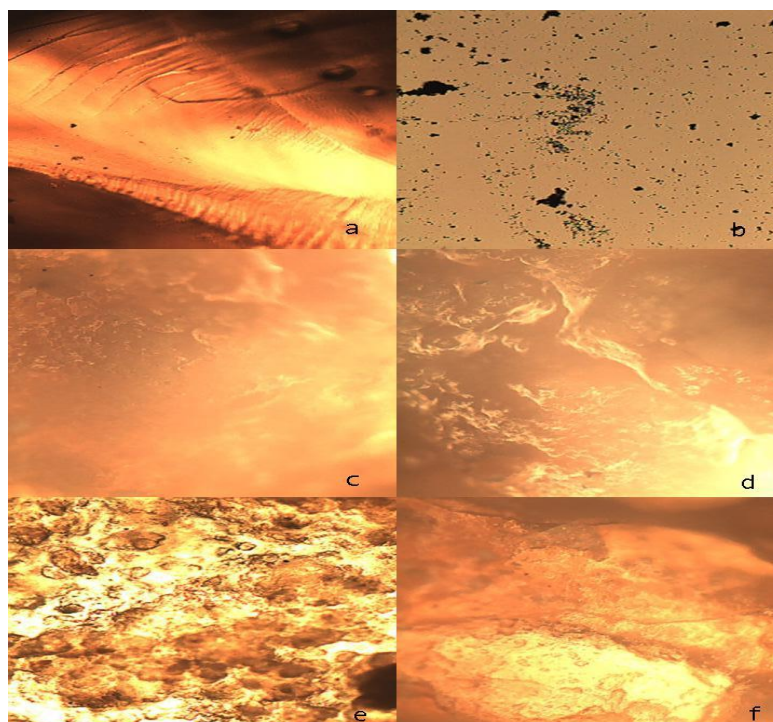


Fig. 2. Microphotographies of the cross-linking gel on the base of PAAc (a); particles of BC (b) and CH (content of BC in composition: c-33; d-50; e -60 and f-66 mass %)

As shown from Fig. 2.b particles of BC are presented as good distinguished black point in optical microphotography. On the microphotographies of CHs (Fig. 2.c; 2.d; 2.e; 2.f) particles of BC practically didn't differed. This fact is about distraction of bundle structure of the montmorillonit on the more small structures. Also it is shown that obtained CHs are homogeneous and they have the porous structure. Changes carrying out in structure of montmorillonit in process of CHs obtain have discovered in diffractograms which are presented in Fig. 3.

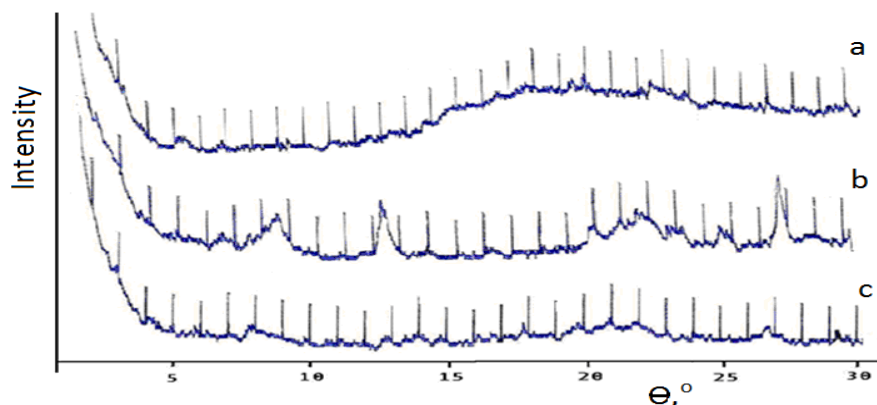


Fig. 3. Diffractograms of gel samples on the base of PAAc (a), BC (b) and CH (c). Content BC in CH - 33 mass %).

As shown from Fig.3 in diffractography of BC (Fig. 3.b) some crystalline reflexes at 20-22°; 8-9° and 12-13° are presented which is corresponded to the crystalline structure of montmorillonit. The diffractograms of the dry gels on the base of acrylic acid (Fig. 3.a) are corresponded to diffractogram of amorphous polymer and in it's some characteristic peaks, typical to crystalline parts, didn't presented. Also the peaks corresponded to crystalline parts of montmorillonit also didn't presented. This fact can be explain by distraction of it's crystalline structure.

Swelling of obtained materials

One of the important parameter of hydrophilic gels is their degree of swelling and by this reason kinetics of swelling of obtained materials in water solutions was investigated. In the case of CHs it was shown that the equilibrium at swelling of complexes has been achieved during 6-7 h (Fig. 4). The increasing of content N,N'-MBAA in gels has carried out to decreasing their swelling degree.

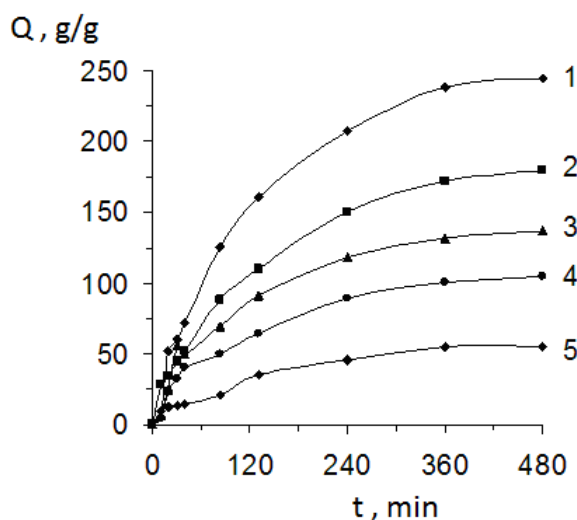


Fig. 4. Kinetics of composition hydrogels swelling (content of BC -13 mass%) in water: 1,2,3,4,5-content of N,N'-MBAA in hydrogels correspondently: 0,33; 0,43; 0,50; 0,60; 0,64 mass % from of mass AAc; temperature 25 °C.

At investigation of BC content in obtained compositions on the degree of their swelling it was shown that dependence of the swelling degree of obtained CHs from content of BC in their composition has an extremely character.

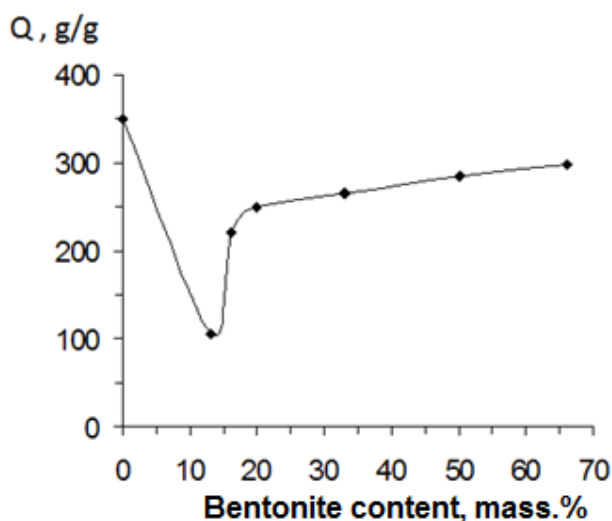


Fig. 5. Dependence of the degree of equilibrium swelling of CHs from content BC in their composition (temperature 25 °C)

It is shown (Fig.5.) that at small quantities of BC in CHs the swelling degree sharp decreased and then with it's increasing the swelling degree also contently increased. It is know that in BC there are cations of different metals mainly two valence (Ca^{2+} , Mg^{2+}). By this reason it is obviously that at small quantities of BC the additional cross-linking of gel through carboxylic groups by above-mentioned ions was proceeded in result of which it's the swelling degree decreased. The following increasing of BC content in CHs has caused the increasing of the swelling degree owing to swelling of BC containing in gel.

It is known that the swelling degree of gels with carboxylic functional groups dependent on changing of pH medium and by this reason such gels are named pH-sensible [15,16]. It was investigated the influence of pH of water solution on the swelling degree of obtained in this work polymeric materials. Water solutions with different values of pH were prepared by addition in water necessary quantities of NaOH or HCl.

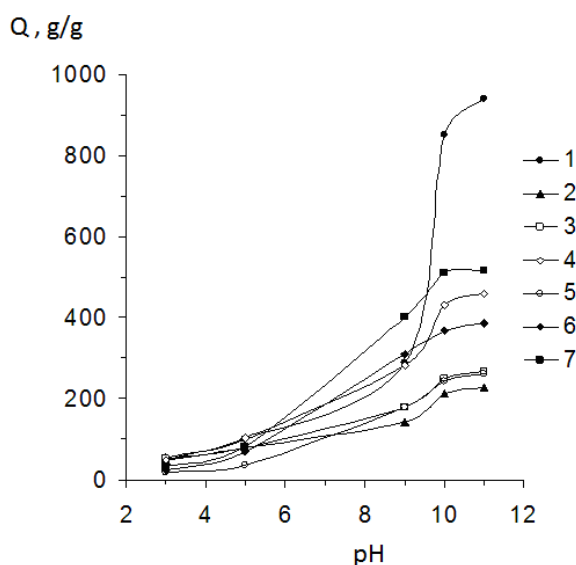


Fig. 6. Influence of pH solution on the swelling degree of PHs and CHs. 1,2,3,4,5,6,7-content of BC in CHs correspondently equaled 0; 9; 13; 20; 50; 60 and 66 mass %. (temperature 25 °C).

Degree of the equilibrium swelling of hydrogels on the base of PAAc has dependent from pH of water solution (Fig. 6, curve 1). In acid mediums they collapsed, but in alkali solutions they have maximal the degree of swelling. In contrast to gels on the base of PAAc the swelling degree of CHs was less depended on changing of pH of solutions. Also it is necessary to note that with increasing of BC in polymeric gels their sensibility to pH changing has decreased.

Sorbtion

One of the important characteristics of PHs is their sorbition ability in relation to different organic and inorganic compounds. By this reason absorbtion of MB from water solutions by obtained in this work gels was investigated. Sorbtion of MB by hydrogels on the base of PAAc and CHs from water solutions was investigated in statically conditions. Kinetics of MB sorbtion by polymeric material is presented on Fig. 7.

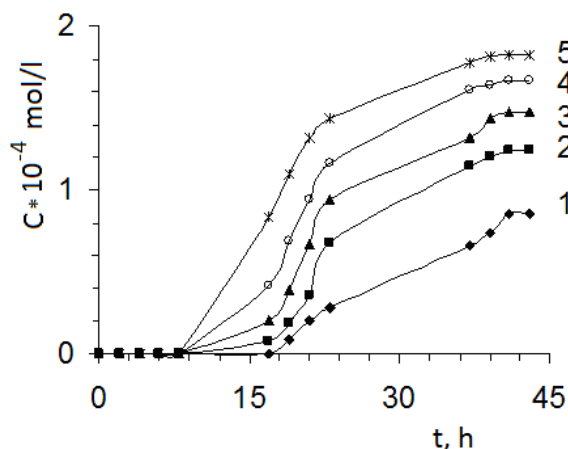


Fig. 7. Kinetics of MB sorbition (concentration $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) from water solutions by polymeric materials: 1- polymer gels on the base of PAAc; 2,3,4,5 –CHs with BC content 33; 50; 60; 66 mass % correspondently.

As shown from Fig. 7 sorbition of MB by PH and CHs has begun through several hours after placing them in it's solution. Investigation has shown that sorbition of MB by gels began only after their equilibrium swelling in water. Introduction on BC in composition of gels caused to increasing of their sorbition ability. In CH containing 66 mass % of BC the sorbition capacity in two time more in comparison with the gel obtained on the base AAc. Also in all cases the sorbition of MB by polymeric materials from solutions has carried out enough long time and equilibrium has ensued approximately through 40 h.

Investigation of MB sorbition by gels on the base of PAAc and CHs at different temperatures has shown that sorbition of MB from solutions increased with rising of temperature (Table 3).

Table 3. Influence of temperature on the quantity of sorbited MB by polymeric materials

Polymeric material	Quantity of sorbited MB, $\cdot 10^{-4}$ mol/l		
	30°C	45°C	60°C
Gel on the base of AA	1,35	1,47	2,05
CH (content of BC 66 mass %)	2,43	2,55	2,80

This fact has indicated that sorbition has an chemical character. Also in all cases MB sorbition from solutions by CHs is more in comparison with gels on the base of PAAc.

Conclusion

Thus in this work CHs on the base PAAc and BC were obtained. It was shown that obtained materials have a homogeneous structure. Investigation of the swelling degree of CHs in water has shown that this parameter has depended on BC content. With increasing of BC content in gels their swelling degree firstly decreased and than constantly increased. Investigation of pH influence on the equilibrium degree of swelling had shown that with increasing of BC content in gels their sensitive to pH changing decreased. Sorbition of MB by obtained sorbents was investigated and also it was shown that CHs possessed more sorbition capacity in comparasion with gels on the base of PAAc.

It was determined that sorbition of MB has began after swelling of composition materials. The increasing of temperature has resulted to an increasing of MB sorbition which had a chemical character. Thus the possibility of obtain of effective absorbents on the base of composites PAAc-BC has been shown.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. H. Omidian, J.G. Rocca, K. Park, J. of Controll. Release 102 (1) (2005) 3-12.

2. S.K. Bajpai, Seema Dubey, *Reactive & Functional Polymers* 62 (2005) 93-104.
3. H. El-Hamshary, M. El-Garawany, F.N. Assubaie, M. Al-Eid, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (9) (2003) 2522-2526.
4. H. Bronsted, J. Kopecek, *Polyelectrolyte Gels. Properties, Preparation and Application*. Eds. Harland R.S., Prudhomme R.K. 1990. Amer. Chem. Soc., Washington DC, 285pp.
5. Z. Hu, Y. Chen, Ch. Wang, Y. Zheng, Y. Li, *Nature* 393 (6681) (1998) 149-151.
6. I.Z. Steinberg, A. Oplatka, A. Katchalsky, *Nature* 210 (6) (1966) 568-571.
7. A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K. Arndt, H. Adler, *Sensors* 8 (2008) 561-581.
8. K. Xu, J. Wang, S. Xiang, Q. Chen, Y. Yue, X. Su, S. Song, P. Wang, *Comp. Sci. Technol.* 44 (15-16) (2007) 3480.
9. N.A. Churochkina, S.G. Starodoubtsev, A.R. Khokhlov, *Polym. Gels and Networks* 6 (3-4) (1998) 205.
10. D. Gao, R.B. Heimann, *Polymer gels and Networks* 1 (1993) 225.
11. S.B. Hendricks, R.F. Nelson, L. D. Alexander, *J. Amer. Chem. Soc.* 62. (1963) 1940.
12. A. V. Kiselev, *J. Phys. Chem.* 93 (1940) 452.
13. Y. Fukushima, *Clay and Clay Minerals* 32 (4) (1984) 320-326.
14. S. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polim. Sci.* 28 (2003) 1539-1641.
15. A. Khokhlov, G. Starodubtzev, V. Vasilevskaya, *Adv. Polym. Sci.* 109 (1993) 123-171.
16. O.E. Phillipova, *Polymer Sci.* 42 (2) (2000) 208-228.

პოლიმერული კომპოზიციები პოლიმერული მჟავისა და ბენტონიტის ბაზაზე

მ.ა.მახათოვი, მ.გ.მუხამედოვი

პოლიმერული ქიმიის განყოფილება, უზბეკისტანის ეროვნული უნივერსიტეტი,

ტაშკენტი, უზბეკისტანი

რეზიუმე

ამ ნაშრომში გამოკვლეულია კომპოზიციური ჰიდროგელების (CH) ზოგიერთი სპეციფიკური თვისებები მოლეკულათშორის განივად-ბმული პოლიაკრილის მჟავისა (PAAc) და ბენტონიტის (BC) თიხის საფუძველზე. ოპტიკური მიკროსკოპიისა და რენტგენოგრაფიის მეთოდებმა აჩვენეს, რომ ჰიდროგელებში ადგილი აქვს მონტმორილონიტის კრისტალური სტრუქტურის დაშლას შრეებს შორის პოლიმერული მაკრომოლეკულების შეღწევის შედეგად, რის გამოც CH აქვს უცვლელი ჰომოგენური სტრუქტურა. შესწავლილია მიღებული CH-ის წყალში გაჯირჯვების კინეტიკა და ნაჩვენებია, რომ მათ აქვთ მაღალი სორბციული უნარი წყლის მიმართ pH-ის ფართო ინტერვალში. სტატიკური მთოდით შესწავლილი იყო მეთილენ ლურჯის (MB) სორბცია წყლხსნარებიდან გელების მიერ. დადგინდა, რომ CH-ის სორბციული უნარი უფრო მაღალია, ვიდრე ჰიდროგელების PAAc-ს ბაზაზე. MB-ს სორბცია გაიზარდა გარემოს ტემპერატურის ზრდასთან ერთად და შესაბამისად MB-ის შეერთება CH-ის მიერ ხოციელდება ქემოსორბციის გამო.

საკვანძო სიტყვები: აკრილის მჟავა, ბენტონიტი, კომპოზიციური ჰიდროგელი, გაჯირჯვება, სორბცია

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КИСЛОТ И БЕНТОНИТОВ

М.А.Махатов, М.Г.Мухамедиев

Отделение полимерной химии, Узбекистанский национальный университет,

Ташкент, Узбекистан

РЕЗЮМЕ

В данной работе исследованы некоторые специфические свойства композиционных гидрогелей (CH) на основе межмолекулярной поперечно-связанной полиакриловой кислоты (PAA) и бентонитовой глины (BC). Методы оптической микроскопии и рентгенографии показали, что в гидрогелях происходит разрушение кристаллической структуры монтмориллонита из-за проникновения полимерных макромолекул между слоями, в результате чего CH имеет неизменную гомогенную структуру. Изучена кинетика набухания полученного CH в воде и показано, что они имеют высокую сорбционную способность по отношению к воде в широком интервале pH. Статическим методом была изучена сорбция метилен синего (MB) гелями из водных растворов. Установлено, что сорбционная способность CH выше, чем гидрогелей на основе PAA. Сорбция MB увеличилась с ростом температуры окружающей среды и соответственно соединение MB с CH происходит из-за хемосорбции.

OBTAINING OF NANODISPERSION SILICA

Kh.I.Akbarov

National University of Uzbekistan, Tashkent
akbarov_Kh@rambler.ru

Influence of different factors on sol-gel process of obtain nanodispersion silica has been discussed. Data about of activation energies of investigated processes of synthesis, polycondensation, formation and strengthening of gels are presented. Synthesis of gels possessed by properties of percolyacion structures has been described.

Key words: sol-gel process, nanodispersion silica, mechanism, pH, temperature, energy of activation, percolyacion.

The base of classical sol-gel process is reactions of hydrolysis, olyasis and oxolyasis of precures in solutions with following stages of appearance new phase and formation of gel or seliment. It is necessary to note that sol-gel processes nanodispersional silica is the leader of world market by production of nanomaterials and in more complete variant this process is realized in sol-gel technologies [1,2]. In last years beside classical shems different variants of sol-gel processes were elaborated which allowed to obtain different materials what is achieved of carrying out of process in the presence oftamplates [3], surface-active compounds, ferments [4,5], different additions and also by synthesis in emulsion mediums and micelles [6].

Because sol-gel process is begined in solution the possibility has appeared to regulate form and microstructure of materials and to obtain monolit bodies, fibers, covers, membranes and also spherical, nanospherical, capsules and nanotubular particles [7,8]. Rate of polycondensation which is one of stages of gel process is dependet in grate degree from pH of system. However experimental data by influence of pH on this process are contradictory. By data of above-ventioned works the rate of process at pH=1,0 in 10 times higher then at pH=2 thatis polycondensation in acid medium is catalysied by hydrogen ions; hydroxyl ions are catalysts of polycondensation in rang pH=3,0-7,0: rate of process at pH=6 in 100 times higher then at pH=4. Data by dependence of rate of process on pH in alkali medium are contradictory becource at pH>9,0 solubility of amorphous silica has increased and by this reason the rate of polycondensation was decreased. By data of [2] minimum of rate was observed at pH=2,0 but by data of work [1] – at pH=1,7 what is coincided with range of the minimal rate of gel-formation.

Increasing of temperature was carried out to decreasing of time of gel-formation at all values of pH that is to increasing of process of transition sol-gel. According to work [2] the activation energy of sineresis is equiled 20-30 kDj/mole and the activation energy of polycondensation (pH=7,0) is equiled 55 kDj/mole. From these data it is obviously that in beginning period the limitedstage of sineresis isn't chemical reaction but formation and reorganization of coagulyasion contacts between primary particles and aggregates. Increasing of temperature in low degree has influenced on kinetics of gel-formation at pH>5,5; for gels forming at these values of pH it is characterize incomplete tixotropical reversibility. In prossess of aging intensification of their elastic-fragila properties has carried out; on the deep stages of aging – sineresis and crading of structure. In alkali mediums the rate of gel-formation didn't dependned or even has decreased with increasing of temperature (the activation energy was equaled 14 kDj/mole).

High-concentrated hydrosols of silica containing particles of amorphous-silica of spherical form and stabilized by additions of alkalies have the largest interest. Calculations carried out on the base of kinetics investigations of gel-formation have shown that values of the activation energy in weak-acid range on the stage of gel strengthening was equaled 200 kDj/mole and on stage of their formation - 40 kDj/mole.

Gels forming at addition in sols small quantities of electrolytes have possessed by properties of perkolyazional structures. In process of long aging in these systems condensation of primary forming structures, their strange has increased; aging of gels is accompanied by cinerezis. Perkolyazional transition is considered as phase transition of second type.

Such inspite of on approached successes of controlled synthesis of nanodispersion silica and obtain of sorbents modified by silicas, hybrid materials and nanocomposits on their base, many theoretical quashions of carrying out of different stages of sol-gel process are discussed and have demunded of additional investigations. Determination of mechanism of nanomaterials formation and influence of different chemical and physical factors on sol-gel process is actyal task of investigators desition of which can to give an qualitative leap in sol-gel technologies of nanomaterials.

Sol-gel technologies successfully are developed in different scientific establishments of Republic Uzbekistan. Such for example investigations have been carried out by following trends: synthesis nanocompositional hybrid functionized polymer-silica (HFP) sorbents for liquid chromatography, synthesis of hydrolytically stable HFP, titanium-containing sorbents for liquid chromatography; synthesis bionanocompositional HFP-films, synthesis of bio-HFP ferment-containing films, synthesis of monolitananocompositional hybrid polymer-silica materials; sol-gel technology for obtain "clever textile"; development of nanocontainers of superhigh capacity for medicines; elaboration of chemical nanosensors; synthesis and using of catalysts on the base of Al_2O_3 ; TiO_2 and others; investigation of colloid-chemical aspects of sol-gel process; physico-chemistry of sol-gel process; elaboration of chemical biosensors; sol-gel technology of obtain of building materials with improvement characteristics (introduction of nanodimension particles of refractory oxides of metals); template synthesis. However in present time in Uzbekistan aerosol and other types of dispersion silica don't produced though for this there are all preconditions if take into account of presence of development chemical industry and especially the presence of large enterprises by production of mineral fertilizations [7].

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р.К. Химия кремнезема / Пер. с англ. М.: Мир, 1982, Т.1,2, 712 с.
2. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012, 312 с.
3. Fuertes A.B., Serilla M., Alvarer S., Valdes-Solis T. Control of the structural properties of mesoporous polymers synthesized using porous silica materials as templates // Microporous Mesoporous Materials, 2008, V.112, №1-3, P.319-326.
4. Miyazaki M. et al. Simple method for preparation of nanostructure on microchannel surface and its usage for enzyme-immobilization // Chem. Commun, 2003, №5, P.648-649.
5. Xiao Y.G., Tao X., Zhang J., Chen J. F. Hollow silica nanotubes for immobilization of penicillin G acylase enzyme // J. Molecular Catalysis. B: Enzymatic, 2006, V. 42, №1-2, P.14-19.
6. Guo W., Luo G.S., Wang Y.J. A new emulsion method to synthesize well-defined mesoporous particles // J. Colloid Interface Sci., 2004, V.271, P.400-406.
7. Вильданова А.Р., Юнусов Ф.У., Акбаров Х.И. Исследование морфологии дисперсного кремнезема, полученного по золь-гель технологии // Вестник НУУз. – 2014, №3/1 – 186-188 с.
8. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Юнусов Ф.У., Юнусов М.Ю., Акбаров Х.И. Термодинамические и сорбционные свойства наноконпозиционных материалов на основе тетраэтоксисилана с диацетатом целлюлозы. ДАН РУз. – 2014. №1. – 57-60 с.

ნანოდისპერსული სილიციუმის დიოქსიდის მიღება

ხ.ი.აკბაროვი

უზბეკეთის ეროვნული უნივერსიტეტი, ტაშკენტი
რეზიუმე

განხილულია ნანოდისპერსული სილიციუმის დიოქსიდის მიღების ზოლ-გელ პროცესზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა. მოყვანილია ინფორმაცია პოლიკონდენსაციის პროცესის აქტივაციის ენერჯის შესახებ, აღწერილია პერკულაციური სტრუქტურის თვისებების მაჩვენებელი გელების წარმოქმნის პროცესი.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Х.И.Акбаров

Узбекский национальный университет, Ташкент

РЕЗЮМЕ

Обсуждено влияние различных факторов на механизм золь-гель процесса получения нанодисперсного кремнезема. Приведены сведения об энергиях активации процессов поликонденсации, образования и упрочнения гелей, синерезиса. Описано получение гелей, проявляющих свойства перколяционных структур.

THE FUNDAMENTAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF THE PROCESSING OF FLY ASH OF THERMAL POWER PLANTS TO PRODUCE NEW VALUABLE PRODUCTS FROM IT

T.V.Shakiyeva, B.T.Dossumova, B.B.Baizhomartov, V.S.Yemelyanova
Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Republic of Kazakhstan,
niinhtm@mail.ru

Based on the microspheres excreted from fly ashes from combustion of brown or mineral coal on the thermal power plant (TPP), elaborated technologies of manufacturing of the modified catalysts of: masout or heavy oil cracking, hydrocracking, hydroconversion and hydrotreatment of the hydrocarbonic raw, dehydrogenation of paraffins in a fluid bed, methane oxidative transformation. Elaborate technologies of deriving of the selective adsorbents for following processes: extraction of oil from water-oil emulsions, mercury sorption, allowing extracting up to 100-120 mg per 1 g of ashen microspheres.

The most original and perhaps the most valuable components of fly ash from coal combustion TPP – hollow aluminosilicate microspheres, which is a hollow, nearly perfect form silicate spheres with a smooth surface, with diameters from 10 to several hundred micrometers, an average of about 100 microns. The wall thickness from 2 to 10 microns, the melting temperature of 1400-1500 °C, the density 580-690 kg/m³. The value of hollow aluminosilicate microspheres is determined by the fact that they are perfect fillers for a wide variety of materials.

Fractional separation of aluminosilicate cenospheres of fly ash TPP is carried on the developed by us laboratory installation in the upward vortex flow of the separation medium with superposition of multiple pulsation and the magnetic field of certain intensity. Using modern methods we studied the composition and structure of narrow fractions of definite composition, sorption properties of cenospheres optimal for obtaining a multifunctional porous materials in which the obtained powder and block materials with a regular porous structure.

Based on the microspheres selected from volatile ashes from the combustion of brown coal or bituminous coal TPP, we are developing the technology of preparation of modified catalysts: the cracking of fuel oil or heavy oil, allowing to obtain a fuel oil of up to 64 masses. % of light fractions, including 14.5% of gasoline and up to 85% of light fractions from heavy oil, including 37 % of gasoline fraction; hydrocracking, hydroconversion and hydrotreating of hydrocarbons, which allows to increase the yield of gasoline with an octane rating of 83.1 to 54.2 mass %; the paraffins dehydrogenation in a boiling layer allowing to obtain at 580 °C to 54-55 the mass % of isobutene from isobutane and 37% of propylene from propane; polymerization of ethylene with a yield of polyethylene of up to 1000 kg per gram of catalyst; the Fischer-Tropsch synthesis in reactor with suspended layer with a CO conversion above 80% and the target hydrocarbon selectivity C₂-C₄ + C₅ 94.4 mass %; the oxidative chlorination of ethylene, allowing to obtain up to 98.4 mass % dichloroethane in the efficiency of use of C₂H₄ to 93.8 mass %; the methanol oxidation to formaldehyde, allowing optimal conditions to increase the yield of formaldehyde is up to 99.9 % with 100 % selectivity in the oxidation of methanol to formaldehyde; oxidative transformation of methane to increase the selectivity of the formation of C₂-products to 67.4 % at a methane conversion of 23.8 %, which corresponds to the best known catalysts for the oxidative condensation of methane; microspherical catalyst for cracking of oil residues to increase the overall yield of distillate fractions to 58.0 mass % at the boiling point to 350 °C, the yield of gasoline – 18 mass %, the octane number up to 82.5; sulfur dioxide oxidation by oxygen in the air, allowing the temperature interval 40-60 °C clean flue gases TPP from SO₂ when the degree of conversion of SO₂ 89-95 % with simultaneous production of sulphuric acid.

As part of our research we developed microspherical media with a perforated shell of variable thickness and porosity, selective sorbents based on them, as well as promising carriers of sorption-active components of the processes: cleaning of flue gases from SO₂, NO_x, in the sorption process the degree of absorption of NO_x is up to 93 %, SO₂ up to 95 %; adsorbent for the extraction of oil from oil-water emulsions, allow a single extraction of oil to the residual oil content in the water layer of no more than 3-4% of the initial mass of oil, i.e. the water is purified to a state suitable for use for technical purposes. The

method is characterized by the ease of regeneration of aluminosilicate microspheres; the modified aluminosilicate microsphere highly selective sorbent of mercury, which allows to extract up to 100-120 mg per 1 g of ash microspheres.

The following is a detailed research of cenospheres in the process of sulfur dioxide oxidation with oxygen.

Long study of the kinetics of sulfur dioxide oxidation by oxygen in stationary conditions in aqueous solutions in the presence of modified cenospheres as a catalyst, as a source of SO₂, we used Na₂SO₃, since under the experimental conditions at pH = 10-12 in an aqueous solution of SO₂ is in the form of SO₃²⁻, and in fact studied the reaction (1):



The main results of the study microspheric catalysts for the sodium sulfite oxidation by oxygen are summarized in Table 1.

The table results indicate that the degree of conversion and the reaction rate depends on the concentrations of the components of the Na₂SO₃-Al-O-Si-Fe-H₂SO₄-H₂O system. Under optimal conditions, the degree of Na₂SO₃ conversion reaches 100 %; the maximum rate of oxygen uptake reaches 6.8 mL/min. In most cases, the dependence of the rate of Na₂SO₃ oxidation from the initial concentration of components has an extreme character (Figure 1).

Table 1. The sodium sulfite oxidation by oxygen in the presence of a microspherical catalyst

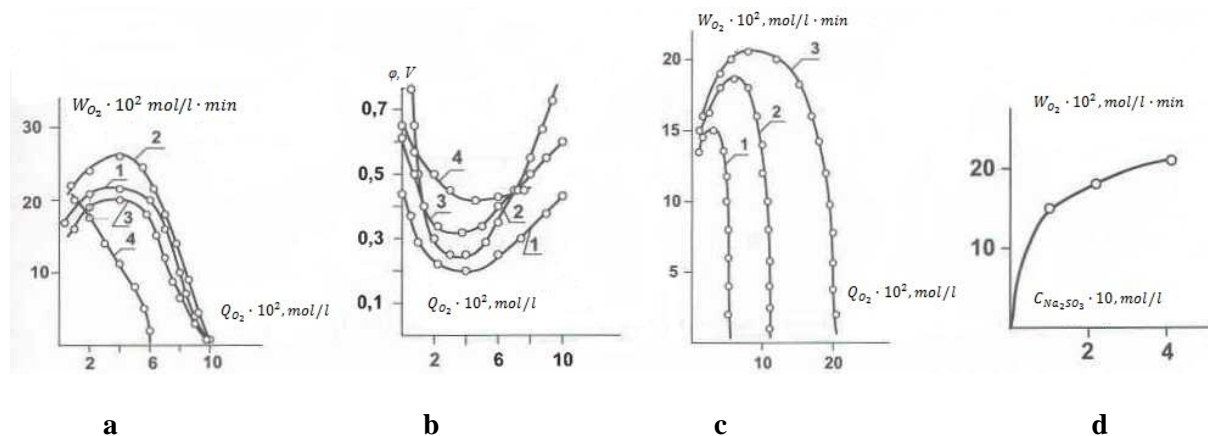
No of the experiment	The sample of ash, g	C _{Na₂SO₃} , mol/L	C _{FeSO₄} , mol/L	C _{H₂SO₄} , mol/L	t, °C	The Na ₂ SO ₃ conversion, %	W _{O₂} , max, mL/min
1	0	0.4	-	-	40	100	0.6
2	0.1	0.4	-	-	40	100	5.4
3	0.5	0.4	-	-	40	100	4.4
4	1.0	0.4	-	-	40	100	4.0
5	2.0	0.4	-	-	40	100	3.4
6	0.1	0.2	-	-	40	100	4.8
7	0.1	0.1	-	-	40	100	3.6
8	0.1	0.2	1·10 ⁻⁴	-	40	100	4.0
9	0.1	0.2	0.5·10 ⁻⁵	-	40	100	4.6
10	0.1	0.2	1·10 ⁻⁵	-	40	100	6.8
11	0.1	0.2	10 ⁻²	-	40	79	3.8
12	0.1	0.2	-	-	40	100	4.8
13	0.1	0.2	-	1.75·10 ⁻²	40	100	5.2
14	0.1	0.2	-	5.2·10 ⁻²	40	100	3.8
15	0.1	0.2	-	8.75·10 ⁻²	40	100	3.0
16	*1.0	0.8	2.0	-	30	88	0.2
17	*1.0	0.7	3.0	-	30	80	0.4
18	*1.0	0.8	2.0	-	60	50	0.2

*The experimental results were obtained at the University of Saitama (Japan)

Typical conversion curves in the coordinates $W_{O_2} = f(Q_{O_2})$, W_{O_2} – the rate of oxygen absorption, mol/L·min; Q_{O_2} – the amount of oxygen absorbed, mol/L and potentiometric curves in coordinates $\varphi = f(Q_{O_2})$, where φ is the potential of the platinum electrode relative to calomel, V. It is shown in Figure 1. The initial redox potential of the Na₂SO₃-Al-O-Si-Fe-MX-H₂SO₄-H₂O system, where MX – modifying component is in the range of 0.8-0.45 V, and $d\varphi/C_{Na_2SO_3} < 0$, $d\varphi/dC_{FeSO_4}$ passes through a maximum, $d\varphi/dT > 0$. These results suggest that redox-defining pair in this case is the pair Fe³⁺/Fe²⁺. The conversion curves in the coordinates $W_{O_2} = f(Q_{O_2})$ (Figure 1-a, c) and potentiometric curves in the coordinates $\varphi = f(Q_{O_2})$ (Figure 1-b) show that with the introduction of Na₂SO₃ in the system redox potential sharply goes to the cathode area of 0.5-0.25 V, and immediately begins the absorption of

oxygen. The potential jump depends on the ratio of components in the system. During the experiment, the potential returns in the anode region, under optimal conditions to the original value, which indicates the fact that the reaction products do not change the structure and composition of the catalyst and under these conditions is stable.

In prohibitive conditions, the potential remains at a certain value without returning to the original, for the same conditions (Curve 4 in Figure 1-a) there is a violation of stoichiometry of reaction (1).



$T = 313 \text{ K}, P_{O_2} = 0.1 \text{ MPa}$
a, b: $C_{Na_2SO_3} = 0.2 \text{ mol/L}, C_{H_2SO_4} \cdot 10^2 \text{ mol/L}: 1 - 1.75, 2 - 3.5, 3 - 5.25, 4 - 7.0$
c, d: $C_{Na_2SO_3}: 1 - 0.1, 2 - 0.2, 3 - 0.4 \text{ mol/L}$

Figure 1. The oxidation of sodium sulfite by oxygen in the presence of microspheric aluminosilicate

Figure 1-c shows the conversion curves obtained by varying $C_{Na_2SO_3}$ in the range from 0.11 to 0.4 mol/L. In the studied concentration range of sodium sulphite, there is a linear dependence between the amount of absorbed oxygen and the initial concentration of Na_2SO_3 . Throughout the studied interval is maintained, the ratio of $C_{Na_2SO_3}/Q_{O_2} = 2$ and according to the stoichiometry of reaction (1). The dependence (Figure 1-d) of the rate of oxygen uptake (W_{O_2} at $Q_{O_2} = 1/2$ from $\sum Q_{O_2}$) is described by the equation (2):

$$W_{O_2} = \frac{k_1 \cdot \beta_1 \cdot C_{Na_2SO_3}}{1 + \beta_1 \cdot C_{Na_2SO_3}}, \quad (2)$$

where β is a constant of Na_2SO_3 sorption on the surface of aluminosilicate microspheres. The Na_2SO_3 sorption indicated by the data of table 1: at concentrations of Na_2SO_3 equal to 0.6-0.8 mol/L, dramatically increases the content of total sulfur (from of 0.87 to 1.58 mass %). In these conditions, when the whole surface of the microspheres is closed with sodium sulphite (Figure 1-b) dramatically decreases the rate of absorption of oxygen (from 6.8 to 0.2 mL/min) in the experiments 16, 18 (Table 1).

Based on long-term tests we have developed have no analogues in the world practice the catalytic oxidation of sulfur compounds by oxygen in an aqueous solution in a temperature range of 0-80 °C. A detailed study of the kinetics of the process showed that as a result, the solution formed of water-soluble sulfonic acids, which are good flotation agents, surface-active substances, repellents, etc. Repeated circulation of an aqueous solution allows to obtain a 60-70 % solution of sulfonic acid in the form of a commercial product. As a result of research obtained the kinetic equation, completely describes the process and allows to optimize the technological conditions depending on the composition of the cleaned gases.

მვირფასი პროდუქტების მისაღებად, თბოელექტროსადგურების განზნევის ზოლების გადამუშავების ფუნდამენტური და ტექნოლოგიური ასპექტები

ტ. ვ.შაკიევა, ბ.ტ.დოსუმოვა, ბ.ბ.ბაიჯომარტოვი, ვ.ს.ემელიანოვა
*ახალი ქიმიური ტექნოლოგიების და მასალების სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტი, ალმათი,
ყაზახეთის რესპუბლიკა
niinhtm@mail.ru*

რეზიუმე

თბოელექტროსადგურზე მურა ან ბუნებრივი ქვანახშირის დაწვისას განხეული ზოლიდან გამოყოფილ მიკროსფეროებზე დაყრდნობით შემუშავებულია მოდიფიცირებული კატალიზატორების დამზადების ტექნოლოგია: მძიმე ნავთისთვის ან მაზუთის კრეკინგისთვის, ჰიდროკრეკინგისთვის, ჰიდროკონვერსიისთვის და ნახშირბადოვანი მასალის ჰიდროდამუშავებისთვის, პარაფინების დეჰიდრირებისთვის მდულარე შრეში, მეთანის დაჟანგვითი ტრანსფორმაციისთვის. შემუშავებულია სელექტიური ადსორბენტების მიღების ტექნოლოგიები შემდეგი პროცესებისთვის: ნავთობის ამოღება ნვთობწყლიანი ემულსიებიდან; ვერცხლისწყლის სორბცია, რაც 1 გრამ ზოლური მიკროსფეროებზე 100-120 მგ-მდე ამოღების საშუალებას იძლევა.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ-УНОСА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ НЕЕ

Т.В.Шакиева, Б.Т.Досумова, Б.Б.Байжомартов, В.С.Емельянова
*Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, г. Алма-Ата,
Республика Казахстан*

РЕЗЮМЕ

На основе микросфер, выделенных из золы-уноса сжигания бурого или каменного угля на тепловых электростанциях, разработаны технологии изготовления модифицированных катализаторов: крекинга мазута или тяжелой нефти, гидрокрекинга, гидроконверсии и гидрообработки углеводородного сырья, дегидрирования парафинов в кипящем слое, окислительного превращения метана. Разработаны технологии получения селективных адсорбентов для следующих процессов: извлечение нефти из водонефтяных эмульсий, сорбция ртути, что позволяет извлекать до 100-120 мг на 1 г зольных микросфер.

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION FOR RHENIUM ELECTRODEPOSITION OVER COMPLEX-FORMING CONDUCTING POLYMER

Volodymyr V. Tkach^{1,2}, Sílvio C. de Oliveira², Williane Freitas³, Reza Ojani⁴, Virgínia S. Neves⁵, Michel O. Galeano Espínola⁶, Petro I. Yagodynets¹

¹Chernivtsi National University, 58012, Kotsyubyns'ky Str., 2, Chernivtsi, Ukraine

²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555, C/P. 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brazil

³Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Campus do Pici, 60455-900, Bl. 940, Fortaleza, CE, Brazil

⁴University of Mazandaran, 47416-95447, 3rd km. Air Force Road, Babolsar, Islamic Republic of Iran

⁵Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, 40301-015, Rua Emídio dos Santos, S/N, Barbalho, Salvador, BA, Brazil

⁶Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Químicas, 10,5 km. Ruta Mcal. Estigarribia, 1900, San Lorenzo, Distrito Capital, Paraguay

The system with rhenium electrodeposition from perrhenates over complex-forming conducting polymer has been evaluated from the theoretical point of view. The correspondent mathematical model was developed and analyzed by means of linear stability theory and bifurcation analysis. It was possible to conclude that the electrosynthesis of complexes may be realized in steady-state mode, easy to maintain. The reaction is diffusion-controlled. The oscillatory and monotonic behavior possibility was also evaluated.

Key words: rhenium, conducting polymers, electrodeposition, complex compounds, stable steady-state

Introduction

Complex compounds are considered one of the most important classes of inorganic and organometallic compounds [1 – 4]. They have wide specter of use, and one of the most important use of their use is based on their catalytic activity[5 - 7]. Complex compounds may also use in electroanalytics as electrode modifiers – alone and with other materials, like conducting polymers and carbon materials [8 – 9]. The complex formation may also used in metal cation retention [10].

On the other hand, rhenium is one of the metals, used as the corrosion and thermally resistant material [11]. It is also used as a catalyst. Nevertheless, it is considered rare element with its unique natural mine disposed on the island of Iturup (also known as Etorofu, controlled by Russia and claimed by Japan), its compounds' toxicity hasn't been studied, so the development of electrochemical method of the remotion (recuperation) of rhenium is really actual task [12].

As a transition metal, rhenium is widely used in catalyst complex compounds [13 – 15]. One of the most known rhenium complex compounds is the famous $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion, containing a quadruple bond between rhenium atoms:

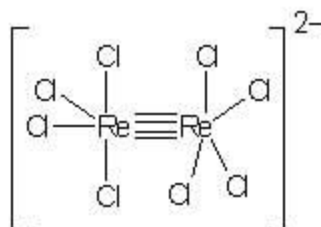


Fig. 1. The structure of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ complex compound

The electrosynthesis of the complex compounds, based on conducting polymers may be based either on complex compounds' electropolymerization [16 – 17], or on the electropolymerization of its monomer over a complex-forming metal [18 – 19], or even the metal deposition over complex-forming polymer [20 – 21]. In all of the mentioned cases, the synthesis will be an *in situ* formation of a catalyzing complex compound either for synthesis, or for electrochemical analysis.

The main problems that the development of such a synthesis may encounter are:

- Indefinite opinion in the deposition mechanism;
- Electrostatic, surface and(or) electrochemical effects, accompanying the synthesis;
- Electrochemical instabilities, caused by them.

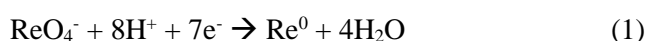
These problems may only be solved by means of a mechanistic theoretical analysis of the system's behavior, with the development and analysis of a mathematical model, capable to describe adequately the processes in the system.

So, the aim of this work is to evaluate by mechanistic way the rhenium electrodeposition from perrhenates the strongly acid solutions over the complex-forming conducting polymers. For this purpose, we have to resolve the specific goals like:

- the suggestion of the mechanism of the reaction in the system;
- the development and analysis of a model, that is correspondent to it;
- the comparison of the behavior of this system with that of the similar ones [22 – 28].

System and its modeling

The rhenium electrodeposition from perrhenates is achieved by use of strongly acidic media, by the reaction:



The metallic rhenium, while deposited on ligand-containing conducting polymer, forms the complex. The complex formation may be realized by the use of different ligands, like crown ethers, imines, hydroxyls and pyridinic nitrogen-containing heterocyclic units, or by the use of an overoxidized polymer.

At the same time, the protons may be reduced, due to so called hydrogen evolution:



And also attack the conducting polymer, interfering on its conjugated system. Thus, considering that the complex is stable in acid media, to describe this system, we introduce three variables:

c – the perrhenate concentration in the pre-surface layer;

θ – the metallic rhenium coverage degree;

h – the protons' concentration in the pre-surface layer.

To simplify the modeling, we suppose that the reactor is intensively stirred, so we can neglect the convection flow. Also we assume that the background electrolyte is in excess, so we can neglect the migration flow. The diffusion layer is supposed to be of a constant thickness, equal to δ , and the concentration profile in it is supposed to be linear.

It is possible to show that the balance equations for the mentioned variables may be described as:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_1 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 - r_3) \\ \frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_0 - h) - r_1 - r_2 - r_4 \right) \end{cases} \quad (3)$$

In which Δ and D are perrhenate and protons diffusion coefficients, c_0 and h_0 are their bulk concentrations, G is the rhenium maximal surface concentration over the polymer backbone, and r_1 , r_2 , r_3 and r_4 are dissolution, complex formation, hydrogen evolution and polymer protonic attack rates, which may be calculated as:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c h^8 \exp(-\sigma c) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right); & r_2 &= k_2 h^2 \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) \\ r_3 &= k_3 \theta \exp(-\alpha\theta); & r_4 &= k_4 h^n \end{aligned} \quad (4-7)$$

in which the parameters k are reaction rate constant, the parameter σ describes the repulsion between perrhenate anion and the cathode, α describes the influence of the complex formation on DEL, F is the Faraday number, ϕ_0 is the potential slope, related to the zero-charge potential, R is the universal gas constant and T is the absolute temperature.

Due to the complex formation and electrostatic interaction between the anion and the cathode, the behavior of this system has to be more interesting, than in a common case of metal electrodeposition, which will be discussed below.

Results and discussion

To investigate the behavior of the system with rhenium electrodeposition over a complex-forming polymer, we analyze the equation set (3) by means of linear stability theory. The steady-state functional Jacobian matrix members for this system may be described as:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (8),$$

in which:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} - k_1 h^8 \exp(-\sigma) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) + \sigma k_1 c h^8 \exp(-\sigma) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (9)$$

$$a_{12} = 0 \quad (10)$$

$$a_{13} = \frac{2}{\delta} \left(-8k_1 c h^7 \exp(-\sigma) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (11)$$

$$a_{21} = \frac{1}{G} \left(k_1 h^8 \exp(-\sigma) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) - \sigma k_1 c h^8 \exp(-\sigma) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (12)$$

$$a_{22} = \frac{1}{G} (-k_3 \exp(-\alpha\theta) + \alpha k_3 \theta \exp(-\alpha\theta)) \quad (13)$$

$$a_{23} = \frac{1}{G} \left(8k_1 c h^7 \exp(-\sigma) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (14)$$

$$a_{31} = \frac{2}{\delta} \left(-k_1 h^8 \exp(-\sigma) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) + \sigma k_1 c h^8 \exp(-\sigma) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) \right) \quad (15)$$

$$a_{32} = 0 \quad (16)$$

$$a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} - 8k_1 c h^7 \exp(-\sigma) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) - 2k_2 h \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right) - nk_4 h^{n-1} \right) \quad (17)$$

Observing the expressions (9), (13) and (17), we may observe, that the oscillatory behavior is possible in this system, as the main diagonal members contain positive elements, describing the positive callback. The element $\sigma k_1 c h^8 \exp(-\sigma) \exp\left(-\frac{7F\phi_0}{RT}\right)$ describes the oscillatory behavior, caused by the concurrence between the electrochemical reaction force and electrostatic repulsion between perrhenate-anions and the cathode. Being untypical for the systems with cathodic deposition of the proper conducting polymers (like polypyrrole in [22 – 23]) and their codeposition with metals (in [24]), like also for the systems with the behavior of CoO(OH) [25 – 27], it is observed during the anion electrochemical reduction, including in the simple system of rhenium electrodeposition [28].

On the other hand, the element: $\alpha k_3 \theta \exp(-\alpha\theta)$ describes the oscillatory behavior, provoked by the influence of the complex formation on double electric layer (DEL) structure, which isn't a typical factor for the systems [22 – 28]. The pH growth promotes the oscillations, caused by the first mentioned factor, but not by the second, as the complex-formation, in this case, is pH-independent (the complex is stable in acid media).

To investigate *the steady-state stability*, we use the Routh-Hurwitz criterion, applying it to the equation set (3). To avoid the cumbersome expressions, we introduce new variables, so the Jacobian determinant will be described as:

$$\frac{4}{\delta^2 G} \begin{vmatrix} -\kappa_1 - \Sigma & 0 & -\Lambda \\ \Sigma & -P & \Lambda \\ -\Sigma & 0 & -\Lambda - X - \Xi \end{vmatrix} \quad (18)$$

Opening the brackets and taking in account the presence of null elements, with the application of Det $J < 0$, derived from the criterion, we obtain the steady-state stability condition like:

$$(-\kappa_1 - \Sigma)(P\Lambda + PX + P\Xi) + \Sigma P\Lambda < 0 \quad (19)$$

Or even:

$$-\kappa_1(P\Lambda + PX + P\Xi) - \Sigma(PX + P\Xi) < 0 \quad (20)$$

This condition is warranted to be satisfied, if the complex formation parameter P and electrochemical reaction parameter Σ maintain themselves positive. Once they are positive, the left side of the expression (20) obtains more negative values. Their positivity describes the fragility of the influences of the electrostatic interaction between perrhenate anion and cathode, like also those in DEL capacitances during the complex formation.

Within the steady-state stability, the dependence between the electrochemical parameter and concentration has to be linear, so the system has an electroanalytical prospect of use. From the electrosynthetic point of view, it is also efficient. The process is driven in the diffusion-controlled mode.

The *monotonic instability* in this system is possible, being caused by the equality between the stabilizing influences and the destabilizing ones of the electrochemical process influences on DEL. It is correspondent to the detection limit and its condition may be described as:

$$-\kappa_1(P\Lambda + PX + P\Xi) - \Sigma(PX + P\Xi) < 0 \quad (21)$$

The pH decrease, in general, promotes the steady-state stability. Nevertheless, it may provoke the attacks of the polymer backbone and hydrogen evolution and occupy the ligand seats for complex formation. So, the pH chosen has to be low, but not very low for the reaction to be efficient.

Conclusions

The analysis of the system with rhenium electrodeposition over complex-forming conducting polymer let us conclude that:

- The steady-state stability is easy to maintain, being conditioned to the fragility of the influences of the electrostatic interaction between perrhenate anion and cathode, like also those in DEL capacitances during the complex formation;
- Within the steady-state stability, the dependence between the electrochemical parameter and concentration has to be linear, so the system has an electroanalytical prospect of use. From the electrosynthetic point of view, it is also efficient. The process is driven in the diffusion-controlled mode;

The oscillatory behavior in this system is possible, being caused by the concurrence between the electrochemical reaction force and electrostatic repulsion between perrhenate-anions and the cathode, and also by the influence of the complex formation on double electric layer (DEL) structure.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. S. Y. Mudi, M. T. Usman, S. Ibrahim, *Am. J. Chem. Appl.*, 2(2016), 151
2. Christoph Elschenbroich (2006). *Organometallics* (3rd edition). Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 3-527-29390-6.
3. Crabtree, R. H. (2009). *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. John Wiley and Sons. p. 2. ISBN 978-0- 470-25762-3.
4. Gupta, B. D., Anil, S., and Elias, J. (2013). *Basic Organometallic Chemistry: Concepts, Syntheses and Applications* Publisher Universities Press, CRC Press ISBN=978-81-7371-8748.
5. Hartwig, J. F. (2010). *Organotransition Metal Chemistry, from Bonding to Catalysis*. New York: University Science Books. ISBN 1-891389-53-X
6. Hashiguchi, B.G., Bischof, S.M., Konnick, M.M., and Periana R.A. (2012). Designing Catalysts for Functionalization of Unactivated C–H Bonds Based on the CH Activation Reaction. *Acc. Chem. Res.* 45, 885–898.
7. Herrmann, W.A. (1999). *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry. 5, Copper, Silver, Gold, Zinc, Cadmium, and Mercury*. Stuttgart: Thieme. ISBN 3-13- 103061-5.
8. Z. Mossayebzadeh, R. Ansari, A. Mokhammad-Khan, M. Arvand, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2013, 5, 109
9. G. Singh, K. Ch. Yadav, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 2014, 6, 666
10. M. Sousa, É. J. Dallan, R. Bertazzoli. *Quím. Nova*, 2000, 23, 326
11. E. Baghaban, A. Mehrabani-Zeinabad, A. Moheb, *Hydrometallurgy*, 149(2014), 97
12. K.S. Ibishev, B.Sh. Sersembayev, *Vestn. Kar. St. Univ.*, 75(2014), 15, published in Kazakh
13. Z.S. Abisheva, A.N. Zagorodnyaya, N.S. Bekturganov, *Hydrometallurgy*, 109(2011), 1
14. T. Ayvali, P. Lecante, P.F. Fazzini et al., *Chem. Comm.*, 50(2014), 10809
15. S.A. Muboyadzhan, A.G. Galoyan, *Russ. Met.*, 3(2013), 198
16. B. González, M. Angélica del Valle, F.R. Díaz *et. al.*, *Appl. Pol. Sci.*, 133(2016), 43559
17. Ch. Chen, X. Li, F. Deng, J. Li, *RSC Adv.*, 6(2016), 79894
18. J.Roncali.: *Chem. Rev.* 92 (1992), 711
19. F. Tedjar, S. Ymmel, M. Yanda, et al., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 54(1989), 1299
20. M. Wysocka-Zolopa, E. Gradzka, K. Szymanski, K. Winkler, *Thin Sol. Films.*, 548(2013), 44
21. A. Arrieta Almario, R. L. Vieira, *J. Chil. Chem. Soc.*, 51(2006), 971
22. V.V. Tkach, R. Ojani, V.V. Nechyporuk et. al. *Bulg. Chem. Comm.*, 48(2016), 126
23. V. V. Tkach, R. Ojani, C.F.D. Hirschmann *et. al.*, *Quím. Mat.*, 5(2015), 72
24. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', M. Hryhoryak, *Ciên. Tecn. Mat.*, 24(2012), 50
25. V. Tkach, S.C. de Oliveira, F.J. Anaissi *et. al.*, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 8(2016), 557
26. V. Tkach, Ya. Ivanushko, S.C. de Oliveira *et. al.* *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 8(2016), 749
27. O. Stadnik, N. Ivanova, Y. Boldyrev, 218th Int. Electrochem. Soc. Meeting. Abstract # 2240, <http://ma.ecsdl.org/content/MA2010-02/38/2240.full.pdf> Accessed at 8th of August 2015
28. V. V. Tkach, S.C. de Oliveira, G. Maia, P. Yagodynets'. *Livro de Resumos do 12º Encontro Nacional de Físico-Química*, 22 a 24 de junho de 2016, Évora, Portugal, P. 83.

კომპლექსწარმომქმნელი გამტარი პოლიმერის ზედაპირზე რენიუმის ელექტროგამოლექვის მათემატიკური აღწერა

ვლადიმირ ტკაჩი^{1,2}, სილვიო დე ოლივიერა², ვილიანე ფრეიტასი³, რეზა ოჯანი⁴, ვირჯინია ნევესი⁵, მიქელ გალენო ესპინოლა, პეტრო იაგოდინევი¹

¹ჩერნოვცის ეროვნული უნივერსიტეტი, კოციუბინსკის ქ. 58012, ჩერნოვცი, უკრაინა

²მატო გროსო ფედერალური უნივერსიტეტი, ბრაზილია

³სეარის ფედერალური უნივერსიტეტი, ბრაზილია

⁴მაზანდარანის უნივერსიტეტი, ირანი

⁵ფედერალური ინსტიტუტი, სალვადორი, ბრაზილია

⁶ეროვნული უნივერსიტეტი, სან-ლორენცო, პარაგვაი

რეზიუმე

თეორიულად არის განხილული კომპლექს წარმომქმნელი გამტარი პოლიმერის ზედაპირზე პერენიტიდან (ReO_4^-) რენიუმის ელექტროგამოლექვა. შესაბამისი მათემატიკური მოდელი განვითარებული და გაანალიზებული იქნა ხაზობრივი მდგრადობის თეორიისა და ბიფურკაციული ანალიზის საფუძველზე. შესაძლებელია დავასკვნათ, რომ რეაქცია მიმდინარეობს დიფუზიური კონტროლით და კომპლექსის ელექტროსინთეზი შესაძლოა განხორციელდეს სტაციონარულ რეჟიმში. ოქსილატორული და მონოტონური ქცევის შესაძლებლობა ასევე იქნა შეფასებული.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЕНИУМА НА ПОВЕРХНОСТИ КОМПЛЕКСОБРАЗУЮЩЕГО ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА

В.В.Ткач^{1,2}, С.С.Оливейра², В.Фрейтас³, Р.Оджан⁴, В.С.Невес⁵, М.О.Г.Эспинола⁶, П.И.Ягодинец¹

¹Черновицкий национальный университет, Черновцы, Украина

²Федеральный университет Мату-Гросу, Бразилия

³Сеарский федеральный университет, Бразилия

⁴Мазандаранский университет, Исламская республика Ирана

⁵Федеральный институт, Сальвадор, Бразилия

⁶Национальный университет, Сан-Лоренцо, Парагвай

РЕЗЮМЕ

Теоретически рассмотрено электроосаждение рения на поверхности комплексобразующего проводящего полимера. Математическая модель построена с использованием теории линейной устойчивости и бифуркационного анализа. Сделан вывод о том, что реакция контролируется диффузией и возможно осуществление синтеза комплекса в стационарном режиме, который легко поддерживать. Были также оценены возможности осцилляторного и монотонного поведения.

OPTIMIZATION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM MUSTARD OIL

Ali A. Jazie

Department of Chemical Engineering, Alqadisiya University, Iraq
jazieengineer@yahoo.com

Mustard oil is one of the promising future raw material for biodiesel production in India. Biodiesel yields from mustard oil was comparable with other raw material e.g., canola and soybean oils that has been reported in the literature. Thus, the transesterification process to produce biodiesel from mustard oil was studied. Biodiesel yields were analyzed using the FTIR (Mid-IR) spectroscopy method. Biodiesel yields from mustard oil at different conditions were investigated in order to optimize the process. Response surface methodology (RSM) was used to optimize the process parameters of the transesterification reaction. The KOH catalyst was found to be suitable for the transesterification of mustard oil over the NaOH catalyst. Optimum conditions of the independent variables for the KOH catalyst transesterification of mustard oil were determined as; catalyst concentration 1.5 % by weight; reaction temperature, 60°C; and methanol-to-oil molar ratio of 6:1. The maximum yield of 96% for mustard oil was obtained at these conditions. The model showed a good agreement with the experimental results, demonstrating that this methodology was useful for optimization. The model was successful in explaining the variation of response with respect to the three process parameters studied.

Key words: Biodiesel, Transesterification, Mustard oil, optimization, RSM, CCD

Introduction

Several studies have showed that biodiesel is a better fuel than fossil-based diesel in terms of engine performance, emissions reduction, lubricity, and environmental benefits [1, 2]. Biodiesel can be made from vegetables oils or animal fats though transesterification or alcoholysis. It has similar properties as mineral diesel in term of viscosity, flash point, cetane number and many more [3]. The most commonly used method is transesterification of vegetable oils or fats with methanol or ethanol in the presence of a catalyst [4]. As the reaction is reversible, excess alcohol is used to shift the equilibrium to product side. Yield of the transesterification reaction depends on multiple parameters including the molar ratio of oil-to-alcohol, catalysts, reaction temperature, reaction time, and free fatty acids & water content in oils or fats. The mechanism and kinetics of biodiesel production have been studied by many researchers [5- 7]. The production method for FAME (Fatty acid methyl ester) can be categorized into homogeneous or heterogeneous depending on the type of catalyst used. Both, homogeneous and heterogeneous methods can be further divided according to whether basic or acidic catalysts have been used. At the moment, conventional industrial process favors homogeneous alkaline catalyst such as hydroxides (NaOH, KOH) [8]. Mustard oil is not currently a common biodiesel feedstock, but it has a potential to be a cheaper feedstock than the two most common oilseeds used for biodiesel (canola and soybeans). Indian mustard oil (*Brassica juncea*) is a major oilseed crop of north India and is grown on more than six million hectares of land mostly under rainfed conditions during the winter season. All the commercial varieties of *B. juncea* grown in India are very high in erucic acid (C 22:1) content (approximately 50%) in their seed-oil [9]. Gulab et al. evaluated wild mustard (*Brassica juncea* L.) oil as a feedstock for biodiesel production [10]. Biodiesel yield of 94 % was obtained by a standard transesterification procedure with methanol and sodium methoxide catalyst. Wild mustard oil had a high content of erucic acid. Wild mustard oil appears to be an acceptable feedstock for biodiesel production. The main objective of the present study is to systematically investigate the influence of different parameters e.g., catalyst concentration, type of catalyst, temperature, methanol to oil molar ratio and reaction time on the yield of biodiesel produced from Indian mustard oil and provide viable data about the suitability of Indian mustard oil as raw material for biodiesel production. The optimal condition of the process was also calculated using response surface methodology.

Experimental

Materials

Commercial mustard oil was used in the present study. Potassium hydroxide flakes, sodium hydroxide flakes, methanol, and phosphoric acid were procured from Fisher Scientific, india. Methyl ester, triolien were obtained from Sigma– Aldrich, USA. All chemicals used were analytical reagents.

Experimental setup

The transesterification reaction was carried out in a batch reactor. A 500 mL three necked round bottom glass flask was used. It had provisions for a water-cooled condenser, thermometer, and mechanical stirrer. The flask was kept inside a water bath with thermostat which maintained the temperature at the desired level. The reaction mixture was stirred at 600 rpm for all test runs .

Transesterification

The oils were heated at 378 K for 1 h in N₂-purge to evaporate water and other volatile impurities. Heated oils were allowed to cool to room temperature. Subsequently, a desired amount of freshly prepared alcoholic solutions of catalysts were added into the oil and mixed. Each experiment was allowed to continue for a set period of time. Phosphoric acid was added to stop the reaction by neutralization of catalyst and adjust the pH of biodiesel to neutral. The reaction mixture was allowed to cool down and equilibrate which resulted in separation of two layers. The upper layer consisted of methyl esters and unconverted triglycerides. The lower layer contained glycerol, excess methanol, catalyst and any soap formed during the reaction and possibly some entrained methyl esters. After separation of the two layers by sedimentation the upper methyl esters layer was washed several times with distilled water and dried at 378 K for 4 h to remove water content from biodiesel layer.

Testing of mustard oil and biodiesel (methyl esters) properties

Fourier-transformed infrared (FTIR) spectroscopy has been reported as a fast and accurate method to monitor the methanolysis of vegetable oils [11]. Several FTIR absorption bands (1198 cm⁻¹, 1363 cm⁻¹, 1377 cm⁻¹, 1436 cm⁻¹ and 4430 cm⁻¹) had been chosen to monitor the changes of the functional group in the canola-methanol transesterification process with base catalyst [12]. Giuliano et al. [13] studied the ethanolysis of degummed soybean oil (DSO) using Fourier-transformed mid-infrared spectroscopy (FTIR) and methods of multivariate analysis such as principal component analysis (PCA) and partial least squares regression (PLS). In the present work also, mustard oil and methyl esters (biodiesel) were analyzed by FTIR (Thermo-Nicolet 5700 model). The spectra were obtained in the 500–4000 cm⁻¹ region, with a resolution of 4 cm⁻¹. Averages of 32 scans were recorded using a multi bounce ATR. The method developed by Giuliano et al. [13] was used for quantitative analysis. The height of absorbance band at wave number 1741 cm⁻¹ was used to calculate the concentration of ester in the biodiesel layer. A calibration curve was obtained by measuring the height of the 1741 cm⁻¹ bands for samples of ester and oil of known compositions (methyl ester and triolien). **Fig.1** shows the FTIR spectra of methyl ester and triolien samples at wave number 1741 cm⁻¹ for different concentration.

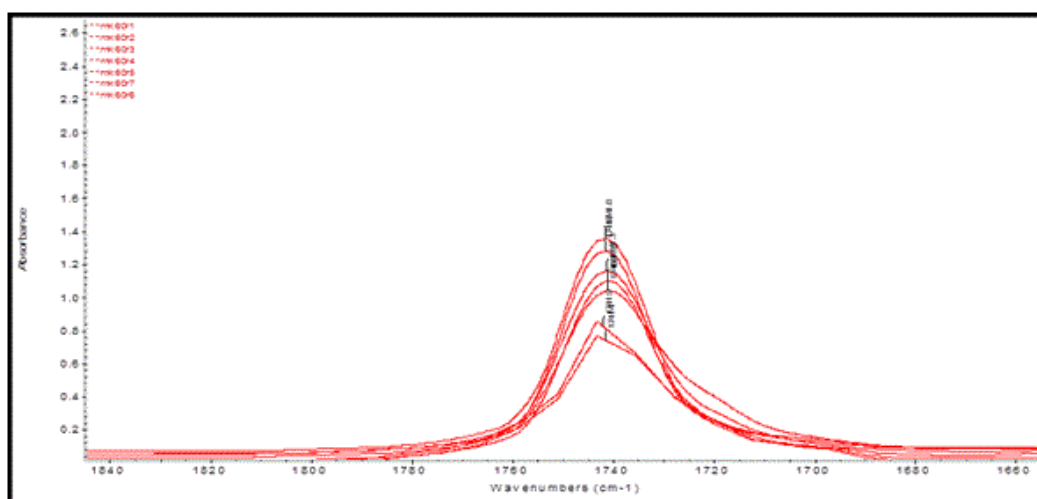


Fig.1. The FTIR spectra of methyl ester and triolien samples at wave number 1741 cm⁻¹ for different concentration

The peak height at 1741 cm⁻¹ will change due to change in concentration of fatty acid methyl ester (FAME) in mixture. Thus, a calibration curve between concentration of FAME and peak height is developed to determine the yield of biodiesel using eq. (1). The yield of biodiesel was calculated using the following formula:

$$Yield = \frac{E_l}{W_o} \times E_c \quad (1)$$

Where: E_l , E_c , W_o are the biodiesel layer volume in (mL), ester concentration in ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), and weight of vegetable oil used in (g) respectively.

Statistical analysis

The biodiesel production yield was optimized using response surface methodology (RSM) provided by STATISTICA 8 software. A standard RSM design tool known as Central Composite Design (CCD) was applied to study the transesterification reaction parameters. The central composite experimental design (CCD) is a suitable design for sequential experiments to obtain appropriate information for testing lack of fit without a large number of design points [14,15]. A two-level, three-factor central composite experimental design was used to optimize the independent variables to achieve maximum FAME yield. A total of twenty experiments, including six replications at the centre point, were conducted. The replicates at the centre point were used to evaluate the pure error. Three identified independent parameters are X_1 : catalyst concentration (1–2 wt.%), X_2 : methanol to oil molar ratio (3–9) and X_3 : reaction temperature (55–65°C). The response chosen was biodiesel yields. The experiments were run at random in order to minimize errors from the systematic trends in the variables. The quality of fit for the model was evaluated by the coefficients of determination (R^2) and its regression coefficient significant (analysis of variances (ANOVA)) were checked with Fisher's test (F-test) [15]. Response surfaces and contour plots were developed using the quadratic polynomial equation obtained from regression analysis of experimental data by keeping two of the independent variables at a constant value while changing the other one.

Results and discussion

Among the models that can be fitted to the response (linear, two factor interaction (2FI) and quadratic polynomial), the quadratic model was selected as it is the best model due to its highest order polynomial with significance of additional terms. The model equation based on the coded values (X_1 , X_2 and X_3 as catalyst concentration, methanol/oil molar ratio and reaction temperature, respectively) for the biodiesel yield was expressed by Eq. (2).

$$Y = 95.74 - 10.48X_1^2 + 2.64X_2 - 9.32X_2^2 + 1.85X_3 - 10.24X_3^2 + 0.81X_1X_2 + 2.07X_1X_3 + 3.2X_2X_3 \quad (2)$$

Positive sign in front of the terms indicates synergistic effect on the FAME yield, whereas negative sign indicates antagonistic effect [16]. The result of statistical analysis of variance (ANOVA) was carried out to determine the significance and fitness of the quadratic model as well as the effect of significant individual terms and their interaction on the chosen responses. The p-value (probability of error value) is used as a tool to check the significance of each regression coefficient, which also indicate the interaction effect of each cross product. The smaller the p-value, the bigger is the significance of the corresponding coefficient [17]. In the case of model terms, the p-values less than 0.05 indicated that the particular model term was statistically significant. From the ANOVA results, the main model terms suggested that variables with significant influence on Biodiesel yield response were methanol/oil molar ratio (X_2), reaction temperature (X_3), and the interaction terms were found to exist between the main factors ($X_1 X_2$, $X_1 X_3$ and $X_2 X_3$), while the significant quadratic terms were catalyst concentration (X_1^2), methanol/oil molar ratio (X_2^2) and reaction temperature (X_3^2). The lack of fit test with p-value of 0.054, which is not significant (p-value > 0.05 is not significant) showed that the model satisfactorily fitted to experimental data. Insignificant lack of fit is most wanted as significant lack of fit indicates that there might be contribution in the regressor-response relationship that is not accounted for by the model [18].

Contour and response surface plots were drawn to observe the effect of catalyst concentration, temperature and methanol-to-oil molar ratio on FAME yield. These plots were generated by holding one of the variables at its mid-point and varying the other two variables to obtain the response. The elliptical shape of the curves indicated a strong interaction between the variables. When the reaction temperature is increased, two opposite effects are possible. First, an increase in the temperature will increase the rate of reaction due to a higher energy input and a reduced mass transfer resistance. Second, availability of methanol in the liquid phase may decrease due to a higher amount of methanol in the vapor phase at higher temperature. **Fig. 2, 3** and **4** shows that the positive effect was more significant over the negative effect; hence the conversion to FAME was increased with an increase in temperature of up to 60°C. A further increase in temperature results in a significant negative effect due to increased evaporation rate of

methanol. Fig. 2 shows the significant interaction between methanol-to-oil molar ratio and catalyst amount. The convex profile of the response surface shows a well-defined optimum condition for the independent variables. Increasing the catalyst amount up to 1.5% increased the FAME yield, whereas addition of more catalyst (>1.5%) resulted in poor mixing of the reaction mixture comprising solid (catalyst), non-polar (mustard oil and FAME) and polar (methanol) phases. Hence, aggregation of catalysts and poor mass transfer between phases reduced FAME yield. Similarly, excess methanol will shift the equilibrium to the right and improve FAME yield, but beyond a certain value the excess methanol causes dilution. Catalyst concentration with respect to the volume of reaction mixture decreased with an increase in methanol concentration which then caused a drop in FAME yield. Optimum conditions of the independent variables for the KOH catalyst transesterification of mustard oil were determined as; catalyst concentration 1.5 % by weight; reaction temperature, 60°C; and methanol-to-oil molar ratio of 6:1. Therefore, it is concluded that the generated model showed reasonable predictability and sufficient accuracy for the biodiesel yield in the experimental conditions used.

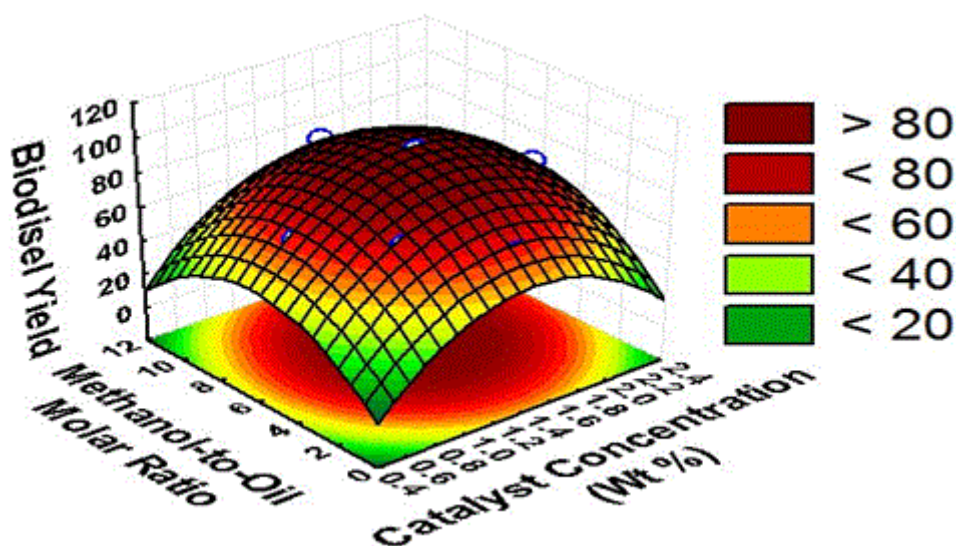


Fig. 2. Response surface curve plot showing effect catalyst concentration and temperature on FAME yield

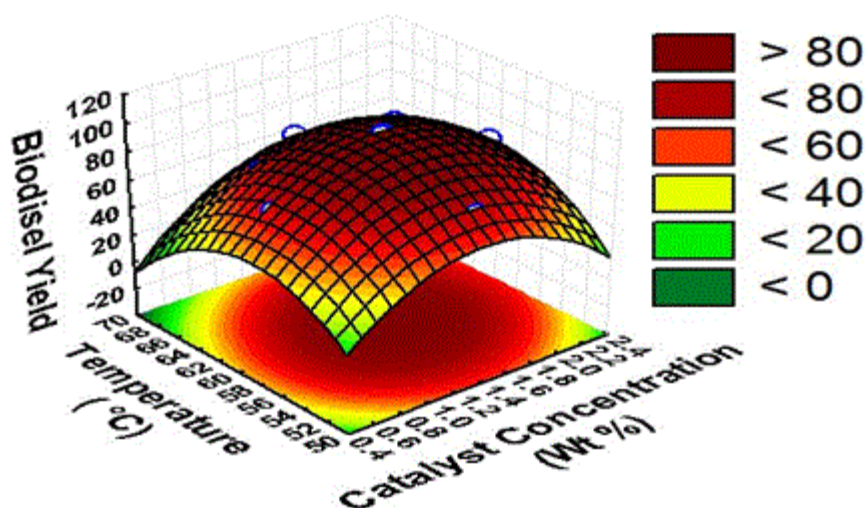


Fig. 3. Response surface curve plot showing effect of methanol-to-oil molar ratio acatalyst concentration on FAME yield

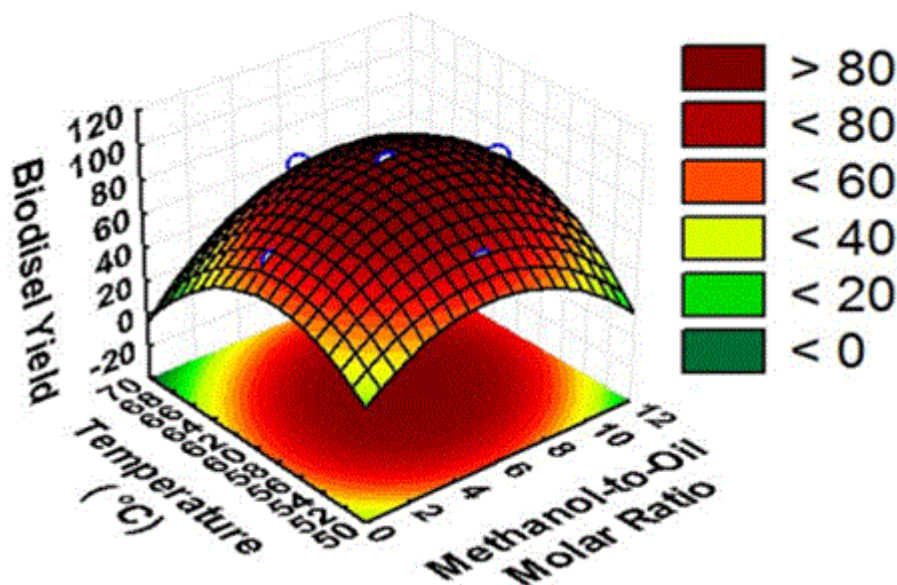


Fig. 4. Response surface curve plot showing effect of reaction temperature and methanol-to-oil molar ratio on FAME yield

Conclusion

From the results of the present study it is found that the optimum reaction conditions for methanolysis of Indian mustard oil i.e., 1.5% KOH as catalyst, methanol/oil molar ratio 6:1, reaction temperature 60°C, rate of mixing 600 rpm and a reaction time of 90 min, provided 96% of biodiesel yield which is higher than the yield reported in literature. Response surface methodology (RSM) was used to study the transesterification reaction of mustard oil for biodiesel production. The model showed a good agreement with the experimental results, demonstrating that this methodology was useful for optimization. The model was successful in explaining the variation of response with respect to the three process parameters studied.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Peterson, D.L. Reece, B. L. Hammond, J. Thompson, and S. M. Beck. Processing. Applied Eng. in Agric. 1997, 13(1):71-79.
2. M. Canakci, and Jon VanGerpen. Final Report: Recycling and Reuse Technology Transfer Center. 2000, Publication #2000-134.
3. K Noiroj, P. Intarapong, A. Luengnaruemitchai, S. A. Jai-in. Renew Energ 2009; 34(4), 1145-50.
4. Gerhard Knothe. Progress in energy and combustion science 2010; 36, 364-373.
5. H. Noureddini, , and D. Zhn.. Applied Eng. in Agric. 1997; 74:1457-1463.
6. D. Darnoko, and MunirCheryan. JAOCS 2000; 77(12):1263-1267.
7. B. Freedman, R.O. Butterfield, and E.H. Pryde. JAOCS 1986; 63,1375-1380.
8. C. M Garcia, S. Teixeira, L. L. Marciniuk, U. Schuchardt. BioresourTechnol 2008; 99(14):6008-13.
9. I. Sivaraman, N. Arumugam, Y. S. Sodhi et al. Molecular Breeding 2004;13, 365-375.
10. N. G. Jham, B. R. Moser, S. N. Shah, R. A. Holser, O. D. Dhingra, S. F. Vaughn, M. A. Berhow, J. K. Winkler-Moser, T. A. Isbell, R. K. Holloway, E. L. Walter, R. Natalino, J. C. Anderson, D.M. Stelly. J. of the Am. Oil Chem. Soc. 2009;86, 917-926.
11. G. Gelbard, O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt, J. Am. Oil Chem. Soc. 1995;72, 1239.
12. M. Dubé, , S. Zheng, et al. J. of the Am. Oil Chem. Soc. 2004; 81(6), 599-603.
13. F. G. Zagonel, P. Peralta-Zamora, L. P. Ramos. Talanta 2004;63, 1021-1025.
14. R.H Myers, D.C.Montgomery, Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. USA, John Wiley & Sons, 2000; 2nd ed.

15. D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments”, John Wiley & Sons, New York. 2001; 5th ed.
16. S.H. Shuit, K.T. Lee, A.H. Kamaruddin, S. Yusup. Environmental Science & Technology 2010; 44, 4361–4367.
17. X. Chen, W. Du, D. Liu. Biochemical Engineering Journal 2008; 40, 423–429.
18. M.Y. Noordin, V.C. Venkatesh, S. Sharif, S. Elting, A. Abdullah. Journal of Materials Processing Technology 2004; 145, 46–58.

მდოგვის ზეთიდან ბიოდიზელის წარმოების ოპტიმიზაცია

ალი ა. ჯაზი

ქიმიური მანქანათმშენებლობის განყოფილება, ალკადისიის უნივერსიტეტი, ერაყი

რეზიუმე

მდოგვის ზეთი არის ერთ-ერთი იმედის მომცემი მომავლის ნედლეული ბიოდიზელის წარმოებისათვის ინდოეთში. ბიოდიზელის გამომუშავება მდოგვის ზეთიდან შედარებით სხვა ნედლეულს, მაგალითად ლიტერატურაში მითითებულ კანოლას და სოიოს ზეთებს. ამგვარად, შესწავლილი იყო ბიოდიზელის წარმოების პროცესი მდოგვის ზეთიდან. ბიოდიზელის გამომუშავება გაანალიზებული იყო ფურცელს გარდაქმნის ინფრაწითელი (FTIR, Mid-IR) სპექტროსკოპული მეთოდით. პროცესის ოპტიმიზაციისათვის შესაწავლილ იქნა ბიოდიზელის გამომუშავება მდოგვის ზეთიდან სხვადასხვა პირობებში. ზედაპირული შესაბამისობის მეთოდოლოგია (RSM) გამოყენებულ იქნა ტრანსეთერიფიკაციის რეაქციის პარამეტრების ოპტიმიზაციისათვის. აღმოჩნდა, რომ KOH-ის კატალიზატორი უფრო შესაფერისია მდოგვის ზეთის ტრანსეთერიფიკაციისათვის ვიდრე NaOH-ის კატალიზატორი. დამოუკიდებელი ცვლადების ოპტიმალური პირობები KOH-ის კატალიზატორის მდოგვის ზეთის ტრანსეთერიფიკაციისათვის განსაზღვრულია ასე: კატალიზატორის წონითი კონცენტრაცია 1.5 %; რეაქციის ტემპერატურა 60°C; მეთანოლის/ზეთის მოლური ფარდობა 6:1. მდოგვის ზეთისთვის მაქსიმალური გამომუშავება 96% მიღებული იყო ამ პირობებში. მოდელმა აჩვენა კარგი თანხვედრა ექსპერიმენტულ შედეგებთან, რაც იყო დემონსტრირება იმისა, რომ ეს მეთოდოლოგია იყო გამოსადეგი ოპტიმიზაციისათვის.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЯ НА БАЗЕ ГОРЧИЧНОГО МАСЛА

Али А. Джази

Отделение химического машиностроения, Университет аль-Кадисия, Ирак

РЕЗЮМЕ

В Индии горчичное масло в производстве биодизеля считается многообещающим сырьем будущего. Горчичное масло в производстве биодизеля можно сравнить с другим сырьем, например, маслами канолы и сои, о которых сообщалось в литературе. Нами был изучен процесс производства биодизеля из горчичного масла. Выход биодизеля анализировался FTIR (Mid-IR) спектроскопическим методом. Для оптимизации процесса были изучены выходы биодизеля из горчичного масла в разных условиях. Для оптимизации параметров реакции трансэтерификации была использована методология расчета на основе поверхности отклика (RSM). Оказалось, что катализатор KOH больше подходит к трансэтерификации горчичного масла, чем катализатор NaOH. Были определены оптимальные условия независимых переменных катализатора KOH для трансэтерификации горчичного масла: весовая концентрация катализатора – 1.5%; температура реакции – 60°C; молярное отношение метанол/масло – 6:1. В этих условиях максимальный выход горчичного масла составил 96%. Модель показала хорошую сопоставимость с экспериментальными результатами, демонстрируя таким образом, что эта методология применима для оптимизации.

**ELABORATION OF BRIQUETTE FUEL COMPOSITIONS
AND TECHNOLOGIES FOR THEIR PRODUCTION**

Elza Topuria, Natela Khetsuriani, Esmā Usharauli, Ketevan Goderdzishvili, Irine Mchedlishvili
TSU, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia,
natixeco@yahoo.com

Researches for determination of possibility for manufacturing of briquette fuel on the basis of utilization of local energy-bearing wastes were carried out in Georgia for the first time. The study of the elaborated technology and obtained compositions revealed that seven briquette compositions – three of them being obtained from biomaterial and four – mixed carbonaceous composition briquettes – are the best by their properties from the point of view of ecology and economy. The carried out investigation makes it clear that there are perspectives for production of briquette fuel in our country and its implementation will promote both resolving of the problem of energy and reduction of environmental tension.

Saving of traditional energy resources and decreasing of ecological tension of the environment are very important tasks of the present-day energetic. A successful way for solving both of these problems is manufacturing from many accumulated in the environment carbonaceous solid, non-merchantable wastes (industrial, oil-refining and mining enterprises, agricultural, biological, household and other) by well-known from the ancient times, well-proven method of production of alternative composite fuel – briquettes. This is a highly effective and profitable technology and it is widely used in the world. This process involves almost all European countries, USA, Japan, Australia and Russia. The world production of briquettes on the basis of charcoal makes more than 110 million tons per year. In parallel with the development of bioenergetics the demand for bio-briquettes obtained from timber material is increasing day by day, by 2020 their production in Europe will increase up to 20 million tons [1-4].

Currently Georgia experiences shortage of thermal energy that is caused both by an energy crisis in the world, and by limited quantities of natural energy resources in our country. Against this background the production of combustible briquettes becomes very actual as it provides improvement of ecological situation by utilization of unused wastes and obtaining of additional thermal energy [1,3].

The purpose of the presented study was preparation of briquette fuel on the basis of wastes of various carbon-bearing raw materials available on the territory of Georgia. Elaboration of the optimal technological scheme, assessment of physical and chemical, as well as technical characteristics of the obtained fuel, determination of ecological effect and indices of saved energy.

Location and stocks of major combustible materials, the resources of their suitable for usage wastes, in particular of the fine-grained wastes of charcoal, wood residues (sawdust, wood chipboard millings), grounded corn plant roots are studied in Georgia for the first time. The binding materials and cheap and available local raw materials needed for modification of combustible briquettes (heavy oil from Mtsare Khevi location), clays (gumbrin, askanit clay, Gareji valley clay) were studied. Tar, foam plastic, magnesite, calcium carbonate, manganese dioxide, etc. were used as modifiers [5-7].

After investigation of stocks of local secondary energy-bearing and other necessary raw materials it became clear that in Georgia there is a possibility for production of combustible briquettes and for practical solution of a problem relating to thermal energy [3, 7]. About 50 briquette compositions for different purposes had been produced and investigated and seven of them had been selected as being the best ones: three bio- and four coal containing compositions: wood chipboard millings, grounded roots of corn plant, sawdust (pine + spruce), mixed type briquettes (compositions 1-4, which contained fine-grained coal fractions together with several binders and modifiers in a specified proportion [5-6].

The process of production of the briquettes consisted from the following steps: drying of raw material and binder, fractionation, preparation of mixture, treatment with activators and modifiers and pressing of the obtained compositions by appropriate technology. The most rational from modern technologies for briquette is a method of extrusion (screw conveyor) carried out by the conveyor module. This method is quite expensive, that is why more available pressing technologies are often used in practice [1,3].

For this purpose we have used hydraulic press produced in Germany "Dezimalpresse-DP-36" that was equipped with warming system. Physical, chemical and technical characteristics (density, resistance, moisture and ash content) were studied for the chosen briquettes and they satisfied the requirements for briquette fuel standards. The results of investigation are presented in Table 1.

Table 1. Characteristics of waste raw materials, bio- and mixed composition briquettes

#	Name	Pressing conditions		Density g/cm ³	Humidity %	Ash content %	Stability, kg/cm ²	Exhaust gases, m ³ /kg			Thermal capacity, MJ/kg	Energy released during combustion
		T, °C	P, kg/m ³					CO _x	NO _x	SO _x		
Raw material												
1	Tkibuli charcoal waste	-	-	1,57	4,7	29,0	-	0,929	0,018	0,007	20,24	5,62
2	Tar oil	-	-	0,95	0	7,8	-	1,405	0,006	0,018	35,44	9,84
3	Polyethylene	-	-	0,91	0	0	-	1,599	0	0	44,00	12,2
Briquettes												
4	Wood chipboard millings	200	250	1,26	6,5	1,6	95	0,84	0,0017	0,0038	16,56	4,60
5	Grounded roots of corn plant	150	250	1,41	3,0	5,1	60	0,821	0,0065	0,0002	16,19	4,50
6	Sawdust (pine + spruce)	250	250	1,28	8,1	1,2	85	0,837	0,0015	0,0001	16,56	4,60
7	Composition 1	105	250	1,30	5,88	12,5	25	0,940	0,0084	0,0039	20,42	5,67
8	Composition 2	105	250	1,23	5,05	10,0	30	0,998	0,0068	0,0041	23,32	6,48
9	Composition 3	200	250	1,40	2,47	26,8	20	0,977	0,0169	0,0084	22,42	6,23
10	Composition 4	110	250	1,34	2,46	27,2	20	0,969	0,0170	0,0077	22,28	6,19

Fuel briquettes were assessed in terms of ecology and economics as well. Relevant data are presented in the same table. In particular, on the basis of the elemental analysis the thermal capacity of fuel briquettes in MJ/kg; maximum quantity of harmful gases CO_x, NO_x, SO_x exhausted during combustion of briquettes is calculated in m³/kg, and an energy saved by usage of the briquettes in kWh/kg. It has been found that the obtained briquettes were more effective by all data compares with the raw material [5-6], and this is the uniqueness of the fuel briquettes in general. The best from the obtained briquettes by their thermal capacity, stability, amount of exhausted gases were ones prepared on the basis of ground roots of corn plant and sawdust. They are burning almost 4 times longer in comparison with the raw material, are characterized by low smoke, are humidity-resistant. The obtained combustion ash is the best potassium containing fertilizer and the savings of electricity makes up to 1805,3 kWh/T. As for



the mixed composition briquettes containing Tkibuli coal wastes, they are characterized by high thermal capacity (table 1), so they can be used in a relatively powerful industries, energetic, drying equipment, etc. Stability of this briquette depends mainly on pressure and temperature conditions of pressing.

Figure 1. Bio and mixed composition briquettes

As a result of the performed investigational analysis it can be concluded that on the basis of utilization of secondary carbonaceous wastes present in Georgia it is possible to develop and obtain high-calorific alternative briquette fuel. The obtained samples are in line with the standard requirements in terms of economy and ecology. They can be used to obtain additional thermal energy, which provides development of an energy efficient technology and reduction environmental tension. The prepared bio- and mixed composition briquettes are presented on the figure 1.

It should be noted that roots of corn plants and wood chipboard millings, as well as polyethylene as binding material in mixed composition briquettes have been used for the first time [5-6]. The obtained fuel can be used: in housing and communal sector (stoves, fireplaces), in small enterprises and energetic, for heating of different function buildings, in drying installations, in heat and power plants, in agriculture (greenhouses, farms), in passenger trains, etc. As for the time being there is no large-scale manufacture of briquette fuel in Georgia, we hope that this work will contribute to development of briquette technology in our country.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. E. Topuria, N. Khetsuriani, S. Shengelia Briquette fuel – alternative raw material for thermal energy. Georgian Chemical Journal.2010, v.10, # 6, p186-191.
2. E. Topuria, N. Khetsuriani, Z. Gongliashvili., E. Usharauli, Q. Goderdzishvili, I. Mchedlishvili, M. Chkhaidze, Z. Molodinashvili. Perspectives for obtaining os combustible briquettes from secondary energy-bearing raw materials. Transactions of Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, 2013, Tbilisi, p. 71-77.
3. A.N. Nikulin. Resource-saving technologies for obtaining of thermal energy on the basis of usage of solid combustible wastes of carbon-bearing materials. Abstract of dissertation for degree of candidate of technical sciences. Saint-Petersburg. 2008, 16p.
4. About processing of wood residue in north- west region. 2003. www.courier.com.5p
5. E. Topuria, N. Khetsuriani, Z. Gongliashvili., E. Usharauli, Q. Goderdzishvili, I. Mchedlishvili, Z. Molodinashvili, M. Chkhaidze. Elaboration of briquette compositions on the basis of local raw materials, preparation of experimental briquettes, investigation some of their characteristics. Proceedings of Georgian Academy of Sciences, Chemical series, 2014, # 2-3, v.40, p. 217–221.
6. V.G.Tsitsishvili, E.N.Topuria, N.T. Khetsuriani. Obtaining of briquette fuel from carbon-bearing wastes of Georgia raw material resources.The 8th International Mamedaliev Baku conference of Petrochemistry , 2012, October 3 - 6, p.329-330.
7. A. Dzidzigiuri. Energetical resources of Georgia and problems of their rational usage. Tbilisi, Mecniereba, 1992, 200 p.

ბრიკეტული საწვავის წარმოებისათვის კომპოზიციების და ტექნოლოგიების შემუშავება

ელზა თოფურია, ნათელა ხეცურიანი, ესმა უშარაული, ქეთევან გოდერძიშვილი, ირინე მჭედლიშვილი
ოსუ, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი, საქართველო
რეზიუმე

ადგილობრივი ნარჩენი ენერგონედლეულის უტილიზაციის საფუძველზე დამზადებულია მაღალეფექტური, რაციონალური, ალტერნატიული ბრიკეტული საწვავი. საბრიკეტე მასალად პირველადაა გამოყენებული სიმინდის ფესვების და დსპ-ს ნაფქვი, შემკვრელ მასალად - პოლიეთილენი. მიღებული ნიმუშები შეესაბამება სტანდარტების მოთხოვნებს ეკოლოგიური და ეკონომიკური მაჩვენებლებით. მათი გამოყენება უზრუნველყოფს დამატებითი თბური ენერჯის მიღებას და გარემოს დამაბულობის შემსუბუქებას.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ И ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БРИКЕТНОГО ТОПЛИВА

Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушарапули, К.Г.Годердзишвили, И.Дж.Мchedlishvili
ТГУ, Институт физической и органической химии Петре Меликишвили, Тбилиси, Грузия

РЕЗЮМЕ

На основе утилизации остатков местного энергетического сырья изготовлено высокоэффективное рациональное альтернативное брикетное топливо. Впервые в качестве брикетного материала были применены помолы кукурузных корешков и ДСП, полиэтилен - как связующее вещество. Характеристика полученных образцов по экологическим и экономическим показателям соответствуют стандартным требованиям. Применение данного топлива сможет обеспечить получение дополнительной тепловой энергии и облегчит напряженность окружающей среды.

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM NORIO OIL

V.G.Tsitsishvili, E.N.Topuria, N.T.Khetsuriani, K.G.Goderdzishvili, K.G.Ebraldze
TSU, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia,
natixeco@yahoo.com

As a result of multistage separation of vacuum gas oil fraction of Norio oil (Georgia) with boiling point 340–590°C over one thousand samples were collected: 876 petroleum eluents, 78 benzene extracts, and 90 crystal samples. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hetero-analogs from said samples had been studied by GC-MS method using the automated system of mass deconvolution and identification (AMDIS).

Key words: crude oil, polycyclic aromatic hydrocarbons, extraction, gas-chromatography, GC-MS, mass-spectra, GC retention indices, AMDIS system

Introduction

Norio oil deposit located to the north-east to Tbilisi at a distance of 30-35 km, and in the north-east plane of Martkopi Norio anticline was put into operation in 1939. The important for exploitation Norio oil was related to Middle Miocene, lower and middle Sarmatian substages sediments, with capacity of oil and gas horizons of 700 m. Relatively deep horizons situated at the depth of 1000-2000 m have not been studied and were considered prospective for oil and gas exploration objects.

Systematic research of Norio oil began in the 1950-ies at the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic chemistry under the guidance of academicians Leonide Melikadze and Christophore Areshidze and continues up to this very day. It has been found that the Norio oil is of naphthen-aromatic type with average density of 0.845 g/cm³; the output of light fractions is 67%, content of asphaltenes is 0.33%, petroleum resins – 2.5%; paraffins – 0.9%; sulfur – 0.32% [1-3].

Investigation of high boiling fractions testify that the Norio oil is rich with aromatic hydrocarbons and is characterized by intensive luminescence due to the presence of highly condensed aromatic hydrocarbons. Therefore, identification and separation of polycyclic aromatic compounds from crude oil by modern methods of investigation is a sphere of interest for many researchers using various separation and mass spectrometry tools. Traditional GC-MS still remains one of the most reliable methods for structure elucidation. The use of automated deconvolution software [4] expands the limits of GC-MS application, and the use of reliable mass spectral and GC retention index libraries remains highly relevant in oil research.

Experimental

A vacuum gas oil fraction with boiling point 340-590°C is about 28% of Norio (Republic of Georgia) crude oil. For the extraction of aromatic hydrocarbons from this fraction, the following separation techniques have been applied:

- atmospheric and vacuum distillation of fractions with b.p. 340°C,
- vacuum distillation of fractions with b.p. 340-590°C,
- aniline extraction of aromatic hydrocarbons from the 340-590°C fractions followed by removal of the solvent (distillation, diluted HCl, water),
- vacuum distillation, yielding eight portions of the gas oil concentrates,
- further separation of these fractions on a 300 cm x 5 cm silica gel chromatography column with the use of petroleum ether as an eluent under nitrogen gas pressure followed by extraction of remaining organic compounds with hot benzene, and
- crystallization.

As a result, 876 petroleum ether and 78 benzene eluates were obtained, accounting for 7.08% of the initial crude oil. GC-MS experiments were performed on a GC-MS magnetic sector mass spectrometer operated at standard experimental conditions. The GC separation was achieved on a 15 m capillary

column with Dimethyl-polysiloxane with the use of following temperature parameters: 100°C at 2°C/min to 240°C and from 240°C at 5°C/min to 270°C (14 min). Automated mass deconvolution and identification system (AMDIS) was used for data analysis. In addition, manual extraction of spectra was applied to insufficiently separated components.

Results and discussion

Figure 1 depicts a chromatogram of typical petroleum ether eluate. The absence of the raised baseline hump does indicate that the above described pretreatments led to successful extraction of aromatic components from the crude oil. This chromatogram corresponds to sample # 56 out of 876 petroleum ether concentrates, and its major components are phenanthrenes, anthracenes, fluorenes, naphthalenes and biphenyls (Table 1).

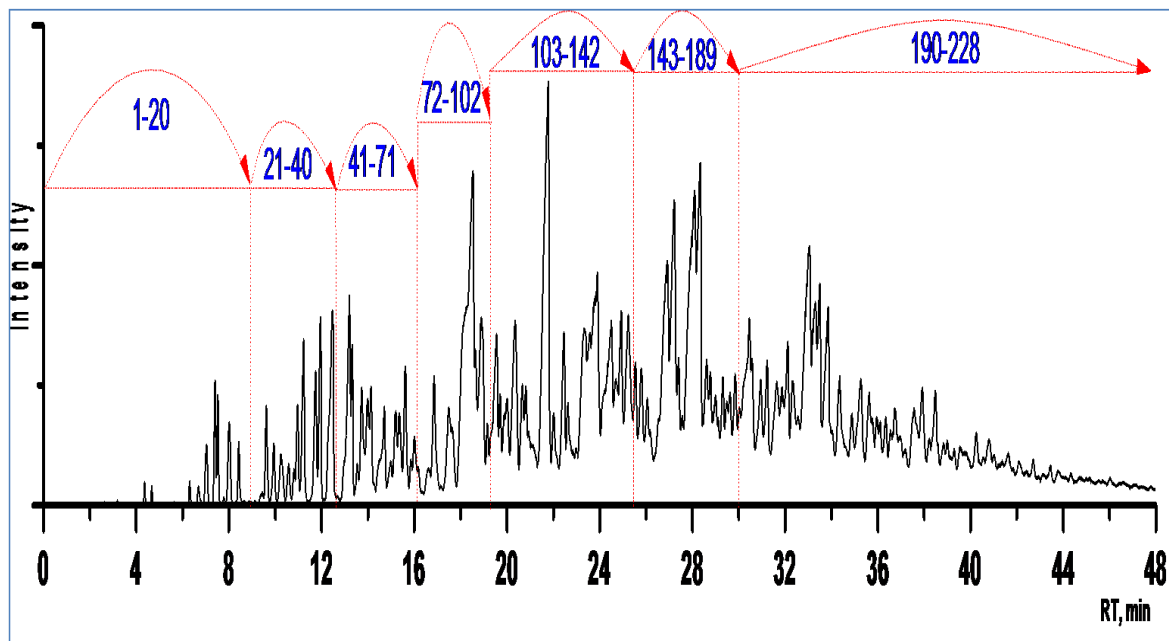


Figure 1. GC of a Petroleum ether concentrate # 56

Table 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons of a Petroleum ether concentrate # 56

Fraction	Compounds
1 – 20	Methylindenes, Naphthalene, Biphenyl, Acenaphthene, Methylnaphthalenes, Dimethylnaphthalenes, Dimethylindenes, Diphenylmethane and Methylbiphenyls
21 – 40	Dimethyl- and Methyl-ethylnaphthalenes, Methylbiphenyls and Fluorene
41 – 71	Di- and Trimethylbiphenyls, 1H-Phenylene, Methyl- and Dimethylacenaphthenes, Dimethylfluorenes, Tetramethyl-, Ethyl-Trimethyl-, Diethyl-, Methylpropyl- and Butylnaphthalenes, Methylacenaphthenes, Methylfluorenes
72 – 102	Tetramethyl-, Methyl-Diethyl-, Ethyl-Propyl-, Iso- and n.-Pentyl- and Pentamethyl-naphthalenes, 1,4-Diphenylbutane, Dimethyldihydrofluorene, Trimethyl-, Methyl-Ethyl and n-Propyl-biphenyls, Methyl-, Dimethyl- and Ethylfluorenes, Dihydroanthracenes
103 – 142	Di- and Tetrahydroanthracenes, Dimethyl-, Tetramethyl-, Methyl-Ethyl- and Diethyl-Fluorenes, Trimethyl- and Methyl ethylacenaphthenes, Ethyl-Propyl-, and Iso-hexylnaphthalenes, Phenanthrene, Anthracene
143 – 189	Methyl- and Dimethylantracenes, Di- and Tetrahydro-ethylantracenes, Methyl Ethylphenanthrenes, Dimethyl- and Ethyldihydroanthracenes, Dihydro- and Octahydro-cyclopentaphenanthrenes, Butylfluorene
190 – 228	Methyl-, Dimethyl- and Methyl-Ethyl-anthracenes, Dihydrobenzanthracene, Dihydropyrene, Dimethyl-phenylnaphthalenes, Terphenyls

The mass spectra of isomeric aromatic hydrocarbons are found to be quite similar, and in some cases only peak ratios can be used for structure elucidation of regio-isomers as seen in Figures 2 and 3 for isomeric methylindenes and dimethylnaphthalenes.

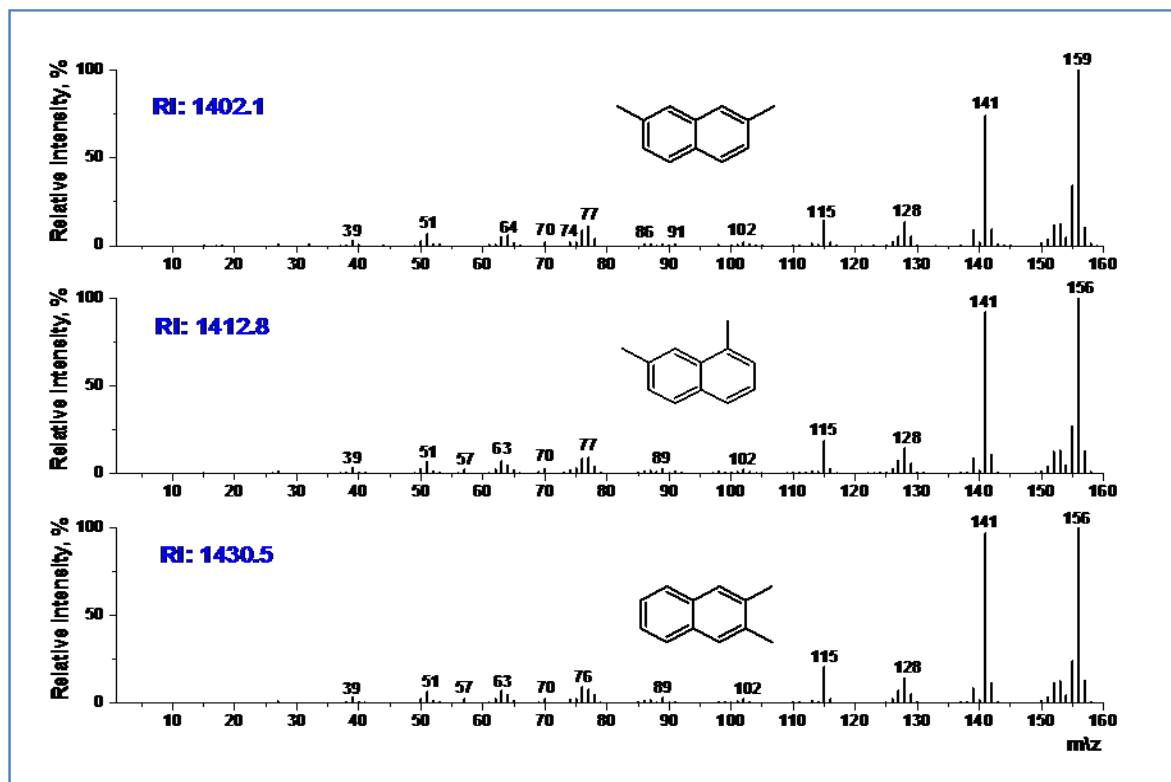


Figure 2. Mass spectra of isomeric 1-, 2- and 3-Methylindenes

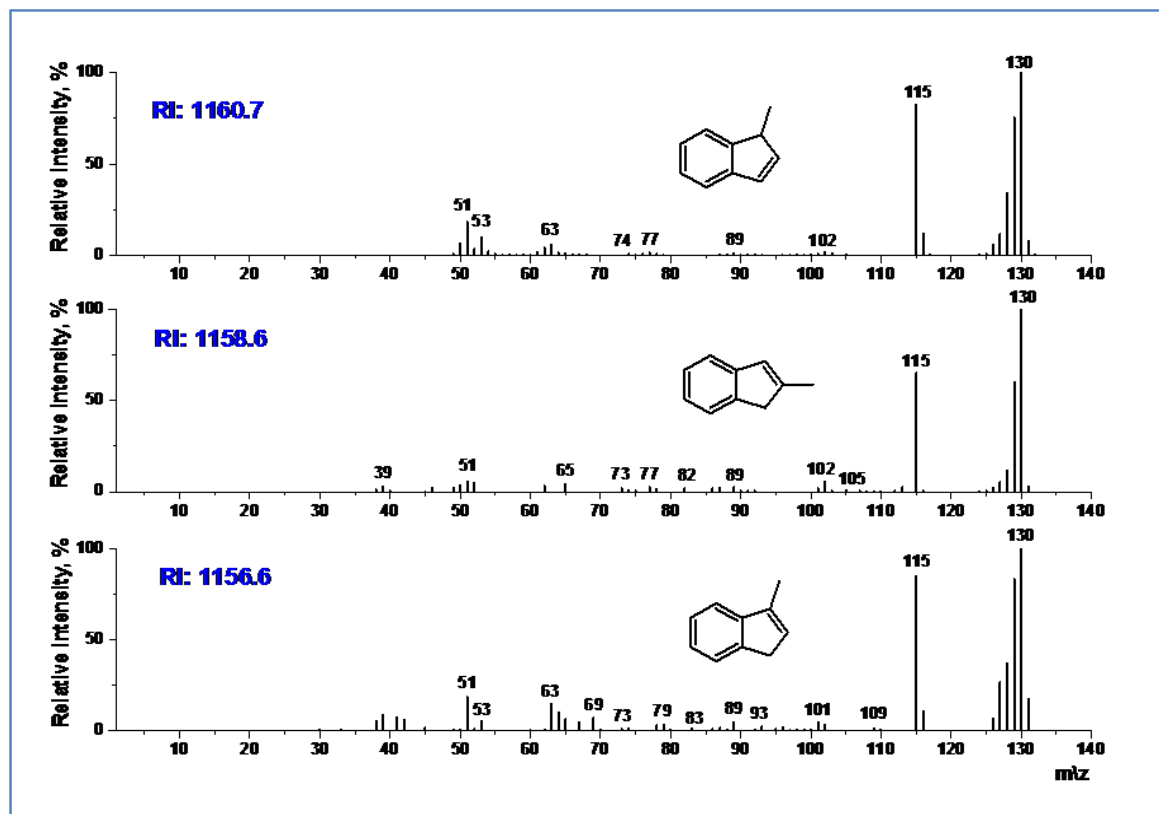


Figure 3. Mass spectra of isomeric 2,7-, 1,7- and 2,3-Dimethylnaphthalenes

The chromatograms become “cleaner” for the crystals formed from sample 56 maintained at temperatures 3-5°C (Figure 4a), and for the recrystallization products (Figure 4b).

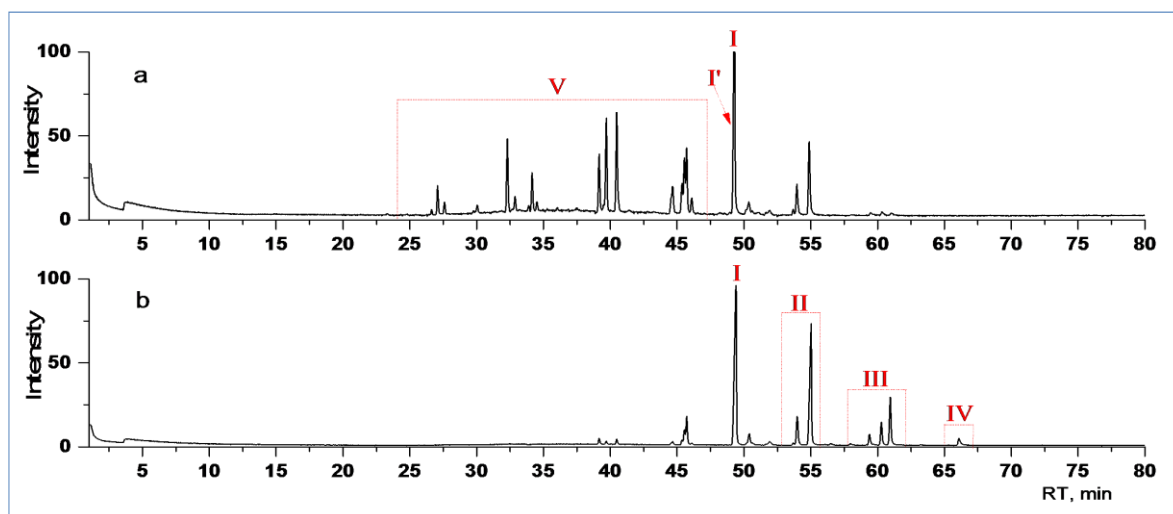


Figure 4. GC of “natural precipitation” (a) and recrystallization (b) products obtained from Sample # 56 (Figure 1): Major components: I, I' - Benz[a]anthracene and Chrysene, their II - methyl-, III - dimethyl- and IV - trimethyl-(III) derivatives, V – substituted phenanthrenes, anthracenes, pyrenes

The GC peak separations on a 15 m column are sufficient for the preliminary analysis; complete separation of isobaric structures can be achieved on a longer GC columns. At this point, structures on a molecular level has been easily determined for homologous phenanthrenes (Figure 5a). Classes of aromatic compounds for Chrysene (Figure 5b) and Benz[a]anthracene (Figure 5c) have been proposed; GC retention index values for these compounds are not presently available.

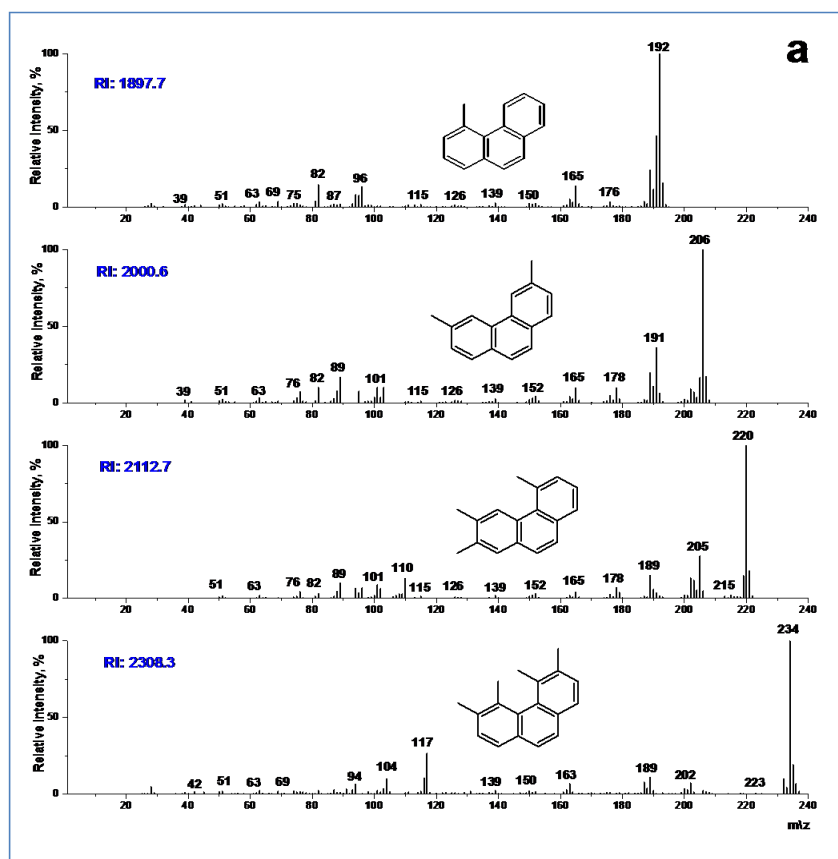


Figure 5a. Mass spectra of 4-Methyl-, 3,6-Dimethyl-, 2,3,5-Trimethyl- and 3,4,5,6-Tetramethylphenanthrenes

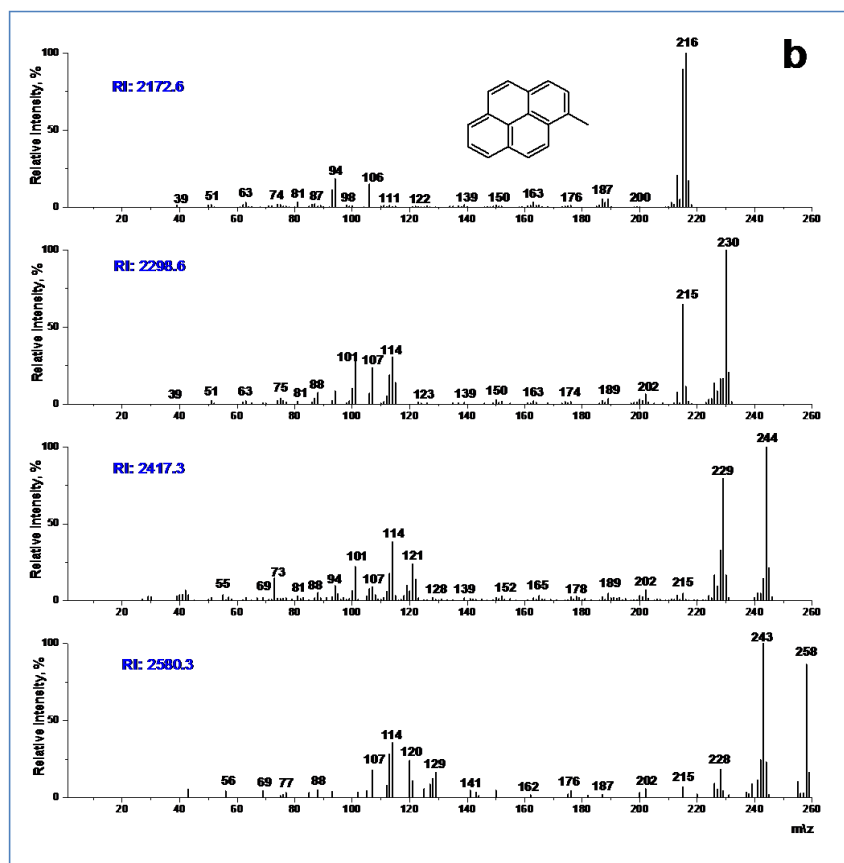


Figure 5b. Mass spectra of 1-Methylpyrene and its Dimethyl-, Trimethyl- and Tetramethyl-analogs

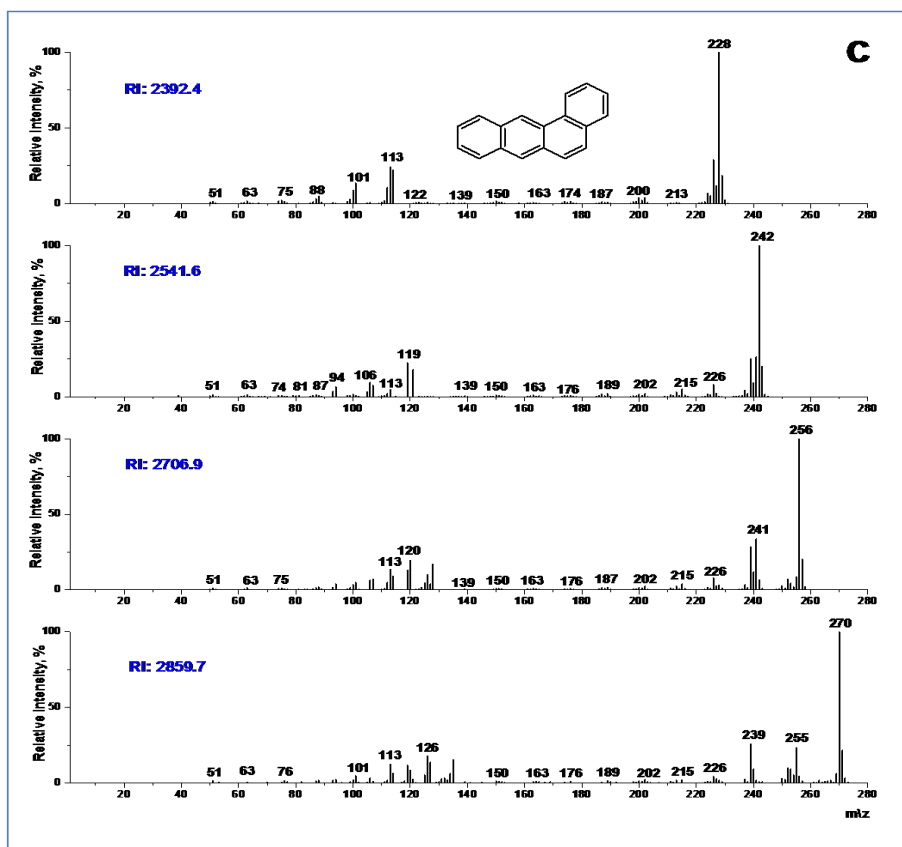


Figure 5c. Mass spectra of Benz[a]anthracene and its Methyl-, Dimethyl- and Trimethyl-analogs

In addition, identification of overlapping peaks is not always an easy task; this problem has been ameliorated by making use of AMDIS and by manual data extraction as needed. The results of the present work show that the complex analysis of gas chromatography retention indexes and mass spectral data was successfully used for the structure elucidation of the components of this particular complex mixture.

Conclusions

A method for the preliminary extraction of aromatic hydrocarbons from crude oils including distillation, the use of aniline as a solvent, and pressure column chromatography has been shown to be sufficient for the successful determination of these hydrocarbons at a molecular level by traditional GC-MS.

The authors thank USA National Institute of standards & Technology, C.Gonzales and A.Mikaia personally for support in carrying out GC-MS measurements and help in analysis of results with AMDIS.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. L.D. Melikadze. Investigation of high-molecular aromatics of Norio oil. Transactions of the All-Union Meeting on Chemistry and Oil Refining. Moscow, Publishing House of USSR Academy of Sciences. 1953, p.75-78
2. E. A. Usharauli, L.M. Kortava, E.N. Topuria, N.T. Khetsuriani et al. To the investigation of crystal aromatic compounds from high-boiling fractions of Norio oil. Georgia Chemical Journal, 2003, v.4. # 3, p. 222-225.
3. N.T. Khetsuriani, E.A. Usharauli, E.N. Topuria., I.J. Mchedlishvili. Use of mass-spectrometry for investigation of aromatic structures of high-boiling compounds of oil. IX International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry "Petromass" 2011, Moscow, p.128-133.
4. http://www.amdis.net/What_is_AMDIS/AMDIS_Literature_and_Downloads/amdis_literature_and_downloads.html

ნორიოს ნავთობის პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადები

ვლადიმერ ციციშვილი, ელზა თოფურია, ნათელა ხეცურიანი,

ქეთევან გოდერძიშვილი, ქეთევან ებრალიძე

თსუ, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი, საქართველო

რეზიუმე

ნორიოს ნავთობის 340–590°C დუღილის ტემპერატურის მქონე ფრაქციის მრავალსაფეხურებრივი დაყოფის შედეგად მიღებულია ათასზე მეტი ნიმუში: 876 პეტროლეუმის ეთერის ელუენტი, 78 ბენზინის ექსტრაქტი და 90 კრისტალური ნიმუში. აღნიშნული ფრაქციის პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადები შესწავლილია ქრომატო-მას-სპექტრომეტრული მეთოდით მასის დეკონვოლუციისა და იდენტიფიცირების ავტომატური სისტემის (AMDIS) გამოყენებით.

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ НОРИО

В.Г.Цицишвили, Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани, К.Г.Годердзишвили, К.Г.Эбралидзе

ТГУ, Институт физической и органической химии Петра Меликишвили, Тбилиси, Грузия

РЕЗЮМЕ

Путем многостадийного разделения фракции нефти месторождения Норियो (Грузия) с температурой кипения 340–590°C получено более тысячи образцов: 876 эфирных элюентов, 78 бензиновых экстрактов и 90 кристаллических образцов. Полициклические ароматические углеводороды данной фракции исследованы методом хромато-масс-спектрометрии с помощью автоматической системы деконволюции и идентификации.

INVESTIGATION OF NEW WELLS OF SATSKHENISI CRUDE OIL

N.T. Khetsuriani, E.A.Usharauli, Q.G.Goderdzishvili, E.N.Topuria, M.N.Chkhaidze, V.G.Tsitsishvili
TSU, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
Tbilisi, Georgia, E-mail:natixeco@yahoo.com

Physical and chemical characteristics, distribution of microelements, and IR spectra of crude oil from new wells of Satskhenisi oil deposit have been studied. It is established, that inspected oils are of tertiary types, their physical and chemical properties, chemical nature and high output of light fractions outlines good prospects for using oils from Satskhenisi oilfield as a raw material to obtain commercial oil products – high-quality organic solvents, aviation and diesel fuel and a variety of petroleum lubricants.

Regular prospecting works of oilfields and oil production in Georgia started in 30s of the previous century. Investigations of these crude oils have shown that in Georgia there can be found almost all known types of crude oil. Particular attention was turned to Satskhenisi oilfield due to the high content in it of light fractions boiling under 350 °C with a yield more than 80% [1, 2]. Satskhenisi oilfield is located at the eastern part of Gare-Kakheti oil region in the north wing of Norio-Khashmi anticlinal at a distance of 30 km to the north-east of Tbilisi. Satskhenisi anticlinal is composed of Maikop and Miocene sediments. Industrial oil and gas-bearing capacity is associated with the upper sandstone strata of the Maikop suite (Sakarauli geologic stage) [3]. Production of Satskhenisi oil continues up to this day.

In connection with the rehabilitation of Satskhenisi oil production and for the purpose of certification of Georgian oils five new wells (№№ 7, 11, 12, 13, 14) of Satskhenisi oil with depth of occurrence 1040-1400m have been studied. Physical and chemical characteristics and the possibility of obtaining commercial oil products were investigated. Physical and chemical characteristics of the investigated oils are shown in Table 1. The results showed that all these crude oils are characterized by low density (765.0–816.0 kg/m³ at 15 °C), viscosity (0.92 - 2.48 cSt), small amount of paraffins (0.04–1.1%), sulfur (0.1%), and resins and asphaltenes (0.24-2.27%); acid value – 0.032–0.068 mg KOH/g, a pour point below -30 °C. Distillation curves of crude oils of all five wells have shown that they are characterized by high content of light fractions boiling under 320 °C with a yield of 80-92%.

Table 1. Physical and Chemical Characteristics of oils

Parameter	Satskhenisi crude oil				
	Well #7	Well #11	Well #12	Well #13	Well #14
Density at 20°C, kg/m ³	760,5	808,2	787,1	812,2	804,2
Density at 15°C, kg/m ³	764,5	812,0	791,0	816,0	808,0
Molecular weight, °API	53,59	42,76	47,38	41,9	43,62
Kinematic viscosity 20°C, cSt	0,9232	2,27	1,25	2,41	1,68
Ash content, %	0,0011	0,0021	0,0013	0,0034	0,0020
Asphaltenes, %	0,024	0,08	0,038	0,075	0,007
Resins, %	0,8	1,8	1,2	2,2	1,8
Paraffines, %	0,045	1,05	0,5	1,1	1,03
Sulfur, %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Mechanical impurities, %	0,004	0,19	0,071	0,07	0,21
Acidity, mg KOH per 1g of oil	0,65	1,3	0,78	1,5	1,2
Acid number	0,032	0,059	0,035	0,068	0,05
Pour point, °C	>-30	>-30	>-30	>-30	>-30
V/Ni ratio	<1	<1	<1	<1	<1
Yield of light fractions, %					
Under 200°C	61,0	54,0	63,0	54,0	54,0
Under 320°C	90,0	84,0	86,0	84,0	85,0

As a result of the corresponding study it was found that from new wells of Satskhenisi oilfield can be obtained several petroleum solvents, light kerosene satisfying requirements of the standards for TS-1 fuel and diesel distillate with low pour point.

At present, general accepted approach for carrying out comprehensive studies of composition of oils is a method of infrared spectrometry. The structural and group composition of crude oils and their components is determined by intensity of characteristic absorption bands in IR spectra using common baseline with fixed points at 1850 and 650 cm^{-1} . Content of methylene groups (CH_2) in average molecule is assessed by absorption band at 720 cm^{-1} , content of methyl groups (CH_3) – by the absorption band at 1380 cm^{-1} , of sulfoxide groups (SO) by the absorption band at 1030 cm^{-1} and of carbonyl group (CO) in the region of 1720-1700 cm^{-1} with respect to C = C aromatic bonds by absorption band at 1600 cm^{-1} .

We have studied the infrared spectrometric analysis of oils from new wells, which was performed on a Perkin Elmer Spectrum spectrometer (model 10.4.2). The infrared spectra of all studied oils are presented in Figure 1.

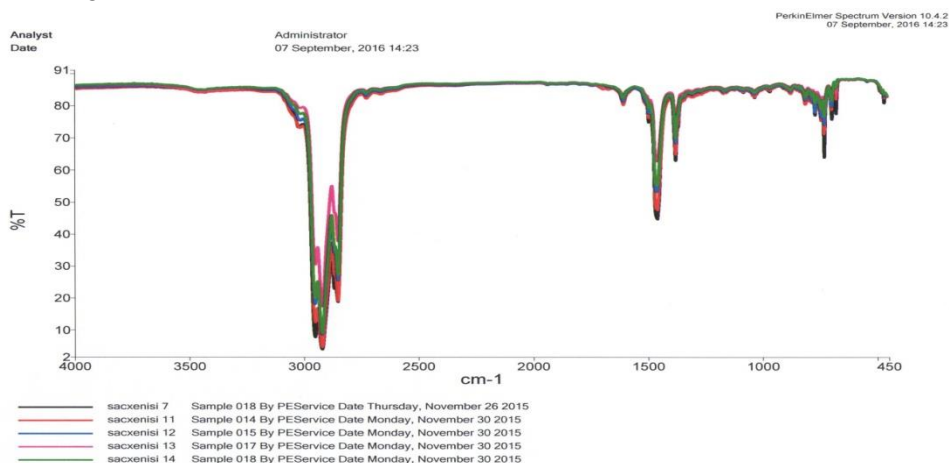


Figure 1. IR spectra of oils from new wells of Satskhenisi oilfield

IR spectra of all wells (№7, №11, №12, №13, №14) of Satskhenisi oilfield are virtually identical. On spectra of fractions bands corresponding to alkanes (728 cm^{-1}), naphthenes (1030 cm^{-1}) and arenes (1500 cm^{-1}) can be clearly distinguished. This result, along with physical and chemical characteristics of the investigated oils, suggests that oils of new wells of Satskhenisi oilfield have similar chemical composition. This crude oil is attributed to naphthene-aromatic type.

Temperature-distillation chart of oils from the new wells with initial boiling point under 320°C is shown in Figure 2.

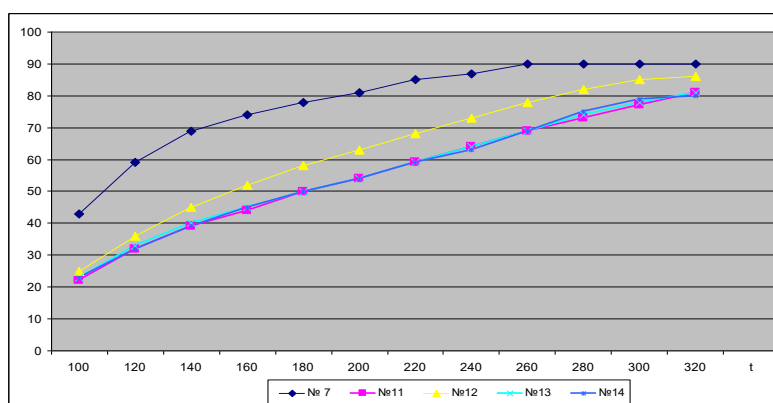


Figure 2. Temperature-distillation chart of oils from new wells of Satskhenisi oilfield

Temperature-distillation chart shows that similarly to previously produced crude oils new wells of Satskhenisi oilfields are characterized by high content of light fractions.

The distribution of trace elements in the new Satskhenisi oil was studied as well by photochemical method [4]. The obtained results are given in Table 2. The trace elements were isolated by photochemical method for isolating concentrate of ash elements from petroleum and petroleum products developed in the laboratory of Petroleum Chemistry.

Table 2. Results of quantitative spectral analysis of ash residues

№ of well	Content of microelements in ash, %													V/Ni
	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Sn	Ba	Pb	Fe	
7	0,25	0,17	0,028	0,21	0,01	0,5	0,3	0,6	0,11	0,03	0,2	0,06	6,4	0,34
11	0,09	0,09	0,027	0,18	0,007	0,8	0,2	0,27	0,14	0,014	0,2	0,15	3,8	0,11
12	0,22	0,22	0,08	0,14	0,01	0,6	0,2	0,6	0,08	0,02	0,28	0,08	6,5	0,37
13	0,07	0,07	0,04	0,10	0,04	0,16	0,3	-	0,03	0,09	0,12	0,1	4,9	0,44
14	0,21	0,21	0,08	0,21	0,028	1,2	0,27	0,6	0,12	0,03	0,30	0,08	5,8	0,18

Comparison of physical and chemical characteristics and outputs of light petroleum fractions of crude oils from new wells with previously obtained corresponding data for oils of the same oilfields shows that they are almost identical.

Consequently, on the basis of the study it was concluded that this oil has not undergone a change over the past few decades. Distribution of V, Fe, Ni, Co, Mo, Cu, Pb, Sn, Zn, Sr, Ba, Ti microelements and the ratio V/Ni <1 indicate that these oils are of tertiary types, which can be explained by conditions of accumulation of initial organic substance and by relevant geochemical origin. Physical and chemical properties, chemical nature and high output of light fractions outlines good prospects for using oils from Satskhenisi oilfield as a raw material to obtain commercial oil products – high-quality organic solvents, aviation and diesel fuel and a variety of petroleum oil lubricants.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. E.P. Gventsadze, P.P. Busel To the investigation of Georgian oil deposits. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chemical Series, 1978, v. 4, #1, h. 66-75.
2. E.A. Usharauli, E.N. Topuria, Q.G. Goderdzishvili, I.J.Mchedlishvili, N.T. Ketsuriani. Investigation of oil from Satskhenisi oil deposit. Transactions of Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry 2015, p.131-135.
3. <http://www.gogc.ge/ge/oil-production>
4. L.D. Melikadze, Q.G. Goderdzishvili, G.I. Zulfigarli. To the investigation of trace elements in Georgian oils. Tbilisi, Mecniereba, 1976, 98 p.

საცხენისის საბადოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობების კვლევა

ნათელა ხეცურიანი, ესმა უშარაული, ქეთევან გოდერძიშვილი, ელზა თოფურია, მადლენა ჩხაიძე, ვლადიმერ ციციშვილი

თსუ, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
რეზიუმე

შესწავლილია საცხენისის ნავთობის საბადოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები, მიკროელემენტების განაწილება, იწ სპექტრები და ამ ნავთობიდან სასაქონლო ნავთობპროდუქტების მიღების შესაძლებლობა. დადგენილია, რომ საკვლევი ნავთობი განეკუთვნება მესამეული ტიპის ნაფტენო-არომატული ტიპის ნავთობს მსუბუქი ფრაქციების (320°C-მდე) მაღალი გამოსავლით (80-90%) და წარმოადგენს შესანიშნავ ნედლეულს მაღალი ხარისხის ორგანული გამხსნელების, საავიაციო და დიზელის საწვავის და სხვადასხვა ზეთების მისაღებად.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТИ НОВЫХ СКВАЖИН САЦХЕНИСИ

Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушараули, К.Г.Годердзишвили, Э.Н.Топурия, М.Н.Чхаидзе, В.Г.Цицишвили
ТГУ, Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Изучены физико-химические показатели, распределение микроэлементов, ИК спектры нефтей из новых скважин месторождения Сацхениси, а также возможность получения из них товарных нефтепродуктов. Установлено, что исследуемая нефть принадлежит к третичному нафтеноароматическому типу с высоким выходом легких фракций (до 320°C) (80-90%) и представляет собой прекрасное сырье для получения из нее высококачественных органических растворителей, авиационного и дизельного топлива, а также разных смазочных масел.

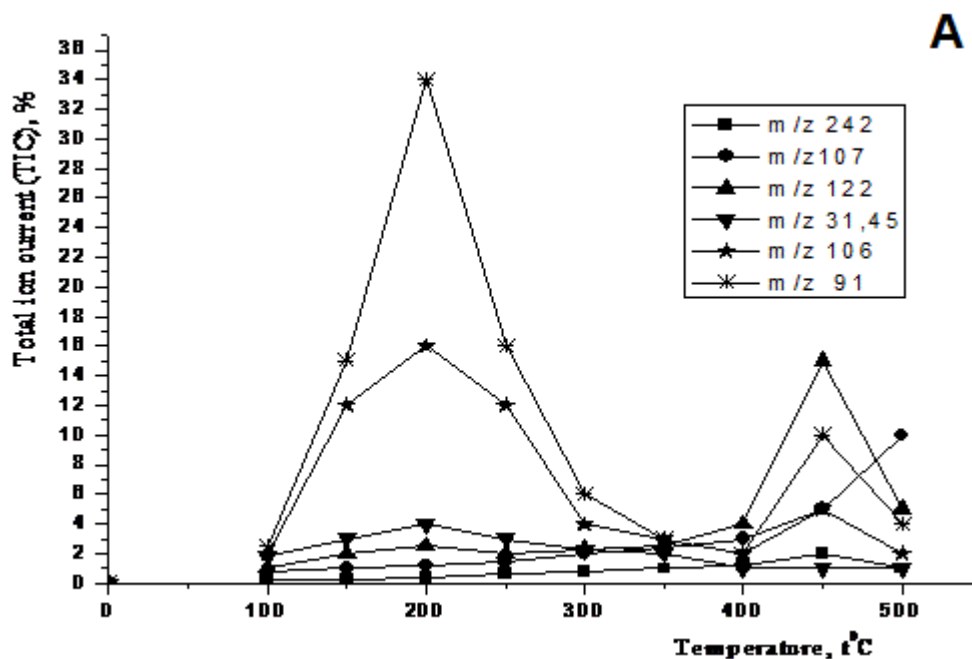
STRUCTURAL CHANGES OF POLYPHENYLENEOXIDES IN THE PROCESS OF FRICTION

G.Sh.Papava, M.B.Gurgenishvili, I.A.Chitrekashvili, E.Sh.Gavashelidze, Sh.R.Papava,
Z.N.Chubinishvili, N.Khotenashvili
TSU Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
31, A.Politikovskaia str., 0186, Tbilisi, Georgia
marina.gurgenishvili@yahoo.com

Structural changes of polyphenylene oxide in the process of thermal treatment and friction were studied by mass-spectrometric method. It was shown that under the terms of treatment at 300 °C, destructive-structuring processes take place in a polymer. Besides, Friss regrouping takes place that leads to branching of macromolecules and forming gel-fraction. Investigation of tribochemical processes during friction, showed that character of tribochemical processes in a polymer is conditioned by the formation of complex structure of pressed specimens containing branching, cross-linked polymer and low molecular fraction as a result of friction at the border of friction surface.

As a binding antifriction plastic mass the aromatic polyether - polyphenylene oxide (PPO) with a molecular mass 56000 and specific viscosity 0.47 dl/g. is most interesting among the known hetero-chain polymers, PPO is synthesized by dehydropolycondensation of 2,6-xylenol. Polymer is well soluble in chloroform. Treatment of this polymer was performed by compression pressing, at 300°C and specific pressure 500 kg/cm². At these conditions thermal destruction of a polymer can be started (2) which can be accompanied with alteration PPO structure and properties. With this in view it seemed interesting to study initially thermal properties of polyphenylene oxide

Study of thermal stability of initial and pressed polyphenylene oxide was carried out by mass spectrometry. Specters were taken at the temperature interval 25-500°C, after every 50°C. Energy of ionization electrons equaled to 70 e.v. Results which are offered on Fig. 1 show that thermal destruction of the initial polyphenylene oxide proceeded in two stages, reaching maximums emission of initial products at temperatures 200°C and 450°C. At 200°C emission of xylen (m/z 106) and toluene (m/z 91) is observed. Toluene is used as a solvent at the synthesis of polyphenylene oxide and is preserved in trace quantity in ready product, while xylen is present in toluene in the form of premixes.



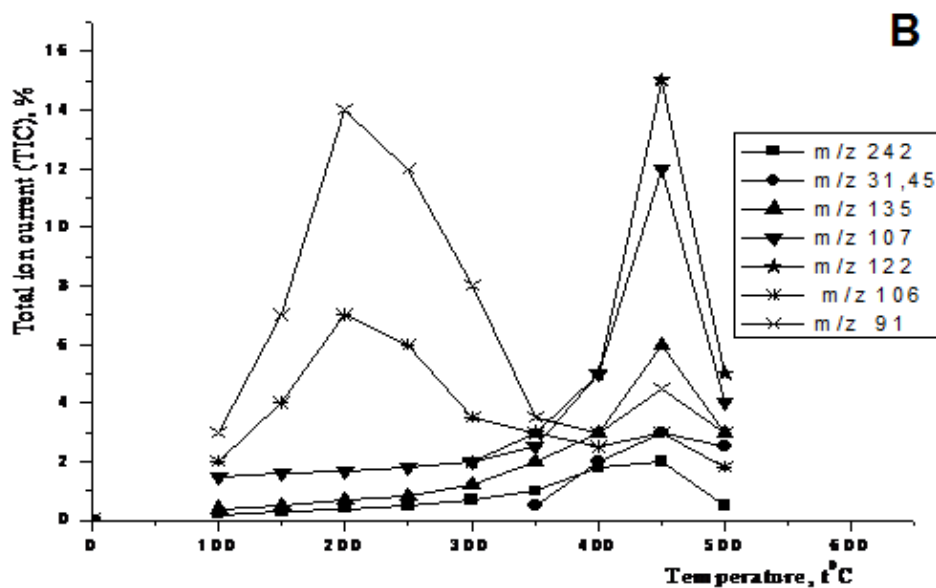
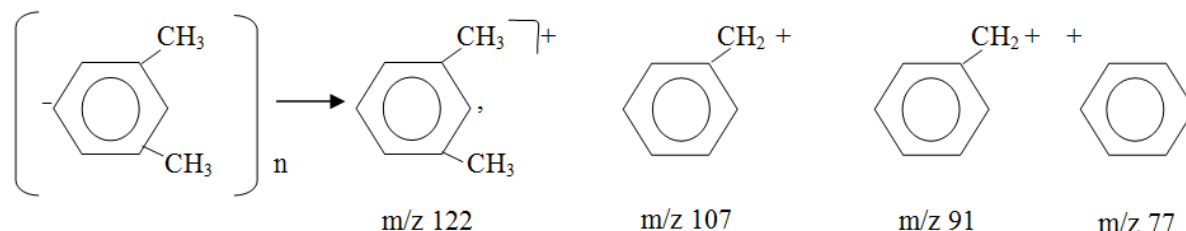


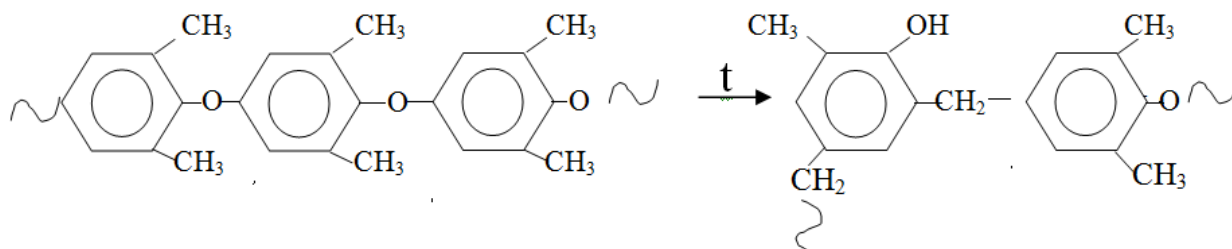
Fig.1. Effect of temperature on products of destruction in initial (A) and pressed at 300°C (B) polyphenyleneoxide

The main thermal degradation of polyphenylene oxide is observed at 450°C; it is accompanied with emission of products with m/z 122, 107, 91, 135, 242.

Comparison of the obtained results with thermal destruction of model substances (dimethyl benzol, 2,6- and 3,5- dimethyl phenol, diphenyl methane, diphenyl ether) showed that at such conditions destruction of the main chain of a polymer takes place by the formation of (3):

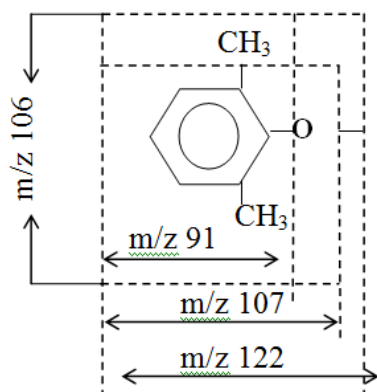


Appearance of a product with m/z 135 in the spectrum is probably conditioned by the Friss regrouping process at high temperature (450-500 °C) (4) according to a scheme:



At the same time, at thermal destruction of purified PPO, in mass spectrum ion m/z 135 is not observed, which refers to high thermal stability of a polymer.

Thus, results of the study of properties of industrial specimen of PPO polymer showed that at thermal impact (450°C) polymer destruction takes place in the main chain (bond phenyl-o-phenyl is destructed)



Alongside with it, in such conditions Friss regrouping can take place (emission of m/z 135). Low molecular admixes present in a polymer, toluene, xylol as well as traces of dimmers, trimmers reduce thermal stability of PPO to 200°C and can lead to changes of its structure at its treatment.

Investigation of molecular-mass characteristics of industrial PPO after its treatment by pressing at temperature 300°C showed that in this case definite decrease of specific viscosity of a polymer from 0.47 to 0.45 dl/g and slight increase in its molecular mass from 56 000 to 65 000 are observed which might be conditioned by the formation of branched structure at a polymer. After pressing, formation of gel-fraction is observed in a polymer that amounts to approximately 4% (4).

Formation of crossed structures in PPO in the process of treatment might be conditioned at the expense of oxidation of a side methyl group, as well as at the expense of recombination of free macro radicals created at thermal destruction.

Investigation of tribochemical processes of specimens of polyphenylene oxide was performed on a device, installed in a chamber of mass-spectrometer, in immediate closeness of ionization zone (6), at the drum rotation velocity $V=1\text{m/sec}$ and pressure $P=0,1\text{Mpa}$ (Fig.2).

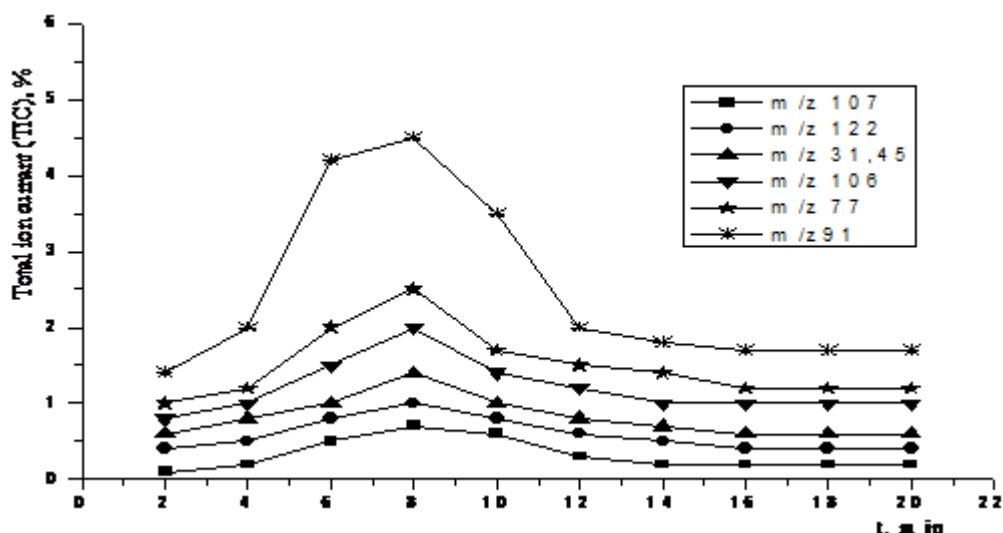


Fig. 2. Influence of friction duration on the emission of the main products of tribodestruction from industrial specimen of polyphenylene oxide (PPO).

Investigation has shown that maximum emission of volatile products is observed in the process of running-in in the first 5-10 min. At the increase of duration of friction run-in the quantity of emitted products decreases.

The main products of tribodestruction are benzyl radical – ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, m/z 91), phenyl radical (C_6H_5 , m/z 77), xylol ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, m/z 106), traces of 2,6-xylenol ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, m/z 122), as well as the products with mass number m/z 31 (CH_2OH) and m/z 45 (COOH), which probably appear as a result of oxidation of methyl side groups.

At the comparison of tribo- and thermal destruction of polyphenylene oxide (7), we can see that in the process of friction, in the principle the products are emitted, which are inherent to low temperature thermal destruction of initial PPO (m/z 106 and 91), taking place, as it was shown earlier, at 200°C .

We can suppose that initially thermally less stable products of low molecular fractions can undergo tribodestruction and be emitted as volatile products. At the same time, at the friction of PPO we observe appearance of definite amount of ions with m/z 122, m/z 107 and m/z 45 and m/z 31 in the specter, which can prove that together with tribodestruction of low molecular fractions, at the friction cleavage of the side methyl groups ($-\text{CH}_3$) takes place together with destruction in the main chain (8).

While investigating the process of friction of PPO, purified by their repeated precipitation from the solution, in chloroform by acetone (Fig.3) it was proved that period of run-in in this case increases from 6-7 min to 12-13 min/

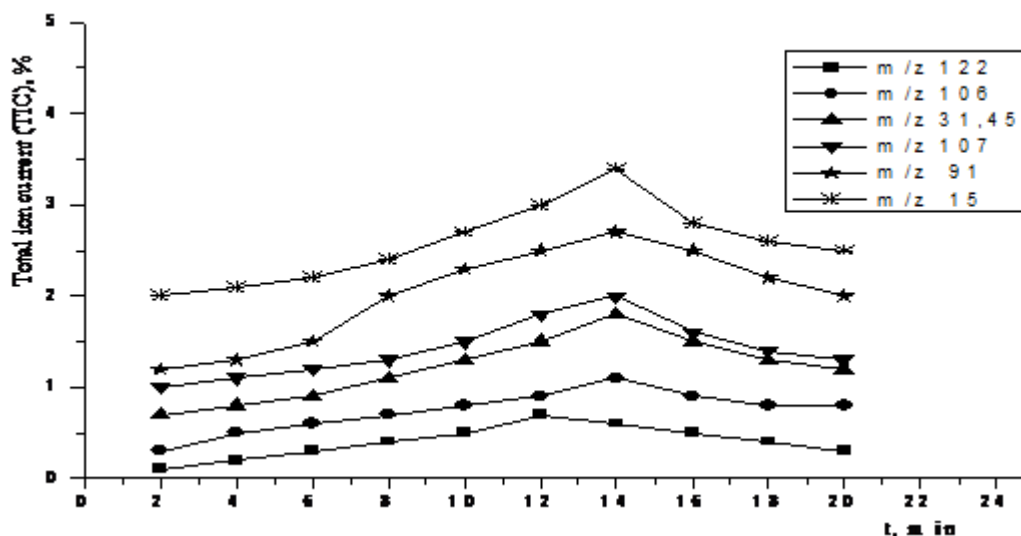


Fig. 3. Influence of duration of friction on emission of the main products from specimens of repeatedly precipitated polyphenylene oxide

In distinct from thermal destruction (Fig.3) the main products of tribodestruction are m/z 15 (CH_3 -group), m/z 91 (benzyl radical), m/z 107 (cresol), as well as small quantity of products with m/z 106 and 122. This time phenyl radical is absent in the specter.

The obtained results show that the process of friction of purified polyphenylene oxide is accompanied mainly by detachment of methyl groups. The main chain at this moment is destructed at a less degree compared to that of industrial polymer.

Difference in tribodestruction and thermal destruction of purified PPO is that in the process of friction cresol radical is formed at the expense of detachment of methyl group (m/z 15), definite amount of benzyl-radical is emitted, while at thermal destruction the main destruction product is xylenol radical (m/z 122). Apparently this is conditioned by formation of "secondary" thermally stable structure in PPO in the process of friction on the surface of friction at the expense of recombination of free radicals which are formed as a result of thermo- and mechanical effect. Absence of low molecular fractions in a polymer, which actively participates in tribomechanical reactions, slows down a process of tribodestruction of PPO, which finally leads to decrease of wear.

On the base of the obtained results we can suppose that character of tribomechanical processes in industrial polyphenylene oxide is conditioned by complex structure of pressed specimens which contain branched, crossed polymer and low molecular fraction.

This structure of industrial polyphenylene oxide is characterized, compared with other polyheteroarylenes (9), with lower friction coefficient, up to 120-150°C, which makes expedient its application as a binding agent in antifriction plastic masses.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Korshak V.V., Gribova I.A., Krasnov A.P., Pavlov S.V., Slonimsky G.A., Askadsky A.A. «Chemical Structure of Polyheteroarylene Rings and their Wear Resistance».. "DAN USSR", 1985, 282, №8. p. 654-659.
2. Conley R.J. "Studies of the Stability of Condensation Polymers in Oxygen-Containing Atmospheres". Macromolecules, 1967, A1, #1, p. 81-106.
3. Elyasherg M.E. «Expert Systems for Defining Structure of Organic Molecules by Spectral Methods». Achievements in Chemistry, 1999, 68, p. 579.

4. Iachoweiz J., Krjszewsk, Kowalski P. "Thermal Degradation of Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylene Oxide)". J. Appl. Polymer Sci., 1978, #10, p.2891-2901.
5. Kelleher P.G., Jassie L.B., Gesner B.D. Thermal Oxidation and Photo-oxidation of Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylene Oxide)". J. Appl. Polymer Sci., 1967, 11, #1, p.137-144.
6. Nekrasov Yu.S., Zhokhov V.E., Aderikha V.N., Sorokin D.S., Gribova I.A., Krasnov A.P., Korshak V.V. «A Device for Investigation of Tribochemical Processes and Rigid Chain Polymers by Mass-spectrometry. Friction and Wear, 1983. 4, №1. p.33-43.
7. Gurgenišvili M.B. «Development and Investigation of Antifriction Plastic Masses on the Base of Polyphenylene Oxide»».Candidate's Thesis, Moscow, 1988, p.33-43.
8. Popov V.A., Kolubaev A.V. «Analysis of Mechanisms of Formation of Surface Layers at Friction». Friction and Wear, 1997. т18, №6. p.818-827.
9. Korshak V.V., Gribova I.A., Krasnov A.P., Pavlova S.A., Slonimsky G.A., Askadsky A.A. «Chemical Structure of Polyheteroarylene Rings and their Wear Resistance».."DAN USSR", 1985, 282, №8. p. 654.

პოლიფენილენოქსიდის სტრუქტურული ცვლილებები ხახუნის პროცესში

გ.პაპავა, მ.გურგენიშვილი, ი.ჩიტრეკაშვილი, ე.გავაშელიძე, შ.პაპავა, ზ.ჩუბინიშვილი, ნ.ხოტენაშვილი
თსუ, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

მას-სპექტრომეტრული მეთოდით შესწავლილია პოლიფენილენოქსიდის სტრუქტურული ცვლილებები თერმული გადამუშავების და ხახუნის პროცესში. დაჩვენებია, რომ პოლიმერის 300⁰C ტემპერატურაზე გადამუშავებისას მიმდინარეობს დესტრუქციულ-სტრუქტურირებადი პროცესები. ამასთან ერთად ადგილი აქვს ფრისის გადაჯგუფებას, რომელიც განაპირობებს მაკრომოლეკულების განტოტვას და შესაბამისად უხსნადი ფრაქციის წარმოქმნას. პოლიმერის ტრიბოქიმიური პროცესების შესწავლამ ხახუნის პროცესში გვაჩვენა, რომ ტრიბოქიმიური პროცესების ხასიათი განპირობებულია დაწინებილი ნიბუშების რთული სტრუქტურით, რომელიც შეიცავს განტოტვილ და შეკერილ პოლიმერს და ასევე დაბალმოლეკულურ ფრაქციას.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА В ПРОЦЕССЕ ТРЕНИЯ

Г.Ш.Папава, М.В.Гургенишвили, И.А.Читрекашвили, Е.Ш.Гавашелидзе, Ш.Р.Папава,
 З.Н.Чубинишвили, Н.Хотенашвили
*Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили Тбилисского
 государственного университета им. И. Джавахишвили*

РЕЗЮМЕ

Методом масс-спектрометрии изучены структурные изменения в полифениленоксиде в процессе термической переработки и трении. Показано, что в условиях переработки при 300⁰C, в полимере протекают деструктивно-структурирующие процессы. Вместе с этим, имеет место перегруппировка Фрисса, приводящая к ветвлению макромолекул и образованию гель-фракции. Изучение трибохимических процессов при трении показало, что характер указанных процессов в полимере обусловлен образовавшейся в результате трения на границе трущихся поверхностей сложной структурой прессованных образцов, содержащих ветвления, сшитый полимер и низкомолекулярную фракцию.

PREPARATION OF POLYMERIZED NITROGENOUS FERTILIZERS

G.Sh.Papava, M.B.Gurgenishvili, I.A.Chitrekashvili, N.S.Dokhturishvili,
N.S.Gelashvili, K.R.Papava, R.G.Liparteliani

TSU Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
31, A.Politikovskaia str., 0186, Tbilisi, Georgia E-mail: marina.gurgenishvili@yahoo.com

Ammonium nitre, most widely spread nitrogenous fertilizers, is well soluble in water and is easily washed-off to soil. This is why we pursued to synthesize polymer nitre, in the pores of natural sorbents, which is apt to gradually release nitrogen to soil thanks to degrading effect of soil microorganisms. With this in view we have used polymer acceptor – polyamine type nitrogen-containing oligomer that possesses reaction centers, which is implanted in natural sorbent pores where it undergoes structuring, as a results of which we obtain polymer adduct (polymer nitre).

New generation polymer fertilizer – biodegradable polymer nitre, synthesized by us, is not washed-off to soil, and at the impact of biodegradation microorganisms present in soil it is gradually transformed into the form easily assimilated by plants. Plants are guaranteed with dosed nutrition along the whole vegetation period, thus providing obtaining of ecologically safe product.

Mineral fertilizers are widely used to elevate agricultural crops productivity and to receive high grade products. The share of nitrogenous fertilizers is rather high in the applied fertilizers, but their application results in unfavorable ecological problems. In particular, they are well soluble in water and the greater portion of introduced fertilizers are washed off, fall into drinking water, accumulate in products and incite heavy diseases (metahematoglobogenia, leukemia, malignant tumors), while a part of fertilizers evaporates and reaches upper strata of atmosphere and results in destruction of ozone layer, which becomes a reason of intense entering of UV rays.

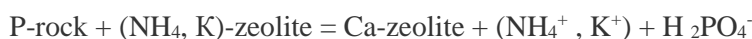
More than 200 million tons of nitrogenous fertilizers are introduced annually into soil in the world, mostly ammonium nitre and only 40-55 percent of it is assimilated by plants. At about 100 million tons is lost and results in global pollution and high economic loss.

Resolution of this problem needs development of novel technologies, able to provide significant reduction of norm/ha of nitrogenous fertilizers and able to transform nitrogenous fertilizers into hardly soluble in water state, elevation of nitrogen assimilation coefficient, which also is a guarantee to protect environment from pollution.

Efficient way to resolve this problem is in application of absolutely new type fertilizers, the so-called ion-exchange ones, which were developed in USA by the Geological Service Department (1). One of its modifications was commercialized by Zeoponic, Inc (www.Zeoponic.com) and it was spread all over the world by this company for special purposes. Principle of application of exchange fertilizers differs from that of commonly used fertilizers, which are well soluble in ground waters and are washed off to soil, polluting the environment and are inefficient with the economic point of view too.

Exchange fertilizers consist of hardly soluble ingredients, which are assimilated by plants as demanded because of buffer chemical reactions going on in soil..

Application of phosphorites is limited in many soils because of their very low solubility (2). This system is based on the principle that ion-exchangers such as natural zeolites are capable to add ions, e.g. Ca^{2+} , which in the given case are released from apatite that leads to gradual dissolution of this mineral (3-5). Simplified scheme of this reaction is as follows:

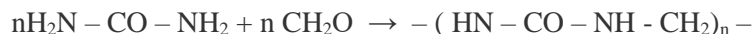


Fertilizers are highly efficient for better assimilation of nutrients by plants, helping plants to assimilate nutrients more efficiently, decreasing wash-off nutrients to soil and protecting environment from pollution. At the same time, productivity is increasing compared to common soluble fertilizers (www.zeoponic.com). Thus for example, Barbarick and co-workers (6) proved that sorgurum-sudangrass yield was increased in some systems by 4 factors, Wide-scale positive results were obtained also in the sphere of flowers, vegetables, lawn grasses (www.zeoponic.com).

Irrespective of positive results exchange fertilizers are not perfect yet to be used widely in agriculture. The main problem is that it contains nitrogen in small quantity (at about 2.5 mass%) in the form of ammonium ion participating in ion-exchange process in zeolite (zeolite NH_4 form). Instead of easily washed off nitrogenous fertilizers they also use polymer compositions, which contain

microorganisms able to degrade polymer fertilizers and polymer fertilizers made on the base of carbamide, which are hardly soluble in water and are not washed off to soil (7-10).

Polymer synthesis is realized in a solution. Carbamide and formaldehyde water solution are used as initial components. Spatial or linear structure polymers are formed depending on molar ratio of starting components. When carbamide and formaldehyde molar ratio equals to 1:2-3. spatial polymers are formed, and when carbamide/formaldehyde molar ratio is 1:1, respectively, linear structure polymers are formed..



Here peptide groups are preserved. Due to linear structure of polymer molecules and presence of peptide groups, the process of polymer degradation is simplified due to impact of bacteria; urease ferments easily penetrate through macromolecules and result in their degradation. Study of dynamics of changes in nitrogen concentration in soil showed that in case of prolonged effect fertilizers transfer of nitrogen into soluble form – destruction of fertilizer in soil and biodegradation, proceeds slowly, which fully responds to the pursued task, and plants are provided with nitrogen for the whole period of vegetation, nitrogen wash-off and evaporation are brought to minimum, plants use nitrogen at its maximum, which provides increase of productivity and protection of environment from pollution, which in the end gives tremendous economic and ecologic effect.

We have developed absolutely different nitrogenous fertilizers and new technology for their obtaining, which excludes their wash-off and evaporation, environment pollution and simultaneously at the impact of microorganisms present in soil, transition of these form of fertilizers, gradual, slow, into the soluble form providing a plant with nitrogen for the whole period of vegetation, as a result of which coefficient of nitrogen assimilation increases, together with quantitative and qualitative indices of the yield.

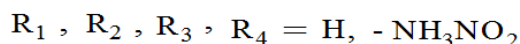
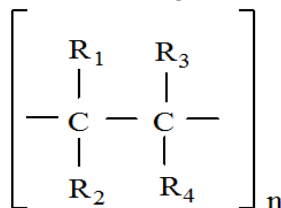
By the use of new technologies, by changes of structuring rate we can regulate fertilizer degradation velocity. The higher the rate of structuring the longer the polymer degradation process at the influence of microorganisms.. Products obtained by this method are nitrogenous fertilizers acting with prolonged mechanism.

To obtain polymer nitre we use polymer acceptor – polyamine type nitrogen-containing component that has reactive centers, which is well soluble in water as well as in other solvents. This is why its partial structuring is performed, as a result of which it is not dissolved greater. On the base of the obtained polymer acceptor, by interaction with acidic component we receive polymer adduct (polymer nitre).

The second way to receive polymer nitre is obtaining of an adduct by interaction of oligomer with acidic component and then its structuring.

Polymer nitre contains 27.7 – 30% nitrogen, Regulation of nitrogen concentration is possible by alteration of molar ratio of a starting acceptor and acidic component.

One of the varieties of the structure of polymer iterated elemental ring, with respect to initial amine component structure can be presented in the following form:



Polymer fertilizer - polymer nitre, is characterized with significantly improved properties compared with those of monomer nitrate, since it is not dissolved in ground and surface waters and is more efficient. Besides, hectare norm of nitrogenous fertilizers is decreased by 50%.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Lai T.M. and Eberl D.D. Zeolites. v.6, p.129, (1986);
2. Russel E.W. Soil Conditions and Plant Growth, 10th Ed., Longman, London (1973);
3. Pargham W.E. "Future perspectives for natural zeolites in agriculture and aquaculture". Pond W.G. Humpton F.A.(Ed.) Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in agriculture and aquaculture. Westkiew, Press, Boulder,Colorado, p.283-285, (1984);

4. Ming D.W. Allen E.R. Use of Natural Zeolites in Agronomy, Horticulture and Environmental Soil Remediation, Reviews in Mineralogy and Geochemistry. v. 45, p.619-654. (2001);
5. Eberl D.D., Barbarick K.A. and Lai T.M. Influence of NH₄-exchanged Clinoptilolite on Nutrient Concentrations in Sorghum-Sudangrass. in Ming D.W and Mumpton F.A. Natural Zeolites '93 Int. Comm. Natural Zeolites. Brockport, NY, p.491-504. (1995);
6. Barbarick K.A., Lai T.M. and Eberl D.D. Soil Science Society of America Journal. v.54,p.911.(1990);
7. Gurgenishvili M.B., Chitrekashvili I.A., Papava G.Sh, Khotenashvili N.Z Experimental and Chemical Medicine, # 4 (54) 2010.
8. E.Gugava, Z.Lomtadidze, G.Papava, I.Gorozia. Microbiology and Biotechnology, vol.# 4, 2013.
9. E.Gugava, Z.Lomtadidze, G.Papava, I.Gorozia. Transactions of the Institute of Microbiology of National Academy of Azerbaijan. vol. II, № 1, p.324-328..
10. Papava G.Sh., Gurgenishvili, M.B., Chitrekashvili I.A., Dokhturishvili N.S., Maisurad Ze, N.A., Khotenashvili N.Z., Tabukashvili Z.Sh. Georgian Engineering News, # 1,2011,p.123-125.
11. Givi Papava, Zaur Lomtadidze, Eldar Gugava, Marina Gurgenishvili, Ia Chitrekashvili, Iliia Gorozia and Zaza Molodinashvili.“ ”Journal of Chemistry and Chemical Engineering”, USA, Volume 6, Number 6 June 2012, pp.520-525.

პოლიმერიზირებული აზოტოვანი სასუქების მიღება

გ.შ.პაპავა, მ.ბ.გურგენიშვილი, ი.ა.ჩიტრეკაშვილი, ნ.ს.დოხტურიშვილი, ნ.ს.გელაშვილი, კ.პ.პაპავა, რ.გ.ლიპარტელიანი

*თსუ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
რეზიუმე*

განხორციელდა პოლიმერული გვარჯილის სინთეზი ბუნებრივი სორბენტის ფორმებში, საიდანაც აზოტის გამოყოფა ნელ-ნელა ხორციელდება ნიადაგის მიკროორგანიზმების მადეგრადირებელი მოქმედების გამო. პოლიმერული აზოტის სინთეზისათვის გამოიყენება პოლიმერული აქცეპტორი - რეაქციისუნარიანი ცენტრების მქონე პოლიამინის ტიპის აზოტმემცველი ოლიგომერი. შედეგად ხორციელდება მისი ნაწილობრივი სტრუქტურირება და სხვადასვა მჟავური კომპონენტებით დამუშავება, რომლის საფუძველზედაც შემდგომ მიიღება პოლიმერული ადუქტი (პოლიმერული გვარჯილა). სინთეზირებული პოლიმერული გვარჯილა, არ ჩაირეცხება ნიადაგში არსებული მადეგრადირებელი მიკროორგანიზმების მოქმედებით, თანდათან გარდაიქმნება მცენარისათვის ადვილად შესათვისებელ ფორმად. ამგვარად მცენარე უზრუნველყოფილია დოზირებული, კონტროლირებადი კვებით ვეგეტაციის მთელი პერიოდის განმავლობაში, რაც უზრუნველყოფს ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქციის მიღებას.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗОВАННОГО АЗОТНОГО УДОБРЕНИЯ

Г.Ш.Папавა, М.Б.Гургенишвили, И.А.Читрекашвили, Н.С.Дохтуришвили, Н.С.Гелашвили, К.Р.Папавა, Р.Г.Липартелиани

Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили Тбилисского государственного университета им. И. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Осуществлен синтез полимеризованной селитры в порах природного сорбента, из которого впоследствии действием деградирующих микроорганизмов почвы медленно выделяется азот. Для синтеза полимеризованного удобрения используется полимерный акцептор – азотсодержащий олигомер типа полиамина с реакционноспособными активными центрами, который внедряется в поры природного сорбента. Далее осуществляется его частичное структурирование и обработка другим кислотным компонентом, следствием чего является образование полимерного адукта – полимерной селитры. Синтезированная полимерная селитра не вымывается из почвы и действием деградирующих микроорганизмов, постепенно превращается в легкоусвояемую для растения форму. Таким образом обеспечивается дозированное, контролируемое пропитание растения за весь период вегетации, что обеспечивает получение экологически чистой продукции.

INDIUM PHOSPHIDE QUANTUM DOTs ON GALLIUM PHOSPHIDE

Tinatin Laperashvili, A.Chanishvili, Sch. Lomitashvili*

*Georgian Technical University, VladimerChavchanidze Institute of Cybernetics, Tbilisi, Georgia***Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia*

Indium phosphide (InP) quantum dots (QD) are an excellent material for optical communication and solar cells [1, 2]. Different formation methods of InP quantum dots are described in this work. Thin films of the metals indium (In), gallium (Ga) and of alloys $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), by the electrochemical method have been deposited on the III-V semiconductor (GaP, GaAs) surface from aqueous of chloride InCl_3 and GaCl_3 . A platinum wire has been used as the anode, and the sample as the cathode. After deposition of metal, semiconductor wafers were annealed in hydrogen atmosphere during 3-5 min at the various temperature 100-500 °C. Photo spectral characteristics of annealed structures were investigated. A new formation method of InP quantum dots on GaP is presented.

Indium Phosphide (InP) is a direct band-gap semiconductor having good thermal, optical, and electrical properties. With high absorption coefficient, and superior radiation resistance, InP is excellent material for many application such as photo detector, optical amplifier, solar cells, and etc. InP nanostructure would further improve the device performances by the quantum effects like carrier and optical confinements. QDs already are used as an active material in many optical and electronic devices.

Semiconductor nano structure Quantum Dots (QDs), also are known as artificial atoms. The most significant feature of these new nano structured materials is carrier confinement, when electrons or holes are trapped within a nanoscale region. This leads to unique fact, that their band gaps are much larger than the same in bulk material. The effect of modification of the band gaps due to the nanostructure dimensions leads to the improvements of the optical properties of various devices. QDs semiconductor nano materials have been intensively investigated during the last decade. Both theoretical and experimental studies have proven the unique capabilities of the QD based devices.

The InP/GaP systems are very promising for application in wide range of optoelectronic devices due to possibilities optical emission in visible range, caused by high band gap energy. There are many research concerning of advanced growth techniques for fabrication of nearly perfect structures: like self-organized Stransky-Krastanov growth for fabricating of homogeneous structures, droplet epitaxy, chemical synthesis of the colloidal InP QDs, synthesized for biomedical applications, because compared to cadmium-based QDs, cadmium-free QDs such as InP, are less toxic.

Despite rapid technological progress, it is still impossible to produce material with QDs of exactly the same size and composition. Whereas useful properties of devices containing QDs is determined basically by their homogeneity, development of technology fabrication of QD structures with improved homogeneity is of essential importance.

For the fabrication of InPQDs various methods were developed: QDs synthesis by colloidal chemistry, Stranski-Krastanov (S-K) growth method, droplet epitaxy, lithographic pattern induced method, etc. Presently, the most used technique is the lattice-mismatched technique by the Stranski-Krastanov. The strain-driven Stranski-Krastanov (SK) growth mode is the most exploited self-organized nanostructure growth technique [1]. Chemically synthesized InP NCs are drawing a large interest as a less toxic alternative to CdSe-based nanocrystals [2]. The formation of InP nano crystals by droplet epitaxy using molecular beam epitaxy was considered [3]

In general, colloidal semiconductor nanocrystals are synthesized from precursor compounds dissolved in solutions, much like traditional chemical processes. The synthesis of colloidal QDs is based on a three-component system composed of: precursors, organic surfactants, and solvents which are widely discussed by many research groups [2.1] The emission wavelength is tuned by changing the nanocrystal size as the band gap of the material changed. In practice the colloidal nanocrystals are covered by a shell or one or two monolayer at another higher bandgap semiconductor material in orders to passivity the unbound electrons on the surface and improves the quantum yield. Such nanocrystals are labeled as core-shell colloidal QD Typical material types of colloidal nanocrystals are e.g CdSe/ZnS, CdSe/CdS,

CdTe/ZnS, InP/ZnS, etc. The main advantages of such colloidal QDs are the flexibility of the synthesis methods and the ability of mean production.

Experimental details of synthesis of colloidal InP quantum dots is described in different works.

The application to biological systems is also one of the strong point of such quantum dots due to the ability to combine them with molecular linkers or functionalize the shell with bio functional molecules such as antibodies, antigens, enzymes, growth factor molecules, etc. Moreover, the advantages of using colloidal QDs also span to the area of optoelectronic devices such as solar cells, photo detectors and light-emitting diodes due to the flexibilities of multicolor capability of a variety of available QDs and many matrix materials[2.3, 2.4]. InP QD samples have a size distribution of about 10% around their mean diameter; the mean diameters reported here range from about 25 to 60 Å. The finite QD size distribution broadens (inhomogeneous line broadening) and complicates their optical emission and absorption spectra.

Colloidal InP QDs were produced by the following procedure: first, indium oxalate (1.15 g), tris(trimethylsilyl phosphine) (0.75 g), and a colloidal stabilizer (10 g of a mixture of trioctylphosphine oxide (TOPO) and trioctylphosphine (TOP) in a TOPO:TOP ratio of 0.1:1, were mixed together at room temperature to form a transparent solution of an InP precursor; then, the precursor solution was heated at 250-300 °C for 3 days. This procedure produces a colloidal solution of InP QDs that are capped with TOPO/TOP. The TOPO/TOP cap can be replaced with other stabilizers, such as triols, furan, fatty acids, sulfonic acids, and amines. The QDs can be isolated as a powder by precipitation with methanol; the resultant QD powders can be readily redissolved in nonpolar solvents (such as toluene or a hexane-butanol mixture) to reform transparent colloidal QD dispersions. Fractionation of the QD particles into different sizes can be obtained by selective precipitation methods. X-ray data show that the QD particles have zincblende crystal structure; TEM and electron diffraction data were also consistent with the zincblende InP structure.

Intense band-edge emission from our InP QDs can be achieved after etching the particles with a dilute butanolic solution of HF or NH₄F; 18 50 μ L of the butanolic solution, which contains 5% HF and 10% H₂O, is added to 1 mL of a colloidal solution of InP QDs. The InP colloid contains 0.5 mg InP/mL of toluene solution that also contains polyvinyl butyral (75 mg PVB/mL toluene). After etching is complete (typically, 20 h), this solution can be deposited on a sapphire substrate and dried to yield a stable QD film. Alternatively, after etching, the QDs can be treated with octanethiol, and the QDs (now capped with octanethiol) can be redissolved in tetrahydrofuran to produce a colloidal QD solution that is stable in air and which shows intense band-edge emission after a month in contact with air. After the etching process, the PL intensity increases by a factor of ten, and the near infrared emission produced by deep surface traps is completely removed. The near-band-edge quantum yield increase from 30% to 60% as the temperature decreases from 300 to 10 K.

Growth of quantum dots; SK growth mode in the equilibrium model

Although for a precise theory of quantum-dot growth both equilibrium and non equilibrium effects must be taken into consideration, most of the existing theories of quantum-dot growth are based on the equilibrium condition, in which the material exchange between the islands is negligible.[3.1] The size, shape, density, and orientation of self-organized SK QDs can be affected by a variety of growth conditions such as deposition thickness, deposition rate, growth temperature, III/V ratio and so on.

In the equilibrium theory of the Stranski-Krastanov growth mode the total energy of an island with size L can be described via the short range energy of the island facets, the change in the surface energy of the island, and the elastic relaxation energy, which is proportional to the volume of island. All of these energies are function of island size.

In the Stranski-Krastanov mode, the process is initiated in a layer-by-layer fashion, but islanding commences after the growth of a certain layer thickness. In certain situations, layer-by-layer growth is desirable because of the need for multilayered structures with exact layer thickness and flat interfaces. This requires that the nucleation takes place as a single event on the substrate. In this growth mode, the lattice mismatch between the grown layer and the substrate material is the most. The deformation takes place by the even layer to match the lattice of the substrate. In this case, elastic energy is generated in the structure, which deforms mainly the lattice of the grown layer. When this deformation energy overcomes a critical value, it can be relaxed in two ways. One possible way is to nucleate nanosized islands on the surface of the even layer, which is called the wetting layer. The absence of the lateral layer allows the atomic planes to laterally relax, reducing the elastic energy in the structure. According the first mentioned

way, the so-called strain-induced QD can be grown. The other way is to generate misfit dislocations at the interface]. The dislocations in the substrate and at the interface can overgrow into the grown layer]. These defects are called threading dislocations.

The essential driving force for coherent QD formation, after an under layer formed, is the strain relaxation, whereby the energy gained from the increase in surface area via QD formation more than compensates the increase in interfacial free energy. It is generally accepted that one of the essential driving forces, for coherent lattice-mismatched QD formation, is strain relaxation. The field of self-organized strain-induced QDs is dominated by two material system, InAs/GaAs (001) and Ge/Si (001). The driving force for the self-organized QD formation is the strain energy induced by the lattice mismatch of about 7%, in which the condition restricts the material choice.

The relaxation energy is strongly dependent on the island shape, including its facets and its dimension; if the island becomes larger than L_{crit} , its volume enlargement results in a very higher elax that may diminish by introduction of dislocations , or shape transition [3.2] Although the equilibrium model is able partly to delineate the nature of island growth, experimental studies of Stranski-Krastanow islands in several material systems have shown that control of island properties is more difficult[3.3].

The DE technology for QD preparation has superiority over the nowadays widely used strain-induced method. The greatest advantage is that both lattice matched and mismatched can be used for QD fabrication. At the same time, the size and density of the QD's can be controlled independently, and the distribution is more uniform. However, the shapes of the QDs show a wide spectrum. This spectrum includes the conventionally shaped QDs, ringlike QDs, and complex multicomponent QD structures. To avoid intermixing, low temperature can be applied at preparation. A wide variety substrate orientation has beneficial effect on the application. The basic idea of the DE originated from Koguchi and his coworkers.

In comparison with the technology of the strain-induced Stranski-Krastanov QD production, the DE is more flexible regarding the choice of the QD material and also regarding the shape and distribution of the resulted QDs and other unconventionally-shaped QD structures.

The basic idea based on the separation of the III-column and V-column materials supply during the MBE growth. Here, the QD preparation consists of two main parts such as the formation of metallic nanosized droplet on the surface and its crystallization with the help of the nonmetallic component of the compound semiconductor. It is very important to mention that this DE technique is entirely compatible with the MBE technology. This circumstance allows combining the DE method with the other conventional MBE processes. First, the III-column elements such as Ga, In, Al, etc., are deposited. These metallic components form clusters that are nanosized droplets on the substrate surface. At the droplet formation, the main driving forces are the diffusion, the minimalization of the surface tension, and the Ostwald ripening. The dominance of these driving forces depends on the technological circumstances. The second step of the DE technique is the crystallization of the metallic cluster by the molecular beam irradiation of the nonmetallic V-column element. It is important to suppress or to control the lateral diffusion of the group III elements from the cluster.

The technology formation of InP nano crystals on the GaP surface presented for us is differe from droplet epitaxy method using molecular beam epitaxy. In our experiments thin films of the metals indium (In), gallium (Ga) and of alloys $In_x Ga_{1-x}$ ($0 < x < 1$), by the electrochemical method have been deposited on the III-V semiconductor (GaP, GaAs) surface from aqueous of chloride $InCl_3$ and $GaCl_3$. A platinum wire has been used as the anode, and the sample as the cathode. After deposition of metal, semiconductor wafers were annealed in hydrogen atmosphere during 3-5 min at the various temperature 100-500 °C. Photo spectral characteristics of annealed structures were investigated. The dependency of Schottky Barrier electric and photoelectric characteristic on annealed temperature (150-350 °C) of In/GaP structure was investigated in our works [4]. An exhibited region of the strong photosensitivity is related with formation nanocrystals of a new material (InP or InGaP) on the surface of GaP via interaction between metal (In) and semiconductor (GaP) during heath treatment.

So, by analysis our experimental results and recent research works from literature we can conclude, that new simple technology fabrication of InP NCs is described here for us.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. S.Tamang, C.Lincheneau, Chemistry of InPNanocrystal Syntheses, Chem. Mater., 2016, 28 (8), pp 2491-2506.
2. J.Drbohlovova, V. Adam, R.Kizek and J.a Hubalek. International Journal of Molecular Sciences 2009,10, 656-673
- 2.1 Size-dependent spectroscopy of InP Quantum Dots O.IMicic, H.M.Cheong, and A.J.Nozik 1997
3. C. Ratsch and A. Zangwill. Equilibrium theory of the Stranski-Krastanov epitaxial morphology. Surf. Sci., 293:123–131, 1993
4. V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, and D. Bimberg. Spontaneous ordering of arrays of coherent strained island. Phys. Rev. Lett., 75(16):2968–2971, 1995
5. B.J. Spencer and J. Tersoff. Dislocation energetics in epitaxial strained islands. Appl. Phys. Lett., 77(16): 2533–2535, 2000
6. Ákos Nemcsics, Quantum Dots Prepared by Droplet Epitaxial Method.
7. WipakornJevasuwan, SomchaiRatanathamman, and SomsakPanyakeow, InP Ring-Shaped Quantum Dot Molecules by Droplet Epitaxy
8. Laperashvili T., Immerlischvili I., Khachidze M, Laperashvili. Photoelectric characteristics of contacts In-Semiconductor A³B⁵ Proceedings of SPIE Nana- and Micro technology 2003.
9. T. Laperashvili, O. Kvitsiani, III-V semiconductors Quantum Dot Structure for 3RD generation Solar Cells. Basic Paradigms in Science and Technology for the 21 ST Century Transactions. T.II. pp229-235. 2012

ონდიუმის ფოსფიდის ძვანტური წერტილები გალიუმის ფოსფიდზე

თ.ლაფერაშვილი, ა.ჭანიშვილი, შ.ლომითაშვილი*

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, ვლადიმერ ჭავჭავანიძის კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

**ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

რეზიუმე

გალიუმის ფოსფიდის ზედაპირზე ლითონების In, Ga დაფენა ხდებოდა ელექტრიქიმიური მეთოდით ლითონის ქლორიდის წყალხსნარიდან. შესწავლილი იყო სტრუქტურების ფიზიკური მახასიათებლები წყალბადის ატმოსფეროში თერმოდამუშავების შემდეგ.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ФОСФИДА ИНДИЯ НА ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ

Т.Лаперашвили, А.Чанишвили, Ш.Ломиташвили*

Грузинский технический университет, Институт кибернетики им. В.В.Чавчанидзе

**Тбилисский государственный университет им. И.Джავахишвили*

РЕЗЮМЕ

Электрохимическое осаждение металлов индия и галлия на поверхность фосфида галлия GaP проводилось из водного раствора хлорида металла. Исследованы фотоспектральные характеристики структур после отжига в атмосфере водорода.

MODIFICATION OF CHROMIUM STEEL BY NANO-OXIDE COMPOSITE

A.Oakley, D.Macharadze, M.Ratishvili, L.Rukhadze, B.Margiev, L.Chkhartishvili
F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

Briquettes from powdery carbonyl iron and nano- Al_2O_3 (with particles sizes of 30–100 nm) have been used in studying of the process of modifying middle-carbon chromium steel. Modifying with nano- Al_2O_3 improved hardness of rolled and forged steel by 24%. Wear resistance of cast steel improved by 26%. By electron-microscopic test of sample of rolled steel revealed that the thin layer of Al_2O_3 nanoparticles located in border areas of grains, where, probably, intensive diffusive (on two, three and more degrees higher than for traditional structure) processes take place. It results in the hardening of grains borders.

Medium-carbon chromium steel, which contains C – 0.37–0.45, Mn – 0.30–60, Si – 1.20–1.60, Cr – 1.30–1.60, S – ≤ 0.035 and P – ≤ 0.035 , is applied in mechanical engineering for the production of high-strength and wear-resistant special-duty parts (shafts, fingers, rack-wheels, etc.).

In the development of nano-technology of modification highly-carbon-manganese austenitic steel by a nano-reagent, it's turned out [1] that the effectiveness of the nano-particles impact essentially depends on the uniformity of their distribution in the metal.

For the purpose of this, the briquettes containing iron and nano- Al_2O_3 were manufactured. Namely, a well-mixed powder of carbonyl iron (particles size of 160–200 microns) and nano- Al_2O_3 (nano-particles size of 30–100 nm) in the ratio of 5:1 briquetted by utilizing a double-acting 100-ton press at the load of 100 kg/mm². For the binder serves the rubber dissolved in gasoline. Then briquettes were annealed at temperatures of 1000–1100°C.

Melting of the medium-carbon chromium steel was carried out in an induction furnace in magnesite crucible weighting 6 kg.

Melting was conducted in two embodiments (two melt in each of these). In the first (reference) embodiment, ferro-silicon and aluminum were used for the steel deoxidation. In the second embodiment, aluminum not added in the metal. Instead, the metal modified by the adding Si–Ca–Al alloy (Si – 58, Ca – 9, Al – 8%, and the rest – Fe) and nano-briquettes. Adding steel briquette happened before release. In 2–3 min after the stirring by a tungsten rod metal was poured into a round mold.

According to the visual inspection of ingots of both embodiments, they were of good quality, no defects observed.

The chemical composition of the steel produced in both cases satisfy the defined composition – see below in wt.%.

Reference (without modification):

1. C – 0.38, Mn – 0.55, Si – 1.32, Cr – 1.41, Al – 0.029, S – 0.025, and P – 0.018.

2. C – 0.42, Mn – 0.58, Si – 1.38, Cr – 1.58, Al – 0.024, S – 0.030, and P – 0.017.

Modified by nano- Al_2O_3 :

3. C – 0.43, Mn – 0.59, Si – 1.55, Cr – 1.54, Al – 0.022, Ca – 0.0012, S – 0.021, and P – 0.015.

4. C – 0.44, Mn – 0.53, Si – 1.46, Cr – 1.57, Al – 0.025, Ca – 0.0010, S – 0.023, and P – 0.015.

From these data, one can see that chemical compositions of embodiments are almost identical, except for the sulfur content, the second embodiment it reduces by 20%. This is explained by the influence of calcium, which was introduced into the metal alloy through the Si–Ca–Al: as is known, calcium has a positive effect on the metal desulfurization [2].

From bar of melting embodiments #1 (without modification) and #3 (modification by nano- Al_2O_3), after hewn and cutting their head and ends it were manufactured specimens for the study of the wear-stability. And the rest was rolled at temperature 1150°C on an Ø35 mm rod. From the rolled steel were manufactured specimens for metallographic examinations. Parts of the ingots of melting embodiments #2 (without modification) and #4 (modified by nano- Al_2O_3) were forged on the bars with section of 16×16 mm.

Hardness (average of four measurements for each of melting embodiments) of the rolled material was 29.1 and 38.5 HRC, respectively, for the melting embodiments #1 and #3, and after the forging – 27.8 and 37.9 HRC, respectively, for melting embodiments #2 and #4.

Hardness data show the advantage of nano-structured steel, which in the hardness exceeds the reference steel relatively by 24% after rolling, and by 27% after forging.

Study of wear-stability was carried out on a rotary machine in conditions of dry friction. The studies did not include the impact-dynamic effect on the sample. Nevertheless, they are acceptable for comparative analyzes. The study results are given in the table 1.

Table 1.Wear-resistance of medium chromium steel.

Melting embodiments	Number of rotations and wear factor (K_w)				
	10000	20000	30000	40000	50000
Modified by nano- Al_2O_3	1.18	1.22	1.25	1.26	1.26
Without modification	1	1	1	1	1

K_w – Ratio of weight losses in reference (without modification) and modified (nano-structured) steels.

From the table 1, it follows that the nano-structured steel is characterized by the effect of self-hardening, and wear-resistance of the reference steel in the process of wear reduces. It is illustrated in the Figure 1. The maximum increase in wear-stability is achieved at 40000 and 50000 rotations (respectively at 6280 and 7850 m) and is 26%.

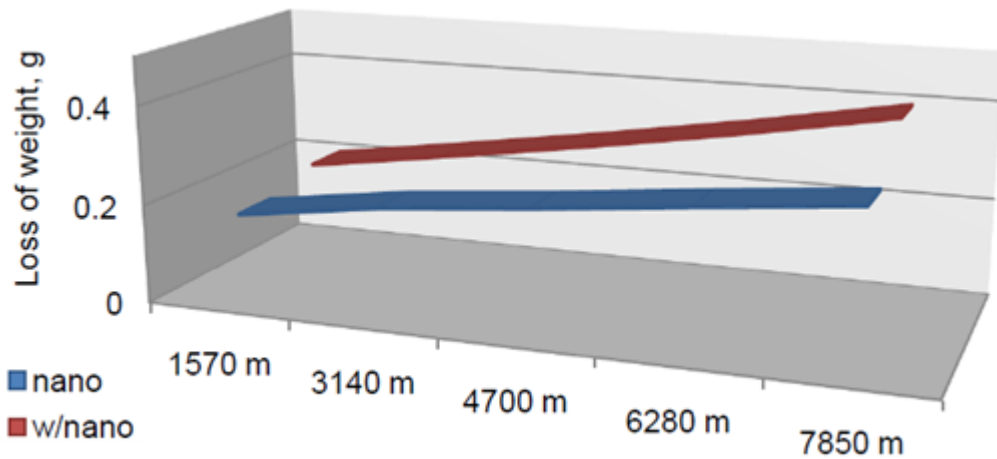


Figure1.Wear-resistance of medium chromium steel.

The microstructure of the steel after rolling is shown in Figure 2.

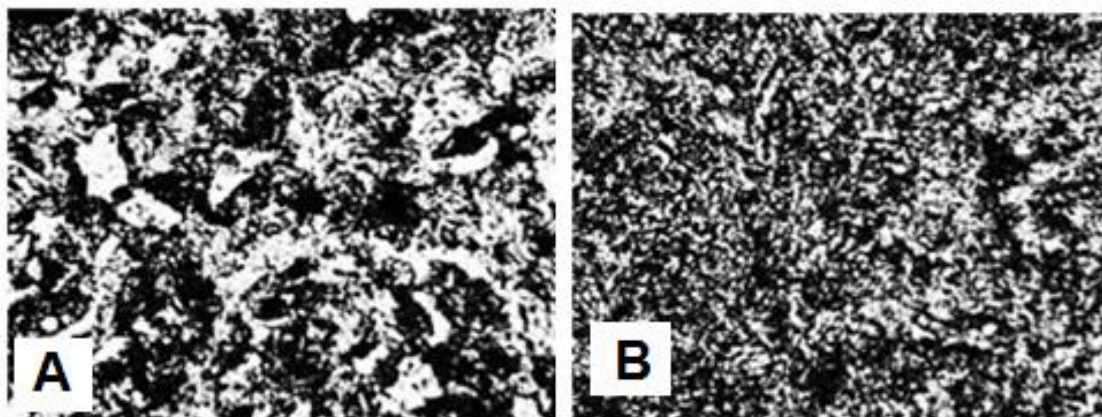


Figure 2. Microstructure of medium-carbon chromium steel, $\times 400$.
A – without modification, and B – modified by nano- Al_2O_3 .

The structure of both steels is ferrite-fractured. It's clearly that the steel modified by nano- Al_2O_3 is fine-grained in more extent.

Electron microscope ULTRA 55 (ultra-high-resolution FESEM for SE and BSE) studies [3] were carried out on a rolled specimen. Result are illustrated in Figure 3.

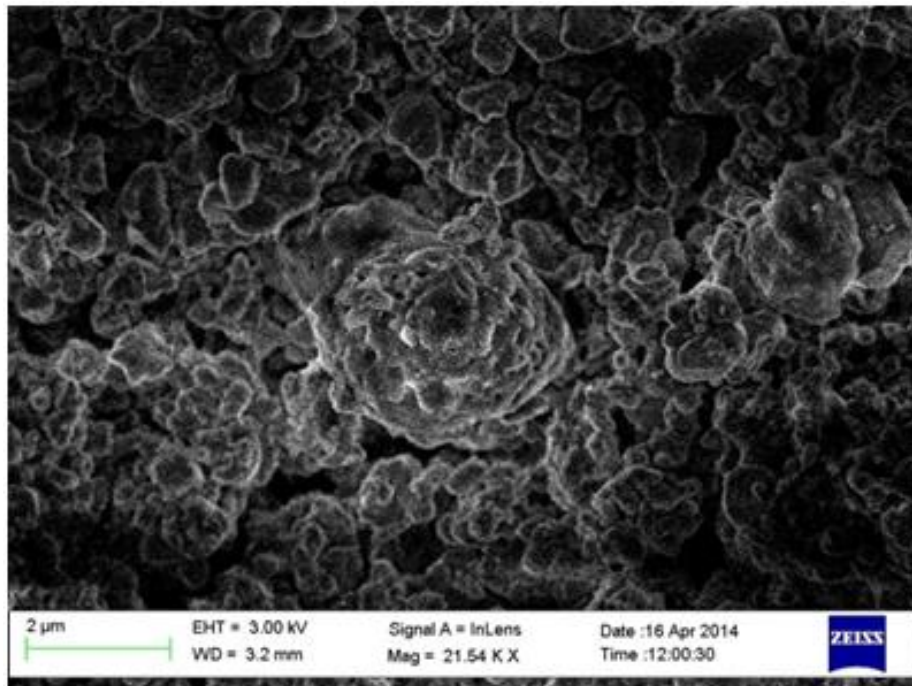


Figure 3. Microstructure of medium chromium steel, $\times 20000$, modified by nano- Al_2O_3 .

On the Figure 3, one can clearly see that a layer of nano-particles of Al_2O_3 (shown in white) is located in the grains boundary areas, where, presumably, the intense diffusion processes (by 3–5 orders of magnitude more intense than in the corresponding classic structure) take place. As a result, grains boundaries are hardened.

Conclusion. The study showed the positive effect of the modification by nano- Al_2O_3 on precipitation strengthening of medium-carbon chromium steel. It increases the hardness of steel after rolling or forging in average be 25.5%, and the cast-metal wear resistance increases by 26%. By the electron microscopic examination of the rolled sample it was found that nano-particles of Al_2O_3 existing in the steel structure are located in the boundary zones of the particles, where, presumably, intense diffusive processes (in two, three and higher orders of magnitude more intense than in the similar classic structure) take place. In result, grain boundaries are strengthened.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Oakley A. L., Ratishvili M. A., Margiev B.G, et al. Dispersion Strengthening of Austenitic Manganese Alloy By Using The Aluminum Oxide Nanopowder and Vanadium. Georg. Eng. News, 2008, #1, 52-55.
2. Oakley A. L., Shuradze O. V., Ratishvili M. A., Margiev B. G. Development of special steels and their deoxidation technology with use of multi-component ferroalloys. In.: Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science. 2012, Tbilisi: Meridian», 228-238.
3. www.camcor.uovegon.edu/publications-5.

ქრომიანი ფოლადის მოდიფიცირება ნანოოქსიდურ კომპოზიტით

ა.ოკლეი, დ.მაჭარაძე, მ.რატიშვილი, ლ.ჩხარტიშვილი, ლ.რუხაძე, ბ.მარგიევი
ფ. თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

რეზიუმე

Fe-ნანო-Al₂O₃ (ნაწილაკების ზომით 30–100 ნმ) ბრიკეტების გამოყენებით განხორციელდა საშუალო ნახშირბადიანი ქრომიანი ფოლადის მოდიფიცირების პროცესის კვლევა. დადგინდა, რომ მოდიფიცირება ნანო-Al₂O₃-ის გამოყენებით ზრდის სისალეს გლინვის და ჭედვის შემდეგ საშუალოდ 24 %-ით, ხოლო სხმული ფოლადის ცვეთამდეგობა იზრდება 26%-ით. გაგლინული ნიმუშის ელექტრონულ-მიკროსკოპული კვლევით დადგინდა ფოლადის სტრუქტურაში Al₂O₃-ის ნანონაწილაკების თხელი ფენის არსებობა, რომელიც განლაგებულია მარცვლების სასაზღვრო ზონებში, სადაც, სავარაუდოდ, მიმდინარეობს ინტენსიური დიფუზიური პროცესები (ორი, სამი და მეტი რიგით უფრო ინტენსიური, ვიდრე ანალოგიურ კლასიკურ სტრუქტურაში). შედეგად კი მარცვლების საზღვრების მტკიცდება.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ХРОМИСТОЙ СТАЛИ НАНО-ОКСИДНЫМ КОМПОЗИТОМ

А.Окле́й, Д.Мачарадзе, М.Ратишвили, Л.Рухадзе, Б.Маргиев, Л.Чхартишвили
Институт металлургии и материаловедения им. Ф. Тавадзе

РЕЗЮМЕ

С использованием брикетов Fe-NanoAl₂O₃ (с размером частиц 30–100 нм) проведено исследование процесса модифицирования среднеуглеродистой хромистой стали. Установлено, что модифицирование с использованием нано-Al₂O₃ повышает твердость прокатанной и кованой сталей на 24%, а износостойкость литой стали – на 26%. Электронно-микроскопическим исследованием прокатанного образца выявлено, что тонкий слой наночастиц Al₂O₃ расположен в приграничных к зернам областях, где, предположительно, имеют место интенсивные диффузионные процессы (на два, три и более высоких порядков выше, чем для традиционной структуры). В результате происходит упрочнение границ зерен.

**MODELING OF SMELTING OF FERROSILICOALUMINUM
BY USING TKIBULI COAL TAILINGS FOR RAW MATERIAL**

J.Mosia, G.Nikolaishvili, A.Julukhidze, M.Chumbadze, L.Sigua
F. Tavadze Institute of Metallurgy and Material Science, Tbilisi, Georgia
jemal.mosia@gmail.com

This work aims to study the possibility of melting of ferrosilicoaluminum by using Tkibuli coal tailings for raw materials. The missing amount of carbon in the raw materials was offset by the use of ordinary Tkibuli coal. The test crucible melting was conducted in the ore-smelting laboratory furnace. Prepared alloy contains silicon 45 – 52, aluminum 20 – 25 %, and rest is iron.

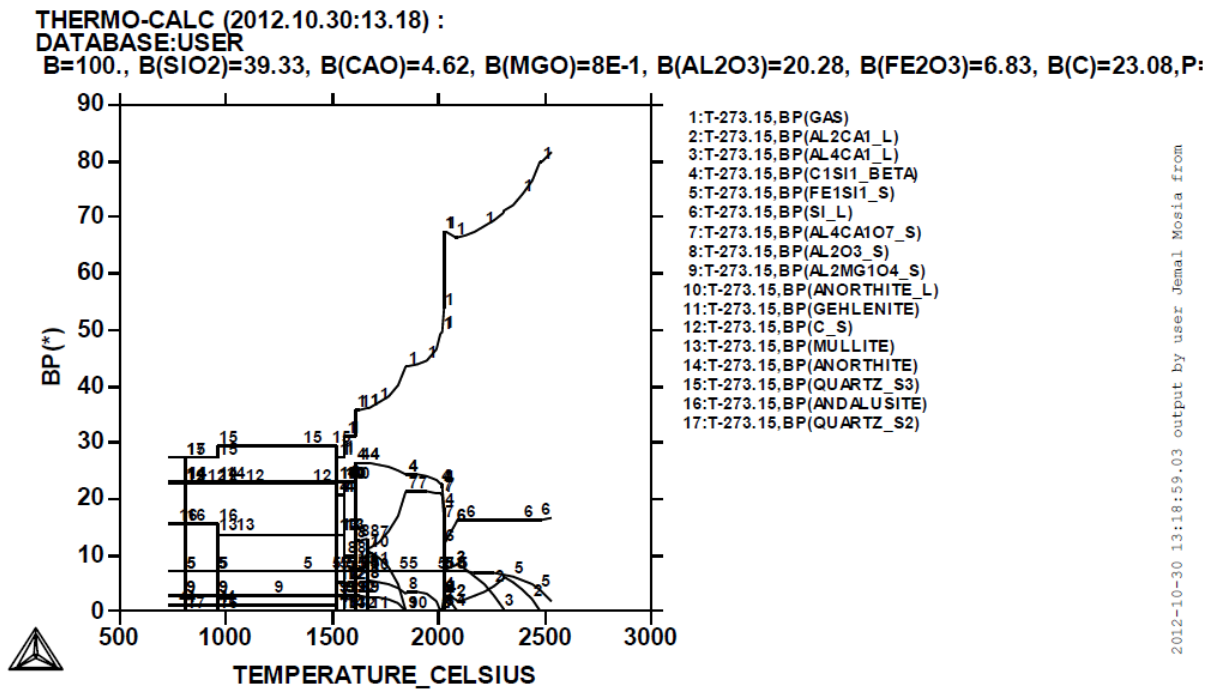
The mining of the coal deposits is accompanied by the formation of coal waste, coal washing tailings, formation of ash and slag. Within Georgia stocks, such wastes are of tens of millions tones. Their use for commercial purposes is limited. Exiting blades constantly raise dust and the mobile forms of elements of coal tailings are washed by sediment polluting the air, water and soil. Disposal of these wastes is one of the most pressing problems.

This work aims to study the possibility of melting of ferrosilicoaluminum by using Tkibuli coal tailings for raw materials. Interest in these alloys is caused by the possibility of a versatile use in a number of industries, for example, as a reducing agent of the metallothermic reaction in the production of low-carbon metals and alloys, as a complex deoxidizer in steelmaking for preparing a thermite during a thermite welding and explosives, producing of foundry eutectic alloy silumin, and aluminum by applying methods of selective dissolution or through intermediate subcompound.

Tkibuli coal deposit is characterized by the presence of large amounts of mineral impurities that determine their high ash content [1]. The predominant components are the fly ash and silica-alumina, respectively, up to 35 and 50 %. The high ash content, high total content of alumina and silica, as well as the availability of natural reductant carbon characterize deposit as an extremely valuable resource for the aluminum–silicon ferroalloys electrothermics. At the same time, the residual carbon content in the carbonaceous rock plays a significant role. Since lumps of carbonaceous are presented in rock carbonaceous veins, residual carbon reacts with silicon oxide and forms a plurality of capillaries within the scope of this piece, which ensures a sufficiently fast removal of the product – carbon monoxide (CO), i.e. it provides the necessary gas permeability of the charge, despite the tendency to caking of the mineral carbonaceous rocks. In this case, it is only requires the presence of an optimal carbon content in the rock. Lack or excess of carbon in the rock also leads to disruption of the process stability. Therefore the choice of carbonaceous for reducing agent is one of the main conditions of the process. For complex alloys such as ferrosilicoaluminum, excess carbon in the mixture in the process of aluminum smelting leads to the formation of carbides in the alloy due to the formation of strong reactions leading to suboxides formation. An indication is the alloy crumbliness or very high losses of silicon and aluminum (it starts an explicit metal reduction in the yield per loaded charge). In the case of carbides formation, after cooling the alloy completely that degrades its quality. Entering the carbonaceous reductant, even in the theoretically required amount, leads to the accumulation of coke in the furnace and the transition to “coking” mode. This is due to the fact that some of silica and aluminum reacts with carbon to form volatile suboxides that with a slight violation of the throat condition immediately leaves the reaction zone, and in result it always makes some of the carbon excessive (unrealized), gradually accumulating in the furnace.

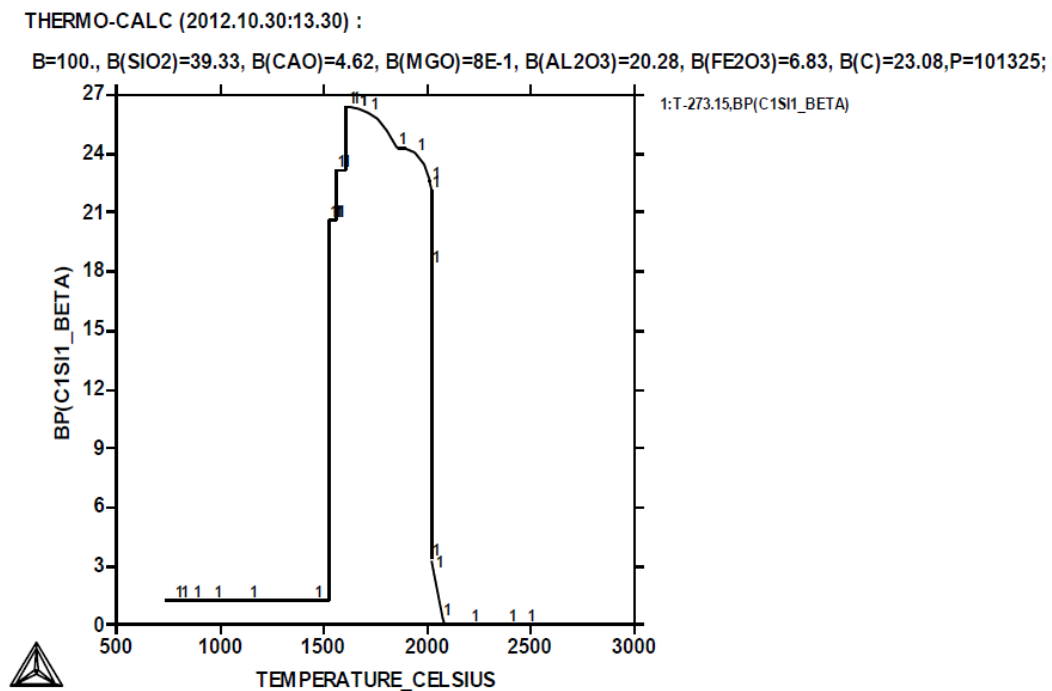
To assess the suitability of raw materials for smelting, ore-smelting experiments were performed by using Tkibuli coal tailings for the raw materials. The missing amount of carbon in the raw materials was offset by the use of ordinary Tkibuli coal.

The manner, in which the recovery process and alloy compositions are largely determined by the ratio of the raw materials and applied electric modes, to determine which it was conducted the thermodynamic analysis of the system using the Swedish ThermoCalc software package (Fig.1 and Fig.2). When selecting the structure of the system model to achieve the best approximation of the real conditions, it was assumed that in the phases of variable composition (metal, slag, etc.) the independent elements (Fe, Si, Al, C, O, Ti, etc.) and their different complex compounds in the liquid state further form a real solution.



2012-10-30 13:18:59.03 output by user Jemal Mosia from

Fig. 1. Changes in the content of phase components (%) depending on the temperature according to the computer thermodynamic simulation of electrothermal melting of a ferrosilicoaluminum charge



2012-10-30 13:30:49.19 output by user Jemal Mosia from

Fig. 2. Calcium carbide formation in the charge and a change in its content (%) versus temperature

The test crucible melting was conducted in the ore-smelting laboratory furnace. Electrical characteristics of the test melings are as follows. For the low side of the transformer $U_1 = 30 - 40$ V and $I_1 = 1500 - 1800$ A. The experiments were conducted at the operating voltage $U_1 = 30$ V and a current $I_1 = 1600$ A. The furnace power was 48 kW. We used part of the bed charge: waste from the Tkibuli coal enrichment – 54, ordinary Tkibuli-carbon 38, and quartzite – 8 %. Adding of quartzite makes it possible

to adjust the aluminum content in the melted metal at the request of the customer and to avoid its disintegration.

The deviation from the stoichiometry observed in the range of 0.9 – 1.0 %. Removing the silicon and aluminum alloy was 57 – 65 and 70 – 75 wt. %, respectively. Higher aluminum alloy transition if compared with silicon is explained by the lower evaporation temperature and the condensation of SiO if compared with aluminum and Al₂O.

Prepared alloy contains silicon 45 – 52, aluminum 20 – 25 %, and rest is iron. The conducted experimental research indicates the fundamental possibility of receiving ferrosilicoaluminum from the coal enrichment waste with addition of the Tkibuli mine coal. To stabilize the technological mode and select the rational compositions of ferrosilicoaluminum and improve technical and economic performance of the process, it is necessary to continue research with carrying out a series of tests on large- laboratory and semi-industrial 200 kVA to 1000 kVA furnaces. Thus, we can conclude that the Tkibuli coal tailings can be promising raw material for the steel industry of the Republic of Georgia.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. J. V. Mosia, G. U. Nikolaishvili, M. T. Chumbadze, A. G. Julukhidze. Thermal-physical properties of Tkibuli coal and its enrichment waste. Georgian Engineering News, 2012, 3, 52-55.

ფეროსილიკოალუმინის გამოდნობის მოდელირება ნედლეულის სახით ტყიბულის ნახშირების გამდიდრების ნარჩენების გამოყენების დროს

ჯ. მოსია, გ. ნიკოლაიშვილი, ა. ჯულუხიძე, მ. ჭუმბაძე, ლ. სიგუა
ვერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათა მკვლევების ინსტიტუტი

რეზიუმე

სამუშაოს მიზანი იყო ფეროსილიკოალუმინის გამოდნობის მოდელირება ნედლეულის სახით ტყიბულის ნახშირების გამდიდრების ნარჩენების გამოყენების დროს. საკაზმე მასალებში ნახშირბადის რაოდენობის ნაკლებობის კომპენსირება ხდებოდა ტყიბულის რიგითი ნახშირების დამატების გზით. ჩატარებულია საცდელი ტიპელური დნობები ლაბორატორიულ მადანთერმულ ლუმელში და მიღებულია შემდეგი შემაღენლობის შენაღ�ობი: სილიციუმი - 45-52%, ალუმინი - 20-25 %, დანარჩენი რკინა.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ТКИБУЛЬСКИХ УГЛЕЙ

Дж. Мосия, Г. Николайшвили, А. Джулухидзе, М. Чумбадзе, Л. Сигуа
Институт металлургии и материаловедения им. Ф. Тавадзе

РЕЗЮМЕ

Данная работа преследовала цель - изучение возможности выплавки ферросиликоалюминия с использованием в качестве сырья отходов обогащения ткибульских углей. Недостающее количество углерода в шихтовых материалах компенсировалось за счет использования рядового ткибульского угля. Проведены опытные тигельные плавки в лабораторной руднотермической печи и получен сплав с содержанием кремния - 45-52%, алюминия - 20-25%, остальное железо.

NEW SOURCE OF ALTERNATIVE ENERGY – PLANT “EICHORNIA”

Tamar Shamatava

Center of Biotechnology, Georgian Technical University, Sarajishvili st.1^a, Tbilisi, Georgia
tamarasha_12@yahoo.com

According to the fact that nowadays in Georgia there is not a practice of using of water-plants to produce biofuel, we studied different methods of yielding and propagation of water-plant “Eichornia” in reservoirs and laboratory conditions because the above mentioned water-plant is characterized with fast propagation ability. The volume of its biomass is doubled over 24 hours which is one of the most important conditions to produce biofuel.

In Georgia was held the first experiment on the propagation methods of water-plant “Eichornia” with *in vitro* propagation method in laboratory conditions and in reservoir considering ecological limitations. The research showed the possibility of using *in vitro* method for propagation of water-plant “Eichornia Crassipes”. The wintered in laboratory conditions water-plant “Eichornia Crassipes” satisfied all the conditions for transportation in reservoir.

Nowadays, utilization of alternative sources of energy and namely, biomass becomes the main direction for development of the World Energy for containment of accelerated rates of global climate changes.

The scientists came to the conclusion that in the nearest future the production of the third generation of biofuel will be formed as a new direction in the field of alternative power engineering. This type of biofuel is obtained from blue and green algae and unicellular microorganisms. In comparison with other biological raw materials, their utilization has a number of advantages. Algae production does not require special efforts and much expense. Algae are grown in both, sea water and freshwater. All they need is just water and light which is necessary for photosynthesis and nitrogen and phosphate for nutrition, which is quite much in the sea water. Algae are propagated fast, each 48 hours they grow their volume and collect biomass quickly. According to the estimations, it's possible to gain 19 thousand liters of fuel from the area of 1 ha of algae.

During the estimation of technological processes of biofuel production for conditions of Georgia, it was revealed that from the environmental and economical point of view, the most effective method of biofuel production is cultivation of water plant “Eichornia” (*Eichornia Crassipes*) and also, use of its biomass for production of biogas. “Eichornia” is a representative of a supreme water plant, floating plant – typical hygrophyte. By its bio productivity, no other existed plant is able to compete with “Eichornia”. “Eichornia” is characterized by the highest intensity of photosynthesis. One plant of “Eichornia” is able to make more that 400 vegetative shoots for 30 days. It's possible to obtain from 300 to 1500 tones of green mass from 1 ha per season and during processing, it's possible to gain 70 000 cubic meters of biogas. Because of such high productivity, industrial cultivation and biotechnological conversion is considered as one of the most perspective directions in the field of biofuel production [1]

At the same time, cultivation of “Eichornia” bears a certain environmental danger which means its fast reproduction and overgrowth, resulted with covering of surfaces of basins by solid layer of the plants. It makes worse the oxygen condition of basins and destruction of the other habitats. “Eichornia” is represented in the list of 36 most dangerous invasive species of the plant kingdom. The list is prepared by the group of experts of the International Union for Conservation of Nature (IUCN) [2]. Following the recommendations of the Biodiversity Convention which underlines that biofuel production and utilization must not exert the negative effect on



biodiversity and socioeconomic conditions of people and also, it is mentioned that introduction of invasive allogenic species requires following of safety measures and estimation of the risk. On these issues it was put into practice an experiment. [3]

One of the most perspective directions of processing of “Eichornia” is extracting of bio air from its green mass which furthermore is used as the source of heat and electric generation. 28 cubic meters of such natural air contains the same energy as that of 16, 8 cubic meters of natural air, 18, 4 liters of diesel fuel or 20,8 liter of petroleum.

According to the estimations of the researchers, 1 tone of “Eichornia” can yield about 500 square meters of biogas. During the burning of 1 cubic meter of gas, it gains 2 kW of electrical energy and 2 kW of heat, taking into account that from 100 square meters of eichornia “plantation” can be yielded 10 tones of biomass during 24 hours. General quantity of energy that is generated from this area of “vegetable” power plant, makes up 10 000 kW of electricity and 10 000 kW of heat in a day (417 kWh)

“Eichornia” that is grown in normal climate conditions can be transported to the reservoir in May-June, when water becomes warm and there are no more night cold weather.

The more organic wastes are in water, the faster is grown “Eichornia”. It has strongly offshoot root system with multiple attached roots and they occupy a huge underwater area and consequently, they absorb big quantities of organic substances existed in water. “Eichornia” is poorly grown or it dies in clear water. Natural sludges, manure and other organic substances can be added to water. By coming of summer “Eichornia Crassipes” must be placed in a warm place. For this purposes it’s good to use aquarium or other vessel where should poured water from the reservoir where the water plant was growing in summer. In wintering period, the air temperature shouldn’t be lower than 20°C and water temperature shouldn’t be lower than 18-20°C. Sometimes additional lightening is used to create better conditions for “Eichornia Crassipes”.

The purpose of our experiment was the wintering of “Eichornia Crassipes” in laboratory conditions. The research materials were transported from Batumi Botanical Garden. The water-plant was placed in container, using sedimental peat mixed with water (1 kg. per 10 liters of water). Water temperature varied within 26-28°C. In laboratory conditions we created the necessary photo period, temperature 26-30 °C, phase of light – 14 hours, phase of darkness – 10 hours. The water-plant was periodically added with water that was enriched with organic substances and phosphoric salts. The water-plant began propagation in 28 days from the beginning of the experiment and its biomass doubled over one and a half month.

The main target of the experiment was the revelation of resistance of vital capacity of “Eichornia” in natural and climate conditions of Georgia (*in situ*) and also abilities of its cultivation in laboratory conditions (*in vitro*). Experiment was held in a self-contained basin formed in the foundation pit of an abandoned sand-pit open-cast mine in March, April and May on the territory of Adjara. All of the 40 plants of “Eichornia” set down on the basin were perished during 12-16 days (the average temperature of air was 7°C in March, 10°C in April and 17°C in May).

Conclusion – “Eichornia” can’t naturalize even in subtropics of Georgia with temperature below 20°C and can’t survive in open basins. In conditions of certain safety measures and monitoring, it can be cultivated in basins of Georgia and also, biomass can be harvested. The experiment in the laboratory conditions showed that keeping temperature within 26-30°C and providing illumination during 12-14 hours, the plants in plastic containers with water (mixed with peaty soil) are begeted well. Creation of such conditions in greenhouses can make possible to gain the seedlings of “Eichornia” in necessary quantities.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Дохторук Андрей, Биотопливо третьего поколения. ст. каф. Микробиология и вирусология, Днепропетровского национального университета им. Олеса Гончара
2. Г. Е. Кричевский Волокна и биотопливо из водорослей. “Биотопливо и другие ценные полу- и продукты из водорослей”
3. <http://www> Эйхорния – новое топливо
4. <http://www.spbenergo.com/tehnо/ejhornia.html> Новый источник альтернативной энергии — растение эйхорния

5. https://ru.wikipedia.org/wiki/Список_инвазивных_видов.
http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/biodiv.shtml

წყალმცენარე „წყლის სუმბული“ (*Eichhornia Crassipes*) – ალტერნატიული ენერგეტიკის ახალი წყარო

თამარ შამათავა
 სტუ ბიოტექნოლოგიის ცენტრი

რეზიუმე

სტატიაში განხილულია ბიოსაწვავის მისაღებად წყალმცენარეების გამოყენების პრაქტიკა, კერძოდ წყალმცენარე „ეიქორნი“-ას („წყლის სუმბული“)-(*Eichornia crassipes*) მოყვანის და გამრავლების სხვადასხვა მეთოდები, როგორც წყალსაცავებში ასევე ლაბორატორიულ პირობებში. აღნიშნული წყალმცენარე გამოირჩევა გამრავლების სწრაფი უნარით. მისი ბიომასის მოცულობა 2-ჯერ იზრდება დღე-ღამეში, რაც ერთ-ერთ მნიშვნელოვან პირობას წარმოადგენს ბიოსაწვავის მისაღებად. ექსპერიმენტის მთავარ მიზანს შეადგენდა, საქართველოს ბუნებრივ-კლიმატური პირობების გათვალისწინებით წყალმცენარე „წყლის სუმბული“-ს (*in situ*) და (*in vitro*) ლაბორატორიულ პირობებში გამრავლების მეთოდის შესწავლა. კვლევამ გვიჩვენა, რომ შესაძლებელია წყალმცენარე „წყლის სუმბულის“ გასამრავლებლად *in vitro* მეთოდის გამოყენება, ტემპერატურული რეჟიმის და პოტოპერიოდის დაცვით. ლაბორატორიულ პირობებში *in vitro* გამრავლების მეთოდით მიღებულმა „წყლის სუმბულმა“ დააკმაყოფილა ყველა პირობა წყალსაცავში გადასატანად.

НОВЫЙ ИСТОЧНИК АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГИИ — РАСТЕНИЕ ЭЙХОРНИЯ

Т.Р.Шаматава
 Центр биотехнологии Грузинского Технического Университета

РЕЗЮМЕ

При оценке технологических процессов производства биотоплива для условий Грузии было выявлено, что наиболее эффективным способом производства биотоплива точки зрения эколого-экономической оценки является культивирование водного растения “Эйхорния”(Eichornia crassipes) и использование её биомассы для производства биогаза. Основной целью эксперимента было выявление жизнестойкости эйхорнии в природно-климатических условиях Грузии (*in situ*) а также возможности ее культивирования в лабораторных условиях (*in vitro*). Эйхорния даже в субтропиках Грузии при температуре воздуха ниже 20⁰с не может натурализоваться и выжить в открытых водоемах и что при определенных мерах предосторожности и мониторинге ее можно культивировать в водоемах Грузии и собирать урожай биомассы. Эксперимент в лабораторных условиях показал что при сохранении температуры в пределах 26-30⁰с и обеспечении освещения в течение 12-14 часов растения в пластиковых контейнерах с водой(разбавленной торфянистой почвой) хорошо приживаются создание аналогичных условий в оранжереях позволит получение рассады эйхорнии в нужном количестве.

EXTRACTION OF GOLD, SILVER AND COPPER FROM ENRICHMENT TAILS OF REBELLIOUS SULFIDE ORES BY BACTERIAL-CHEMICAL METHOD

N.Lomidze, Z.Arabidze, L.Kartvelishvili, T.Guruli, E.Ukleba, I.Kvatashidze
Caucasian Alexander Tvalchrelidze Institute of Mineral Resources, Mindeli 11, Tbilisi, Georgia
 tamunaguruli@rambler.ru

In article enrichments of gold-bearing sulfide ores and waste problems are considered. The finely dispersed gold in sulfide minerals (pyrite, chalcopyrite) complicates processing of this kind of raw materials. Before cyanidation necessary is destruction of the mineral. Instead oxidative roasting or pressure leaching bacterial leaching is offered as a cheap and environmentally friendly way. Leaching was carried out as well as heap and in the tanks by mixing method. Acidophilus bacteria Th. Ferroxidans and Th. Thiooxidans were used.

A permanent increasing price of gold required the involvement of such exploitation of mineral raw materials, use which for receipt gold previously considered non profitable. For example gold-bearing poor, refractory sulfide ores and the production of tailings, in which gold is contained finely dispersed form (1-0,01 mm) encapsulated in sulfide minerals (pyrite, chalcopyrite, arsenopyrite) and its release by mechanical method does not work. It focused one-third of the world's gold reserves. This shows the value of the development and implementation of effective environmentally friendly processing methods that would enable this kind of raw materials in addition to Au and Ag to obtain other metals contained in them.

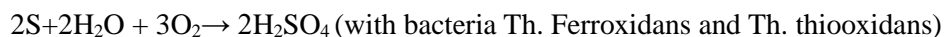
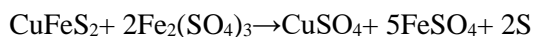
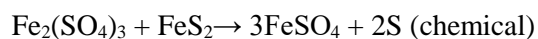
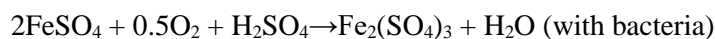
Waste of mining and ore-dressing plants contains the purposes a number of components, valuable to industrial use, that allows to considering them as technogenic mineral deposits.

One of approaches to the solution of these questions is the widespread introduction of methods of biotechnology which is component of bacterial leaching of metals is. It is based on ability of the bacterium to oxidize sulfide minerals, sulfur, iron and converts chemical an element (non-ferrous and rare metals) their insoluble connections in soluble.

The biometallurgy is the most perspective industry for productions of gold and non-ferrous metals from sulfide ores and concentrates.

The term bacterial (microbiological) leaching is meant accelerated process of metal leaching from ore using bacteria activity. In a basis of both chemical and bacterial leaching methods laid reacting ferric sulfate $Fe_2(SO_4)_3$ with the metals sulfides, that at the first option the main leaching agent - $Fe_2(SO_4)_3$ needs to be entered from outside and at the second it is formed from ferric sulfate when it is oxidize by the biological path – in result of activity of microorganisms of *Tiobacillus ferrooxidans*. Bacteria quickly oxidize sulfide minerals significantly accelerate the leaching process.

Sulfide oxidation process in the presence of pyrite can be expressed by the following reaction:



The formed $FeSO_4$ in acidic environment again oxidized to $Fe_2(SO_4)_3$, at the same time if the medium has a $pH > 3.5$, reaction proceeds:



For the destruction of the sulfide minerals, instead of oxidizing roasting and leaching under pressure (in an autoclave) the application of bacterial leaching by the autotrophic thiobacteria *Acidobacillus ferrooxidans* and *Acidobacillus thiooxidans*, as a cheap and environmentally method is very perspective.

Madneuli Mining-plant is the mining and processing enterprise making production and to enrichment of copper and pyritic ores.

During all activity of combine in the tailings dam accumulated the ~ 40th million tons of flotation tails which contains 0,22-0,24 % of copper; 4,4-6,0 % of Fe; 6-7 % of S; 0,47-7,0 g/t of gold; 2,16-33,2 g/t of silver and etc. elements.

Processing of tails from the Madneuli tailings dam with application by a bio-leaching will enable us to obtain an additional commercial product of copper, gold and silver.

The bacterial leaching is one link of tails processing developed in the principal process scheme, which includes: from the tails with flotation method receiving the collective sulfide concentrates of copper, gold and silver with high-extraction from the tails by flotation method, further receiving of adapted biomass of thiobacteria mixture, after conducting bacterial leaching process to adoption the copper-containing solution and bio-tails and latter cyanidation for transfer the gold and silver in the solution.

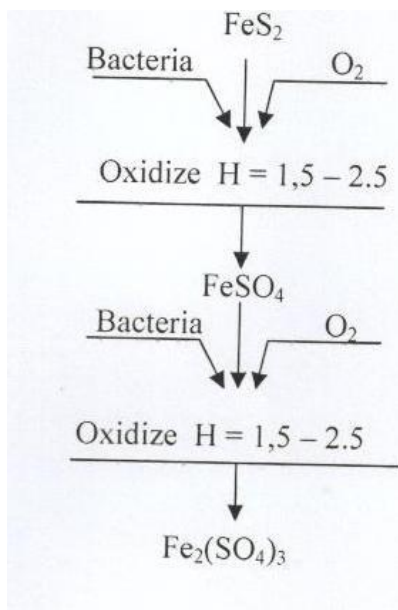


Fig.1. Scheme of bacterial oxidation of sulfides by Kuznecov

For conduct research was applied the schemes based on known methods of physical-chemical enrichment and biometallurgy. The material composition of technological sample was studied. By mineralogical, chemical and granulometric analysis was found that flotation tails besides the main portion aluminosilicate contained 0.27% Cu, 6.5% S, 0.65 g / t Au and 2.9 g / t silver. Popper mainly is presented with primary and second sulfide and 15-18 % oxidize form (table 1).

Table 1. Granulometric analysis of tails stored in tailing dam

Class ,mm	Y %	Cu %	S %	Au, g/t
+1.25	2.95	0.06	0.2	0.15
+1.25-0.500	5.85	0.13	1.62	0.21
+0.500-0.200	36.95	0.22	6.51	0.71
+0.200-0.100	9	0.24	7.6	0.85
+0.100-0.071	12.7	0.26	10.9	0.89
-0.071+0.045	3.6	0.28	12.65	0.97
-0.045+0	28.95	0.27	5.26	0.44
Initial	100	0.26	6.68	0.63

On the mine gold is presented to 80-85 % syngenetic oscillations, basically pure emulsified impregnated with sulfide (pyrites, chalcopyrite) and 20% of the free gold is presented in the quartz and sulfide.

Copper-containing concentrate of pyrite by the flotation was obtained. The optimum mode of flotation by classical tests was defined: optimum thickness of a refinement, pH-value of a pulp, reagent mode.

By the developed reagent mode was accepted copper-pyrite flotation concentrate with the content of copper -1,56% (outcome 13.05), gold – 4.1 g/t and silver – 10 g/t.

Bacterial oxidation of the concentrate obtained from the tailings was conducted using a autotrophic mixed culture of bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* isolated from the career of Kispi water Madneuli field and adapted to the feedstock. After receiving the adapted culture of a bacterium, of bacterial leaching carried out.

Effectiveness of process of biooxidation of a concentrate at statement of experiments was defined in the path periodic (1 time a day) measurement of the following parameters; pH, ORP of pulp, concentration in a liquid phase of Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Cu^{2+} ; titer of bacteria. The results of bacterial leaching listed in Table 2 as can be seen from the table into the solution passed 92.0% Cu; and the residue left Au and Ag.

To assess the degree of opening of gold due to bacterial destruction bio-tails and subjected to cyanidation under the following conditions: S:L= 2:1, concentration of NaCN density - 1.0 g / l. cyanidation duration - 24 hours. Under the same conditions at the beginning of the experiment conducted cyanidation collective unoxidized sulfide flotation concentrate and it was seen that the concentrate significantly different strength. The results of cyanidation experiments how tails of bacterial oxidation so unoxidized concentrate are shown in Table 3.

Table 2. Bacterial leaching results of floto-concentrate

Product	Yield,%	Content of Au, g/t	Content of Ag,g/t	Cu	Cu
				Content,%	Extraction,%
Bacterial residual	94.00	4.40	10.60	0.13	8.00
Bacterial solution	-	-	-	1.43	92.00
flotation concentration	100.00	4.10	10.00	1.56	100.00

Table 3. The cyanidation results of bacterial tail and initial concentrate

Bacterial leaching duration - day and night	The yield of bacterial tail,%	Content of Au in cyanidation tail g/t.	Extraction of Au-ობ, %.	Content of Agin cyanidation tail g/t.	Extraction of Ag, %
0	100.00	3.40	17.00	6.5	35.00
4	96.30	2.10	50.00	4.00	61.00
6	94.50	0.40	90.00	3.18	70.10
8	94.00	0.30	93.00	3.00	72.00

As can be seen from the table as a result bacterial-chemical leaching in solution moved 92.0% of copper, but – cyanidation 93.0% of gold and 72% of silver Instead of direct cyanidation- 17.0% of gold and 35.0%, silver.

For study the bacterial leaching by heap-methods was conducted preliminary experiments in the percolators which is a laboratory model of heap leaching. The material thickness was - 1.25 + 0.3 mm, solution speed – 1sm³/min; Solid – 100 g; 200 ml of liquid percolation per 5 day, 2 day break; The test duration is 47 days; During this time, in solution transferred copper was equal to 52.0%, and in solution by dissolve the waste with thiourea in percolation mode 65.0 % of gold and 71.0 % of silver was transferred. Experiment continues for the determination of optimal parameters of process.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Zelenov V. N. Method of research of gold and silver ores. "Nedra", Moskow. 1989.
2. Karovaiko G. N. and other. Role of Microorganisms in leaching metals from ores. "Science", Moskow. 1972.
3. Laskorin B. N. and other. Gold hydrometallurgy "Science", Moskow. 1980.
4. N. Jikhia, D. Talakhadze and other. Copper ore flotation tailings stored in the factory processing issues. „Mining Journal“ №2 (21) Tbilisi, 2013. 34-37.

ძნელად გადასამუშავებელი სულფიდური მადნების გამდიდრების კუდებიდან ოქროს, ვერცხლის და სპილენძის ამოღება ბაქტერიულ-ქიმიური მეთოდის გამოყენებით

ნ.ლომიძე, ზ.არაბიძე, ლ.ქართველიშვილი, თ.გურული, ე.უკლება, ი.კვატაშიძე
სსიპ თსუ კავკასიის ა. თვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი, მინდელი 11, თბილისი, საქართველო, tamunaguruli@rambler.ru

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია ოქროს შემცველი სულფიდური მადნების და გამდიდრების ნარჩენების გადამამუშავებასთან დაკავშირებული საკითხები. წვრილდისპერსული სახით ოქროს ჩართულობა სულფიდური მინერალებში (პირიტული, ქალკოპირიტული) განაპირობებს ასეთი ტიპის ნედლეულის გადამამუშავების სირთულეს. ციანირების წინ საჭიროა მინერალის დესტრუქცია. დამუშავებელი გამოწვის ან წნევის ქვეშ გამოტუტვის ნაცვლად შემოთავაზებულია ბაქტერიული გამოტუტვა, როგორც იაფი და ეკოლოგიურად სუფთა მეთოდი. გამოტუტვა ჩატარებულია, როგორც გროვითი, ისე ავზში მორევის მეთოდით. გამოყენებულია აციდოფილური თიობაქტერიები Th. Ferrooxidans და Th. Tiooxidans.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И МЕДИ
 БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
 ИЗ ТРУДНООБОГАТИТЕЛЬНЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУДНЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ**

Н.Н.Ломидзе, З.Д.Арабидзе, Л.Г.Картвелишвили, Т.С.Гурули, Э.Н.Уклеба, И.Р.Кваташидзе
ЮЛПП ТГУ Кавказский институт минерального сырья А.А. Твалчрелидзе, Миндели 11, Тбилиси, Грузия, tamunaguruli@rambler.ru

РЕЗЮМЕ

В статье рассматриваются обогащения золотоносных сульфидных руд и проблемы утилизации. Мелкодисперсном виде зацепленная золота в сульфидных минералов (пирит, халкопирит) осложняет переработку такого типа сырья. Перед цианированием необходимо деструкция минерала. Вместо окислительному обжигу или выщелачиванием под давлением предлагается бактериальное выщелачивание, как дешевый и экологически чистый способ. Выщелачивание проводился как кучным так и в баках методом перемешивания. Использовали ацидофильные бактерии Th. Ferrooxidans и Th. Tiooxidans.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF GOLD EXTRACTION FROM MADNEULI'S GOLD-BEARING QUARTZITE DEPOSITS

L.Chochia, L.Kartvelishvili, E.Ukleba

Caucasian Alexander Tvalchrelidze Institute of Mineral Resources, Mindeli 11, Tbilisi, Georgia
ekau@mail.ru

Was studied of gold extraction from the gold-bearing quartzite by a classical method – cyanation. From quartzite gold extraction is very high. Non-waste technology gives us the possibility to protect nature from adverse impacts and at the same time makes the technology economically profitable.

This work is the first attempt in the Caucasian Institute of mineral resources to the development the technology of gold extraction from gold-bearing Madneuli's deposit (The materials are published for the first time).

Bolnisi ore district known since ancient times, there were finished iron, copper, to what testifies remains of ancient ruins and accumulations of slag [1], in the same area were searching for gold from 1875 [2].

Academician IvaneJavakhishvili says: "therefore the Georgian tribes manufactured metal products not only for their own consumption, but exported them in such distant places, what was the city of Tyre."

Searches continued in the thirtieth and fiftieth years. In 1966 prospects of gold-bearing of the area were noted [3].

Since 1974, was evaluated industrial scale of gold mineralization and their use in industry [4]. Enhance of gold-bearing in secondary quartzite Madneuli, David Garedzi, KvemoBolnisi, Tsitelsofeli deposits was established; [5].

Particular practical interest causes gold-bearing secondary quartzites of the Bolnisi ore area.

Thus, Bolnisi ore district should have been considered the most promising for the development not only for copper, but also for self-contained gold industry, which was confirmed in the following years.

Secondary quartzites primarily attract attention with an intensive brecciation cemented by late quartz. They are gold-bearing. Gold practically contains in all varieties of secondary quartzites. Gold in these rocks, as shown by the study ceiling concentrates and concentrates from the concentration table, samples of the secondary quartzites with the average content of gold 1,3 g/t which are selected from an adit in the range of 30-40 m is characterized by the yellow color and a uneven surface. It is presented in the form of oblong curved grain up to 0,3 mm in size (fig.1).



Fig.1. Grain of gold from concentrate secondary quartzites

Together with the gold in the concentrate indicated the presence of ore minerals, the making ~50-60%. The predominant amount of pyrite is present in the form of fragments or rare well-faceted crystals

large extent in the oxidized and substituted limonite. The second mineral on occurrence is iron hydroxides. With Infrequent selections of chalcopyrite, on which sometimes develops covellite.

Material composition of the ore and its technological Properties determined through a series of tests: atomic absorption, complete chemical analysis, spectral, thermal.

Tests are presented by quartzites, besides, in the sample №2 contains group of iron oxides minerals.

The chemical compositions of samples are presented in the table 1.

Table 1. Chemical content of ore

Name and № of samples	The content of components, %													
	H ₂ O	L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Quartzite Sample № 1	-	0.16	95.6	0.8	1.32	-	-	-	0.04	0.37	1.02	-	0.1	0.10
Quartzite Sample № 2	0.5	3.76	7.10	0.8	22.6	0.17	0.18	0.03	0.09	0.12	0.45	-	0.1	0.22

The first stage of the development of technology to extract gold from secondary quartzite Madnuli deposits is dedicated to check leaching gold by existing classical technologies - by direct cyanidation.

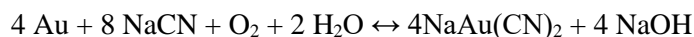
Modern hydrometallurgy, in some cases, radically altered the introduction of sorption technology. The gold sorption directly from the ore pulp with the help of ionites will eliminate number of operation from technological scheme of ore processing (filtration, defecation of solutions, gold deposition by zinc dust and processing of slimes).

A sorption leaching was carried out for comparing with the usual one.

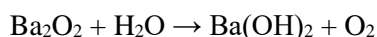
In the first question in sufficient detail the dissolution of gold and silver in aqueous alkaline cyanide were covered in the 1843 by russian scientist P.R. Bagrationi, similar work has been conducting by D. Elsner in 1846 and by Michael Faraday in 1856 [7].

These works was demonstrated the ability to hydrometallurgical extraction of gold by weak solutions of alkali cyanide.

Gold dissolves according to the following reaction:



From reaction is visible that oxygen is necessary for dissolution of gold. Under laboratory conditions as the source of oxygen are used peroxides – barium, sodium, hydrogen.



To the decrease decomposition of cyanide salts, in the solutions is added lime, creating the so-called protective alkali.

theycyanidation of gold ore in industry conditions is carried out by percolation and mixing method (agitation). Cyanidation method is much perfect by mixing the pulp.

At intensive mixing of a pulp contact of gold with solution is provided better, due to more rapid upgrade solutions, washing the gold particles, as well as more complete pulp aeration, than is the case with infiltration. Therefore, cyanidation by method of mixing pulp at the same grinding material proceeds quicker and gives a higher gold extraction. Proceeding from below, found expedient to carry out cyanidation of secondary quartzites of the Madneuli field by method of mixing of a pulp [6].

Laboratory researches were conducted in the mixer for the closed bottles – in agitators of fig. 2.

Two samples of gold-bearing secondary quartzites of the Madneuli field for the purpose of development of gold extraction technology are subjected to research.

Content of gold in samples: sample №1 – 1.3 g/t.; sample №2 – 6.8 g/t.

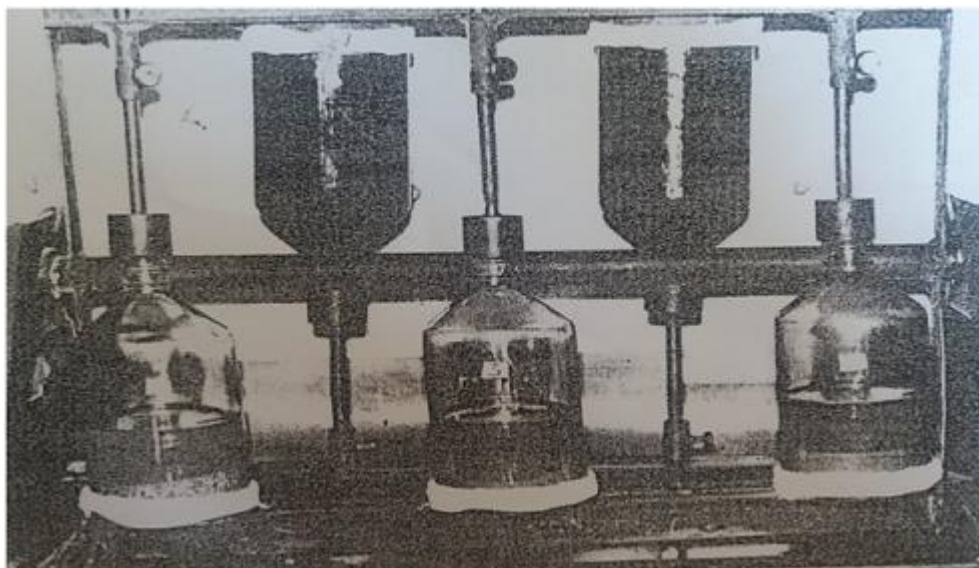


Fig. 2. Laboratory researches were conducted in the mixer for the closed bottles – in agitators

For carrying out research crushing to 2 mm quartz ore scattered by class: 1) – 2.0 + 0.5 mm; 2) – 0.5 + 0.1 mm; 3) – 0.1 + 0 mm. Distribution gold on classes of fineness ore is given in Table 2:

Table 2. Distribution gold on classes

Sieve characteristics of sample, mm	Content Au, g/t	
	Sample № 1	Sample № 2
- 2.0 + 0.5	0.5	6.2
- 0.5+ 0.1	1.0	6.4
- 0.1 + 0	2.4	7.8
Average	1.3	6.8

The definitions of the gold content in these samples were carried out by atomic absorption analysis. The following parameters were studied to establish the optimal mode cyanidation of quartzite ores:

1) Determination of the influence of the concentration of cyanide on extraction degree of gold from ores. (C_{con} - 0.05 - 0.1 - 0.5 %).

2) Determination of the optimal duration cyanide (6;12;24 h.).

The ratio S: L = 1: 2 (permanently), the pulp temperature room (20-25 C°).

Thus, a series of experiments to determine the effect of the concentration of cyanide gold recovery from ore quartzite was conducted under the following conditions cyanidation:

Shot gold-bearing quartzite - 200 g.

Cyanide concentration - C_{con} - 0.05 - 0.1 - 0.5 %.

Cyanidation time - 24 hours.

The ratio S: L = 1: 2

BaO₂ - 0.5 g per 200 g sample.

Concentration CaO- 0.02% for samples №1 and №2.

Summarizing the results, we choose the best modes cyanidation:

Sample 1 – content of Au – 1.3 g/l.

Sieve characteristic – 0.5 + 0.1 mm.

Concentration of cyanide – 0.1 %

Ratio S:L= 1:2

Cyanadation time -12 h.

The maximum gold recovery – 96 %, when the content in a tail 0.1 g/l.

Sample 2 – content of Au – 6.8 g/l.

Sieve characteristic – 0.5 + 0.1 mm.

Concentration of cyanide – 0.05 %

Ratio S:L = 1:2

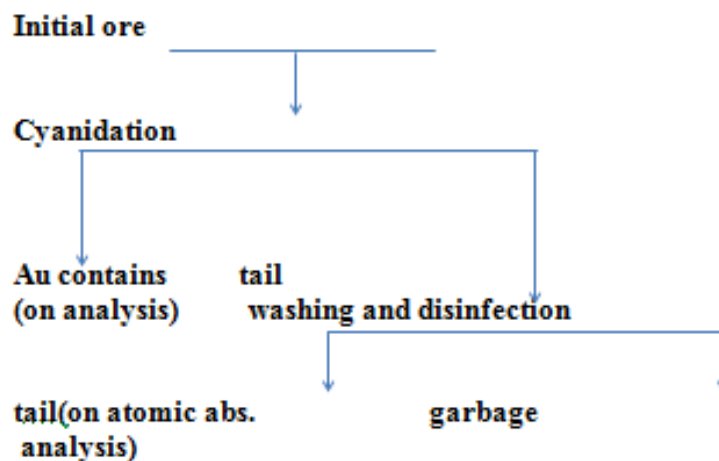
Cyanadation time -24 h.

The maximum gold recovery – 97 %, when the content in a tail 0.12 g/l.

Table 3. Effect of cyanide concentration on gold recovery from samples 1 and 2

№ №	Sieve characteristic in initial ore, mm	Sample 1				Sample 2			
		content Au in initial ore, g/l	concentration of KCN, %	content Au in tail, g/l	extraction of Au, %	content Au in initial ore, g/l	concentration of KCN, %	content Au in tail, g/t	extraction of Au, %
1	-2.0+0.5	0.5	0.05	0.35	30.0	6.2	0.05	0.4	93.9
2	-2.0+0.5	0.5	0.1	vest.	80.0	6.2	0.1	4.3	30.7
3	-2.0+0.5	0.5	0.5	vest.	80.0	6.2	0.5	2.3	63.0
4	-0.5+0.1	1.0	0.05	0.36	64.0	6.4	0.05	0.12	97.7
5	-0.5+0.1	1.0	0.1	0.12	88.0	6.4	0.1	1.6	75.0
6	-0.5+0.1	1.0	0.5	vest.	80.0	6.4	0.5	1.72	73.5
7	-0.1+0	2.4	0.05	0.4	83.4	7.8	0.05	1.4	80.1
8	-0.1+0	2.4	0.1	vest.	95.9	7.8	0.1	1.2	84.6
9	-0.1+0	2.4	0.5	vest.	95.9	7.8	0.5	1.3	84.0

Compiled processing scheme of Madneuli secondary quartzite deposit (Fig. 3).

**Fig. 3.** Processing of secondary quartzite deposits Madneuli

Taking into account the results obtained, to develop the technology of extraction of gold from Madneulsecondary quartzite deposits recommended direct cyanidation of quartzite.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Nazarov U.I., Bachnadze N.D., Rodonaia D.E. "To the question of the use of iron ore deposits for the needs Chatahskogo ZMZ". Council for the Study productive forces in Science. Georgia. SSR, the manuscript 1946.
2. Mineral Resources of Georgia. SSR. "Equipment and labor", 1933.
3. Gogishvili B. G., Rotman M. P., Abashidze K. L., Laskorin B.N. "On the question of the genesis of secondary quartzite ore Alaverdi-Bolnisi region". "Nedra", 1966.
4. Geleishvili B.I., Salia D. G., Kviciani A.A., Japharidze G.A. "Predictive assessment and determination of the main directions of exploration work for gold in Bolnisi, Ardzhevanskom and Mestia districts", Report, 1978.
5. Chokhonelidze M. I., Gariban A. A., Popov S. L., Eibertman U. I., Geological report on the results of prospecting in the Bolnisi ore district for 1972-1975, Tbilisi, 1976.
6. Zelenov V. N. Method of research of gold and silver ores. "Nedra", Moskow. 1978.

მადნეულის საბადოს ოქროსშემცველი კვარციტებიდან ოქროს ამოწვლილის ტექნოლოგიის შემუშავება

ლ. ჩოჩია, ლ. ქართველიშვილი, ე.უკლება
სსიპ თსუ კავკასიისა. თვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი, მინდელი 11,
თბილისი, საქართველო, ekau@mail.ru

რეზიუმე

შესწავლილა მადნეულის ოქროსშემცველი კვარციტებიდან (სინჯი 1; სინჯი 2) ოქროს ამოწვლილის შესაძლებლობა კლასიკური მეთოდით - ციანირებით. კვარციტებიდან ოქროს ამოწვლილვა არის ძალიან მაღალი 96-97 %. უნარჩენო ტექნოლოგიასა შუალეობას გვაძლევს დავიცვათ გარემო უარყოფითი ზემოქმედებასაგანდა, ამავე დროს, ტექნოლოგია ეკონომიურად მომგებიანია. მიღებული შედეგები შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას ნახევრადსაწარმო ცდების ჩასატარებლად.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦИТОВ МАДНЕУЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Л.Ш.Чочия, Л.Г.Картвелишвили, Э. Н.Уклеба
ЮЛПП ТГУ Кавказский институт минерального сырья А.А. Твалчрелидзе, Миндели 11,
Тбилиси, Грузия, ekau@mail.ru

РЕЗЮМЕ

Был изучен золота извлечения из золотосодержащего кварцита классическим методом - цианирования. Из кварцита добычи золота очень высока. безотходная технология дает нам возможность защитить природу от негативного воздействия и в то же время делает технологию экономически выгодным.

THE CLEANING SEWAGE OF MADNEULI BY SORPTION METHOD

L.Chochia, L. Qartvelishvili, J.Kakulia, S.Jalaghania

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Chavchavadze Avenue 3, 0179 Tbilisi, Georgia
Caucasian Alexander Tvalchrelidze Institute of Mineral Resources, Mindeli 11, Tbilisi, Georgia
Sofo.jalaghania@gmail.com*

The study the possibility of cleaning the sewage of Madneuli mining and processing enterprise on sorbents with nonferrous metals' ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{common}}$, Pb^{2+}) - natural diatomite, clinoptilolite, Askan-clay, coals (Georgia) and their modified forms was carried out. The chemical composition of wastewater was studied too. The sorption properties of natural and modified sorbents with a different mineral composition, and the factors, influencing on the sorption of Cu^{2+} (S:F, pH, mixing time, concentration of Cu^{2+}) were researched. It was estimated that the modification of natural diatomite's and zeolites with calcium oxide significantly extend their cleaning degree of solutions from these ions. A higher adsorption capacity with respect to the ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{common}}$, Pb^{2+}) are characterized for the modified forms of zeolite and diatomite. The purification degree of above-mentioned ions reaches 95-99%. The optimal condition of wastewater treatment of Madneuli mining and processing plant is to use adsorbents – modified diatomite and clinoptilolite. The sorbent is in contact with the sewage due to intensive blending. The study allowed establishing the optimal conditions for sorption and offers more effective sorbent for the extraction of copper ions from waste water Madneuli mining and processing plant.

The development of scientific and technological revolution has led to creation a powerful industrial and agricultural potential in our country. However, at the same time, sharply degraded our environment.

Pollution of air, water and soil, with solid, liquid and gaseous waste reaches dangerous concentrations, provokes depletion of non-renewable natural resources. Firstly, minerals and water. Further degradation of ecosphere state, can lead to far-reaching negative consequences for humanity. Emissions in the biosphere have an adverse impact on the landscape, flora and fauna and of course human. Therefore, the protection of nature has become one of the major global problem. Protection of nature in the industry take serious measures to improve the production and waste management, to create processes on the basis of low-waste and without waste technologies. This is fully applies Bolnisi ore district.

The ore from district of Bolnisi is known from antique time for its mineral resources. It's a center of ancient metallurgy in Caucasus.

One of the non-ferrous metallurgy, where the complex processing of raw material can be carried out with the use of non-waste technology is Madneuli mountain processing plant.

The dumping of household sewage is carried out on a relief of land, under the ore of dumps into the river Kazretula. The river Kazretula were covered by rock formation in process of opened rocks and It was contaminated with water soluble compounds. River Kazretula with waste water flows into the river Mashavera and then pollutes the environment.

It is shown, chemical analyses of dump sewage water and river Kazretula in table 1, that ion composition of non-ferrous metals in the waste water is hundred times higher than the MPC for fishery water and with that also lost of valuable metals.

In many methods of cleaning, we have stopped on the sorption purification process.

Researched natural and modified sorbents of different mineral composition (diatomite from Kساتibi, zeolite from Dzegvi, bentonite from Tsikhis Ubani, dark coal, carbonaceous shale, carbonaceous shale from Akhaltsikhe), as well as the factor influencing the sorption of Cu^{2+} .

Tests were provided to natural and modified sorbents. Experiments were carried out on model solutions and real waste waters.

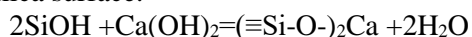
It is known that the use natural form of mineral sorbents aren't always effectively [1]. During the modification of natural sorbents, not only changing the composition of ion-exchange complex, but also occurs more profound changes, changes the microstructure of minerals, sometimes happens to formation of new crystal phases.

Modifying methods are divided into acidic and alkaline. There is a method of alkaline activation by liming for natural sorbents.

Table 1. Contain mg/l

sampling place	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Au ³⁺	Ag ⁺	Te	Bi ³⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	pH
Water out-flow of a pit	356.0	258.0	146.0	<0.1	218.0	260.0	<0.1	<0.1	<0.05	<0.1	<0.5	0.6	2.0	4.0
Kazretula under II hole	302.0	430.0	343.0	<0.1	255.0	700.0	<0.1	<0.1	<0.05	<0.1	<0.5	1.0	4.0	3.0
Kazretula before industrialsite	100.0	100.0	0.8	<0.1	260.0	200.0	<0.1	<0.1	<0.05	<0.1	<0.5	0.6	1.2	5.0
Kazretula at falling into a Mashavera	<0.2	2.0	<0.3	<0.1	182.0	60.0	<0.1	<0.1	<0.05	<0.1	<0.5	<0.3	0.2	5.0
MPC	0.01	0.1	0.5	0.1	-	50.0	0.01	-	-	-	-	-	0.005	-

Absorption of Ca(OH)₂ with siliceous sorbents considering as a reaction to Ca(OH)₂ with OH groups in silica surface.



Due to the small solubility of Ca(OH)₂ in water, liming process ends only after repeated treatment anatural sorbent with fresh solutionsof Ca(OH)₂.

In CIMR have proposed [1.2] an effective and easy way to liming sorbents with CaO.

Clay acids modification aims to improve their adsorption and catalyst properties. This is achieved by increasing of clays surface area and substitution of alkaline and alkaline earth cations in ion exchange complex with hydrogen and aluminum ions.

To conduct research on the possibility of waste water treatment from non-ferrous metal ions, selected natural sorbents have been subjected to modification of liming and acid treatment.

Electro microscopically pictures were taken on the microscope TESLA-BS-242. We can say that diatomite heavily damaged and lost structure (Fig 1, Fig 2).

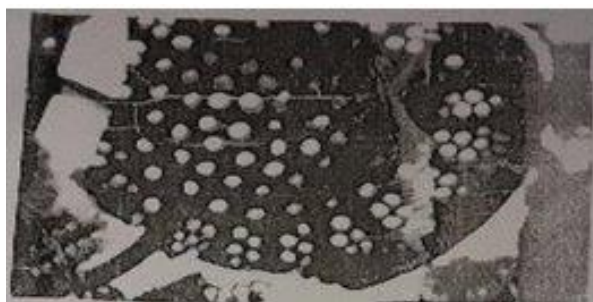


Fig. 1.



Fig. 2.

It has been provided comparative study adsorption properties of natural and modified sorbents. The experiments were provided on stirring suspension with mechanical titanium stirrer, stirring speed 100-120 r/min. Ions of metal were sorbet on given ratio l/s.

Model solutionprepared from sulfates of Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ and nitrate of Pb²⁺.

After separation l/s phase, filtrates were analyzed on AAS for the content of metal ions. To establish optimal condition for solution sorbents purification from mentioned metals has been studiedthe influence of pH, ratio l/s, duration of sorbents acid treatment.

Influencingweight ration of sorbents to the solution in order to establish adsorbent's minimum flow rate were studied on model solution of copper sulfate.

As shown in experimental results, increase of suspensions density for all sorbents increases the cleaning solutions from Cu²⁺ ions. Changes in ration l/s is especially clearly expressed in cleaning solutions with natural sorbents. Reduction of l/s to ten times, increases the degree of purification in 3-4 times.

Due to the fact that the l/s=50, achieved the highest level of cleaning solutions (95-96%, despite the high consumption of adsorbent 200kg/1m³). Optimal ration of sorbent to solution was taken l/S = 50.

It is shown the purification results of multicomponent model solutions with different sorbents in table 2.

Table 2. The results of purification of model solutions of natural and modified sorbents.
R=5min, l/s=1:50

Composition of initial solution					Adsorbent mg/l	Residual concentration ,				Extent of adsorption			
Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe _{com}	Pb ²⁺	pH		Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe _{com}	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe _{com}	Pb ²⁺
400.0	420.0	370.0	3.5	3.0	Natural diatomite	120.0	130.0	7.0	<0.05	70.0	69.5	98.5	98.5
					Modified diatomite (CaO)	<2.0	< 4.0	< 4.0	<0.05	99.5	99.5	99.0	98.5
					Natural clinoptilolite	160.0	190.0	27.0	<0.05	60.0	54.6	92.7	98.5
					Modified clinoptilolite (CaO)	2.0	160.0	< 4.0	<0.05	99.5	62.0	99.0	98.5
					Natural askan clay	160.0	190.0	67.0	<0.05	62.5	54.6	81.9	98.5

Thus, the optimal conditions for cleaning solutions from Cu²⁺, Zn²⁺, Fe_{com}, Pb²⁺, appears in l/S=50, pH=3 on modified CaO diatomite. The degree of purification of multicomponent model solution from non-ferrous metal ions is 98.5-99.5%.

Dump waste water purification experiments were provided on four samples, which were taken from different places. Purification of dump waste water from non-ferrous metals carried out on using natural samples of diatomite, clinoptilolite and its modified CaO forms and also on natural Askan clay.

Experimental results shows, that the best adsorption capacity has modified CaO diatomite. Studies show that extraction of non-ferrous metals in all four samples reaches 95-99%, except river Kazretula, at the confluence of the river Mashavera. In this case, extraction of Cu²⁺, Fe_{com} decreases to 75-83% respectively.

Similar high rates observed in sewage water cleaning with modified clinoptilolite. Removing of all non-ferrous metal ions except Zn²⁺, are high (98-99%).

Natural sorbents, diatomite and clinoptilolite shows high adsorption capacity with respect to the ions of Fe_{com}, Pb²⁺, (91-99%, 83-99%), Askan clay – Fe_{com} (83-98%).

In the future, maybe will be available to use of a cleared dump wastewater in the technological cycle concentrator of fabric. In this case this will be achieved saving of drinking water and protection of the river Kazretula from pollution.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. О.М. Мдивнишвили - Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси. 1983г.
2. Л. Ш. Чочия, О.М. Мдивнишвили - К вопросу сорбционной очистки карьерных сточных вод Маднеульского ГОК-а. Матерялы всесоюзного совещания - Адсорбенты и адсорбционные процессы в решении проблемы охраны природы. Кишинев "Штинца" 1980г.
3. Н.С. Торочешников, А.И. Родионов, Н.В. Кельцев, В.Н. Клушин - Техника защиты окружающей среды. Москва. "Химия" 1981г.
4. Chemistry of wastewater technology - A. J. Rubin.

მადნეულის ჩამდინრე წყლების გაწმენდა სორბციული მეთოდით

ლ. ჩოჩია, ლ. ქართველიშვილი, ჯ. კაკულია, ს. ჯალაღანია
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ჭავჭავაძის გამზირი 3,
თბილისი, 0179, საქართველო.
თსუ. კავკასიისა. თვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი, მინდელის 11, 0186,
თბილისი, საქართველო.
Sofa.jalaghania@gmail.com

რეზიუმე

კვლევითი სამუშაოები ჩატარებულია მადნეულის სამთო-გამამდიდრებელი კომბინატის ჩამდინარე წყლების ფერადი ლითონების იონებისაგან გაწმენდის მიზნით, ბუნებრივი სორბენტების გამოყენებით (დიატომიტი, ცეოლითი, ასკანთიხა, ნახშირი და მათი მოდიფიცირებული ფორმები). Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{საერ.}}$ და Pb^{2+} -ის მიმართ ყველაზე ძლიერი ადსორბციული უნარით ხასიათდება დიატომიტისა და ცეოლითის მოდიფიცირებული ფორმებზე. გაწმენდის ხარისხი აღწევს ≈ 95 - 99% . ცდები ჩატარებულია მოდელურ და ბუნებრივ ხსნარებზე.

ОЧИСТКА МАДНЕУЛЬСКИХ СТОЧНЫХ ВОД СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Л.Чочия, Л.Картвелишвили, Дж.Какулия, С.Джалагания
Тбилисский государственный университет имени Иванэ Джавахишвили, проспект Чавчавадзе 3,
0179, Тбилиси, Грузия.
ТГУ. Кавказский институт минерального сырья имени А. Твалчрелидзе, ул. Миндели 11, 0186,
Тбилиси, Грузия.
Sofa.jalaghania@gmail.com

РЕЗЮМЕ

Проведена работа по исследованию возможности очистки сточных вод Маднеульского горно-обогатительного комбината от ионов цветных металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ.}}$, Pb^{2+}) природными сорбентами- диатомитом, клиноптилолитом, аскаглиной, углями (Грузии) и их модифицированными формами, изучен химический состав сточных вод. Исследованы сорбционные свойства природных и модифицированных сорбентов различного минерального состава также факторы, влияющие на сорбцию Cu^{2+} (т/ж, рН, время перемешивания, концентрация Cu^{2+}). Установлено, что модифицирование природных диатомита и цеолита оксидом кальция значительно увеличивает степень очистки растворов от указанных ионов. Наиболее высокой адсорбционной способностью относительно ионов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}_{\text{общ.}}$, Pb^{2+}) характеризуется модифицированные формы диатомита и цеолита. Степень очистки от указанных выше ионов достигает 95-99%. Оптимальными условиями очистки сточных вод Маднеульского горно-обогатительного комбината являются: сорбент – модифицированный, диатомит и клиноптилолит. Сорбент контактирует со сточными водами при интенсивном перемешивании. Проведенное исследование позволило установить оптимальные условия сорбции и наиболее эффективные сорбенты для извлечения ионов меди из сточных вод Маднеульского горно-обогатительного комбината.

THE USE OF POLYCARBONATE FOR DRYING AGRICULTURAL PRODUCTS

K.T.Archvadze, T.I.Megrelidze, I.R.Chachava

¹²³Georgian Technical University, Food Industry Department. 77 Kostava, 0175, Tbilisi, Georgia
kiti987a@gmail.com

In agriculture, the widely used chemical materials are: a variety of glass, including polycarbonates, for drying agricultural products: fruit, vegetables, mushrooms, herbs, etc. By using these materials, the dried products are of better quality - the composition of biologically active substances and the organoleptic properties are better than the same product dried with natural drying in the open air.

Many of the properties possessed by polycarbonate, have been used in the agricultural and agrarian complex: high mechanical strength, frost and heat resistance (Polycarbonate can withstand extremes of temperature range from -50-60 C to + 100-120 C), strong wind, high degree of fire resistance and chemical resistance.

Fig. 1. Polycarbonate



For the efficiency of the drying process of agricultural products is recommended to dry in solar dryer with a polycarbonate coating

Advantage of solar dryer with a polycarbonate coating is that after such processing products do not differ greatly on organoleptic and physicochemical parameters.. Digestibility and absorption

remains at the necessary level. Content of polyunsaturated fatty acids and amino acids, vitamins and minerals remains at a fairly high level. taste and aroma are preserved as well. The main advantage of solar dryer with a polycarbonate coating is that they are drying in an accelerated mode. advantages of this mode are:

- high you qualitative characteristics of products, their biological value (particularly preservation of color, size, shape, taste, aroma, vitamin and enzyme content, etc.);
- hygroscopic dehydrated products, which ensures fast and most complete recoverability;
- an opportunity of long storage of various products and ready-made dishes also freeze dried meals in special packaging in all climatic zones;
- eliminating the need for cold storage, as dry food can be stored for a long time at positive temperatures;
- significantly reduces the mass of the products after drying (1/5 - 1/10 of the initial weight) ;, consequently, reduced costs of handling and transportation;
- simplified system of realization and lengthen deadlines.

The proposed plants can dry different agricultural products as under direct sunlight, and without them. To this end, several options are available in the design. In solar dryer the air temperature is higher than in normal environment (in the sun) from about 10 to 35 degrees Celsius.

The drying process in the solar dryer machines ensures the sterility of products. While drying of agricultural products in solar dryer, materials can be left in the machine for a time from several hours to several days, depending on the product to be dried without tracking of:

- The process of drying (no need to turn over the product);
- The purity of raw materials to be dried. solar dryer is closed in the process of drying, the product is not exposed to contamination by dust and rainfall, by dew and it is not damaged by birds or insects;
- Weather conditions. In the rain and windy weather, the open air-dried product is removed to indoors, while solar dryer proceeds of drying products.



Fig. 2. Heliodrying apparatus



Fig. 3. The Convective heliodrying apparatus

Conclusions. For the efficiency of the drying process of agricultural products is recommended to dry products in solar dryer with a polycarbonate coating. Studies have shown that the use of these systems are reducing the drying time, improves the preservation of flavor, nutrients and palatability, ensures the sterility of the product and facilitates storage of the dried product (it does not spoils and lasts longer than usual). Note that during storage the products that have been dried in solar dryer are more resistant to the mold and lasts longer than products that are dried naturally in the open air.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. O.V. Chagin, N. R Kokin, V. V Pastine. Equipment for drying foodstuffs. Publisher: Ivan. chemical. - Primary process. Univ.: Ivanovo, 2007 -138pp.
2. Zuev V. V, Uspenskaia M. V, Olehnovich A. O. Physics and chemistry of polymers. Proc. (in Russian). – SPb .: ITMO, 2010. - 45 pp.
3. S. A. Kibovsky, A. S.Masinov, E. V. Nikolaev, A. S. Slepokurov etc.. Solar energy in the Crimea. Kiev: "Simferopol", 2008, - 201 pp.
4. S.T. Antipov, I. T. Createov, A.N. Ostrikov etc.. Machinery and equipment for food production. M.: « Higher school », 2007, -1379 pp.

პოლიკარბონატის გამოყენება სასოფლო-სამეურნეო პროდუქციის შრობისთვის

ქ.არჩვაძე, თ.მეგრელიძე, ი.ჩაჩავა

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
რეზიუმე

სასოფლო-სამეურნეო პროდუქციის ეფექტური შრობისთვის რეკომენდირებულია შრომა მზის საშრობში, რომელიც დაფარულია პოლიკარბონატით. კვლევებმა აჩვენა რომ ამ სისტემის გამოყენება ამცირებს შრობის დროს, აუმჯობესებს არმოატის შენახვას, გემოს, კვებით ღირებულებებს, აგრეთვე უზრუნველყოფს სტერილურობას და პროდუქციის ხანგრძლივ შენახვას (იგი არ ფუჭდება და სძლებს საშუალოზე უფრო დიდხანს). ასევე აღსანიშნავია, რომ პროდუქცია რომელიც გამოშრობილია მზის საშრობში უფრო მდგრადია ფორისადმი და სძლებს უფრო დიდხანს ვიდრე ბუნებრივად მზეზე გამშრალი პროდუქტი.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИКАРБОНАТА ДЛЯ СУШКИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

К.Т.Арчвадзе, Т.И.Мегрелидзе, И.Р.Чачава

Грузинский технический университет

РЕЗЮМЕ

Для эффективности процесса сушки сельскохозяйственной продукции рекомендуется сушить продукты в солнечной сушилке с поликарбонатным покрытием. Исследования показали, что применение этих устройств сокращают время сушки, сохраняют ароматические и вкусовые свойства продукции, обеспечивают стерильность во время сушки и облегчают хранение высушенного продукта (он не портится, более устойчив к плесени, чем продукты, высушенные естественным путем на открытом воздухе и хранится дольше обычного).

THE STUDY OF MINERAL COMPOSITION OF SULPHIDE SILT PELOIDS SPREAD IN ADJARA REGION BY USING X-RAY PHASE METHOD OF ANALYSIS

T.Masiukovich*, A.Bakuridze**, T.Murtazashvili*

Tbilisi State Medical University:

**Department of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry*

***Department of Pharmaceutical Technology*

33 Vaja-Pshavela avenue, 0177, Tbilisi, Georgia.tatia.masiukovich@yahoo.com

The use of the natural healing factors for the treatment and prevention of various diseases presents the one of the current tasks for the modern medicine. The healing muds, so called peloids, have a special role in balneology and resort therapy due to their therapeutic action [1]. They belong to useful mineral resources and contain therapeutically active substances. The aim of our research was to study the mineral composition of sulphide silt peloids of Adjara region. By using the X-ray phase method of analysis in the study objects there have been established the contents of important minerals.

Introduction

Peloids are used for treatment and preventive purposes since the ancient times. As for the history of the treatment with peloid (mud) in Georgia, it is directly associated with Akhtala healing mud, the first information of which can be found in 18th century, in the geographical description of Vakhushti Batonishvili.

Adjara is one of the regions of Georgia, rich in peloids resources, which can be found on the seacoasts, as well as in the mountains [2,3]. All these resources were known to the local population since the ancient times and were used for treatment of various diseases.

Despite the fact, that the population of Adjara and the tourists will fully consume peloids, in the literature there is found no data regarding their chemical composition, distribution area and the use in medical practice. The study of the mineral resources of Adjara region will promote the development the resort and tourist activities of the region.

Objectives

The aim of our research was to study the qualitative composition of minerals in sulphide silt peloids of Adjara region by using X-ray phase method of analysis.

Materials and methods

The objects were the samples taken on the various areas of Adjara region, the sulphide silt peloids of Chakhati, Kvirike, Niphy's lake, Green lake, Gasaliani and Shratiani.

The applied research method was X-ray phase analysis by using X-ray diffractometer DRON-3 M[4]. The copper Cu K α radiation was used as a source of X-rays. Identification of X-ray spectra was based on materials from the USA, Canada, Russia, and the catalogues developed by the American Society of Testing Materials (ASTM).

The X-ray diffraction analysis studies the physical composition of the substances by using X-rays. X-rays are not able to refract, they have the ability to penetrate inside any substances solid body and undergo only "diffuse" dispersion, at that time atoms come into the flapping motion (excited). In such cases, the interferential rays are reflected from the plane, parallel to the crystal, which is recorded on the diffractometer.

The method allows to determine the crystallographic parameters of the identical periods of the substance's crystal lattice, in such a way allowing to determine qualitatively its phasic content.

Results

X-ray diffraction analysis showed that all the samples contain X-ray amorphous phases. In the Gasaliani sample there have been detected the minerals such as: Ca-Na feldspar [5] (the main characteristic peaks $d = 4.03\text{\AA}$, 3.20\AA), Ca-montmorillonite (the main characteristic peaks $d = 15.0\text{\AA}$, 4.49\AA), hematite Fe_2O_3 (the main characteristic peaks $d = 2.695\text{\AA}$, 2.520\AA), quartz SiO_2 (the main characteristic peak $d = 3.34\text{\AA}$) is in trace amounts (Fig. 1).

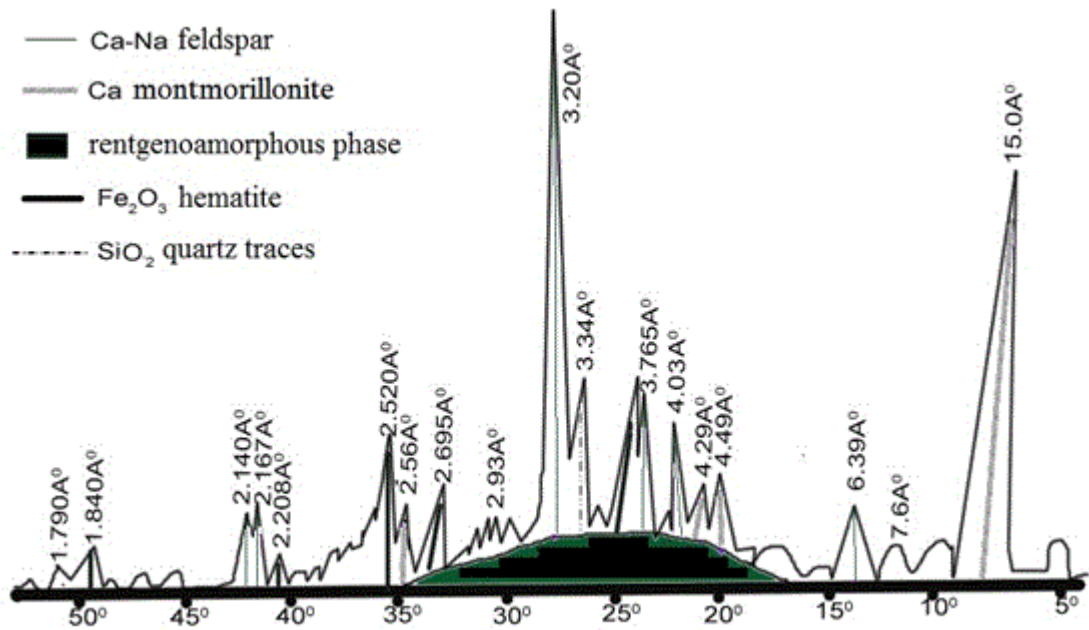


Fig. 1. Diffractogram of the Gasaliani sample

In the Chakhati sample there have been revealed the following minerals: Ca-montmorillonite (the main characteristic peaks d - 4.49Å, 2.55Å), quartz SiO_2 (the main characteristic peaks d - 4.255Å, 3.34Å), Ca-Na feldspar (the main characteristic peaks d - 4.02Å, 3.19Å) and chlorite (the main characteristic peaks d - 14.14Å, 7.08Å, 4.73Å, 3.54Å) (Fig. 2).

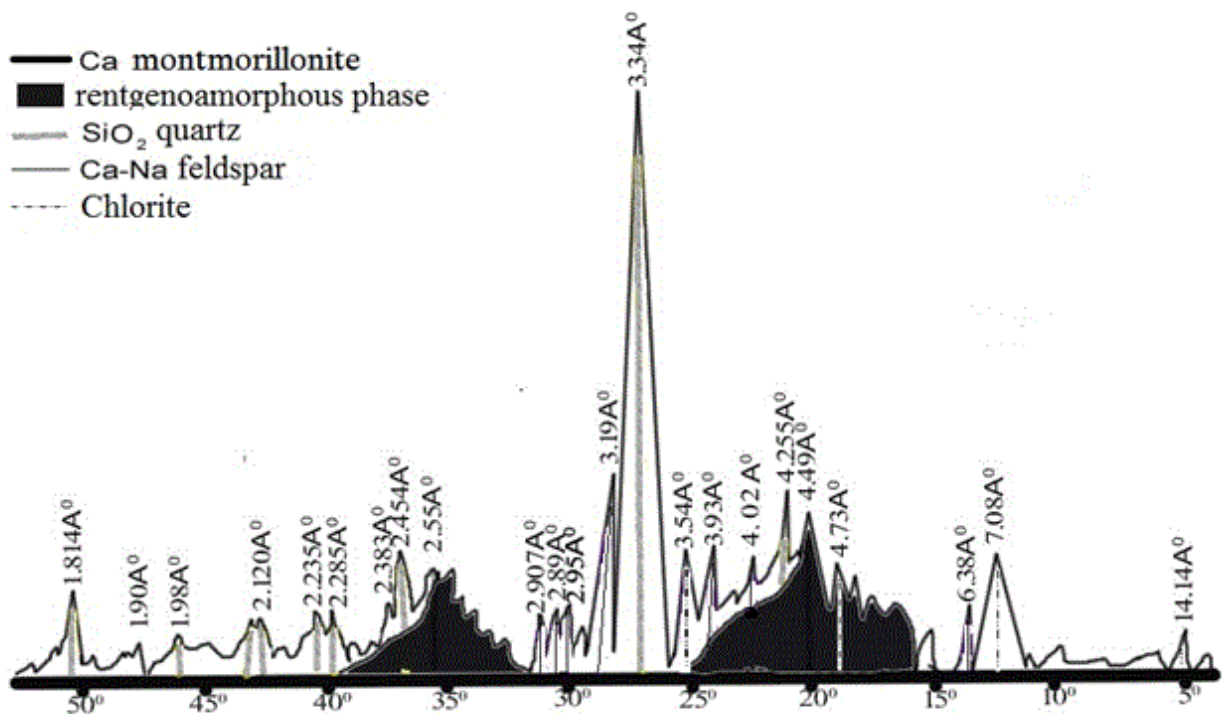


Fig. 2. Diffractogram of the Chakhati sample

In the Kvirike sample there have been detected the minerals: Ca-montmorillonite (the main characteristic peaks d - 15.0Å, 4.50Å, 2.56Å), quartz SiO_2 (the main characteristic peaks d - 4.25Å, 3.34Å), K feldspar (the main characteristic peaks d - 4.23Å, 3.21Å, 2.16Å), Ca-Na feldspar (the main characteristic peaks d - 4.02Å, 3.19Å), Magnetite Fe_3O_4 (the main characteristic peaks d - 2.95Å, 2.52Å, 2.09Å) (Fig. 3).

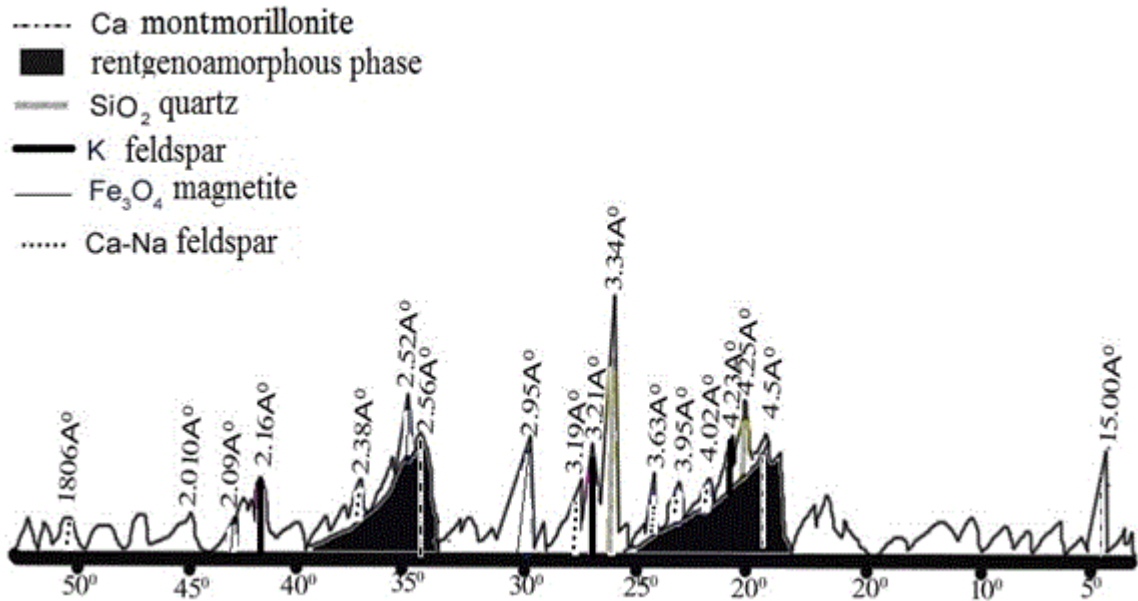


Fig. 3. Diffractogram of the Kvirike sample

By using X-ray phase analysis there have been found the contents of the following minerals in the Shratiani sample: Ca-Na feldspar (the main characteristic peaks $d = 4.02\text{\AA}$, 3.19\AA), Ca-montmorillonite (the main characteristic peaks $d = 15.0\text{\AA}$, 4.49\AA), Magnetite Fe_3O_4 (the main characteristic peaks $d = 2.95\text{\AA}$, 2.511\AA , 2.09\AA), the trace amounts of quartz (the main characteristic peak $d = 3.34\text{\AA}$) and K feldspar (the main characteristic peaks $d = 4.23\text{\AA}$, 3.24\AA) (Fig. 4).

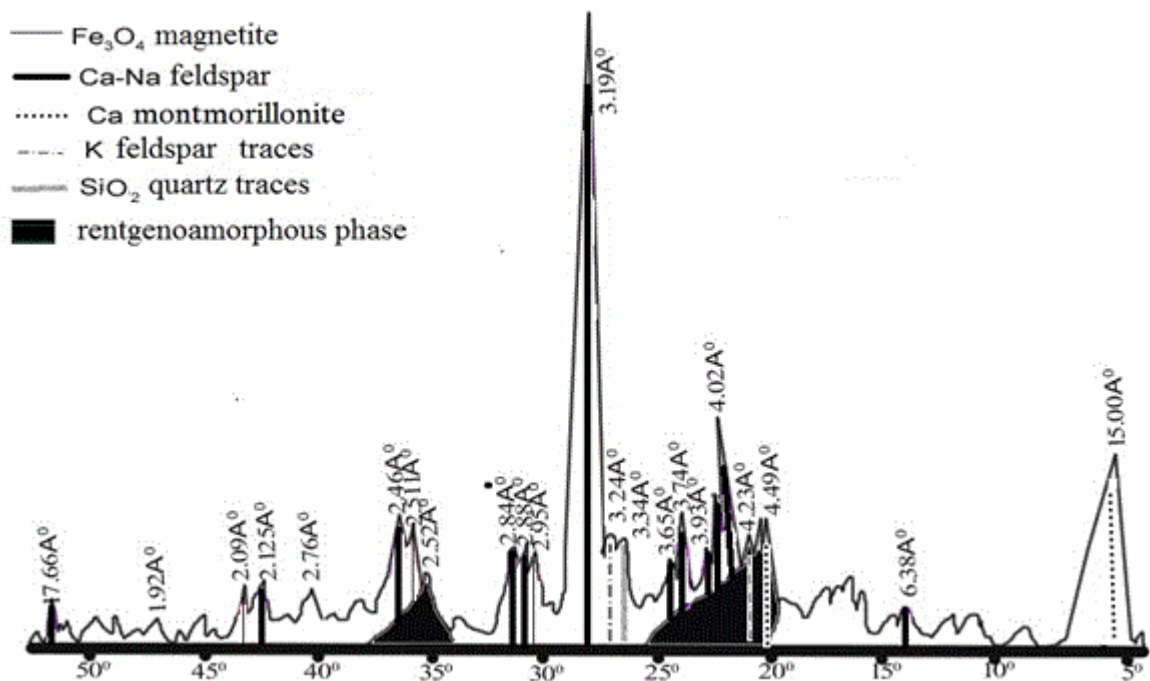


Fig. 4. Diffractogram of the Shratiani sample

In the sample of Niphy's lake there have been identified the minerals such as: Ca-montmorillonite (the main characteristic peaks $d = 4.48\text{\AA}$, 2.59\AA), K feldspar (the main characteristic peaks $d = 3.77\text{\AA}$, 3.24\AA , 2.95\AA), quartz (the main characteristic peak $d = 3.34\text{\AA}$), mica in trace amounts (the main characteristic peaks $d = 9.96\text{\AA}$) (Fig. 5).

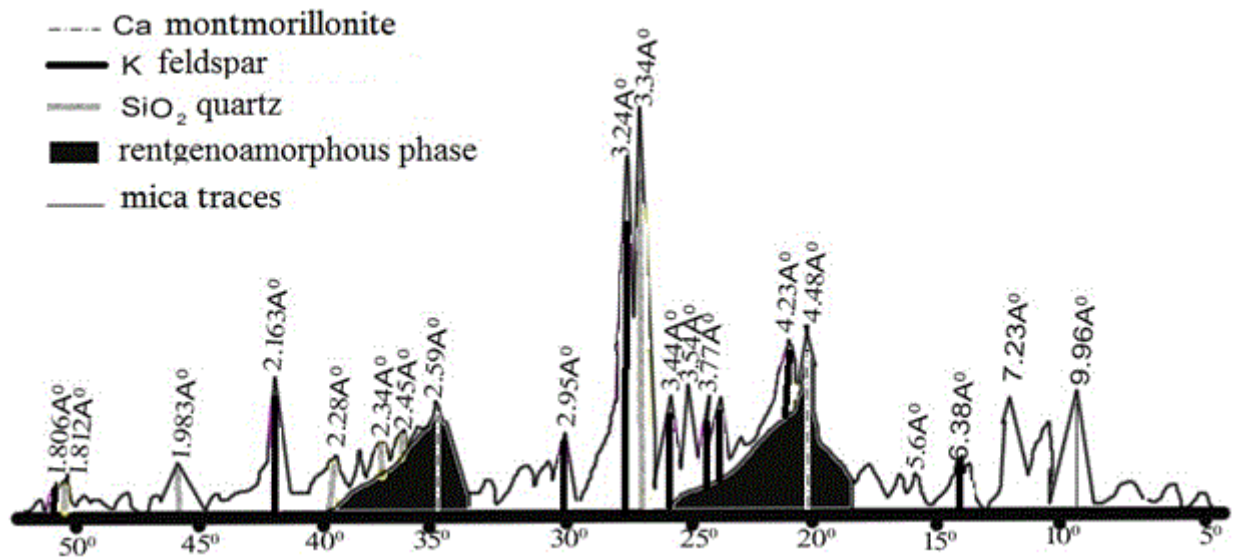


Fig. 5. Diffractogram of the Niphy's lake sample

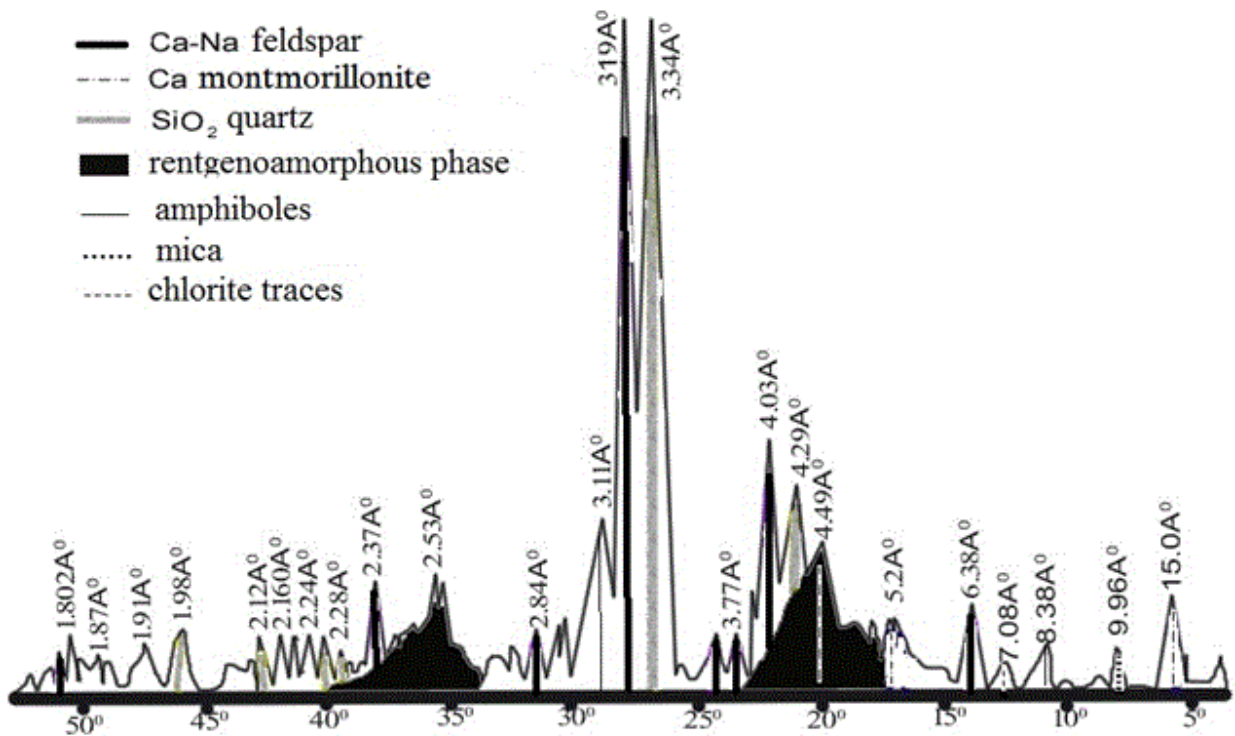


Fig. 6. Diffractogram of the Green lake sample

In the samples of Green lake there have been detected the minerals such as: Ca-Na feldspar (the main characteristic peaks $d = 4.03\text{\AA}$, 3.19\AA), Ca-montmorillonite (the main characteristic peaks $d = 15.00\text{\AA}$, 5.2\AA , 4.49\AA), quartz (the main characteristic peak $d = 3.34\text{\AA}$), amphiboles (the main characteristic peaks $d = 8.38\text{\AA}$, 3.11\AA), mica (the main characteristic peaks $d = 9.96\text{\AA}$) and chlorite in trace amounts (the main characteristic peaks $d = 7.08\text{\AA}$) (Fig. 6).

Conclusion

By using the X-ray phase analysis in our study objects there have been established the contents of important minerals, which gives us the basis to continue study in order to determine their quantitative compositions.

Based on the performed study can be concluded that the observed objects are promising substances for further research with the purpose to develop therapeutic and preventive agents.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Tsarfis P.G., Kiselev V.B., 1990. Healing muds and other natural heat transfer agents. Moscow. P. 125.
2. Khomeriki G., Tuskia T., 2005. The geological structure and mineral resources of Adjara. p. 111.
3. Phutkaradze N., Gotsiridze R., Mepharishvili N., Berashvili D., Bakuridze A. 2012, Search for sulfide peloids in Adjara region and their characteristics / Allergology and Immunology - v. 13, N3.-p. 273.
4. E.K. Vasilyev, M.M. Nahmanson. "Quantitative X-ray phase analysis". Nauka, Novosibirsk, 1986.
5. D.S. Belyankina., A.A. Leotieva., V.F. Morkovkina. Feldspars (collection of articles). Foreign literature publishing house, Moscow, 1952.

აჭარის რეგიონში გავრცელებული ლამიანი სულფიდური პელოიდების კვლევა მინერალების შემცველობაზე რენტგენოფაზური ანალიზის მეთოდით.

თ.მასიუკოვიჩი*, ა.ბაკურიძე**, თ.მურთაზაშვილი*

თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი:

*ფარმაცევტული და ტოქსიკოლოგიური ქიმიის დეპარტამენტი

**ფარმაცევტული ტექნოლოგიის დეპარტამენტი

ვაჟა-ფშაველას გამზირი#33, 0177, თბილისი, საქართველო. tatia.masiukovich@yahoo.com

რეზიუმე

ბუნებრივი სამკურნალო ფაქტორების გამოყენება სხვადასხვა დაავადებების მკურნალობისა და პროფილაქტიკის მიზნით ერთ-ერთი აქტუალური ამოცანაა თანამედროვე მედიცინისათვის. სამკურნალო ტალახებს, ანუ ე.წ. პელოიდებს თავისი დიდი თერაპიული მოქმედების გამო ბალნეოლოგიაში და კურორტოთერაპიაში განსაკუთრებული ადგილი უკავიათ [1]. ისინი მიეკუთვნება სასარგებლო წიაღისეულს და შეიცავენ თერაპიულად აქტიურ ნივთიერებებს. ჩვენი კვლევის მიზანს წარმოადგენდა აჭარის რეგიონში გავრცელებული ლამიანი სულფიდური პელოიდების კვლევა მინერალების შემცველობაზე. რენტგენოფაზური ანალიზის მეთოდის გამოყენებით საკვლევ ობიექტებში დადგენილია მნიშვნელოვანი მინერალების შემცველობები.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ В АДЖАРСКОМ РЕГИОНЕ ИЛОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ ПЕЛОИДОВ НА СОДЕРЖАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Т.Масюкович*, А.Бакуридзе**, Т.Муртазашвили*

Тбилисский государственный медицинский университет:

*Департамент фармацевтической и токсикологической химии

**Департамент фармацевтической технологии.

Пр. Важа-Пшавела# 33, 0177, Тбилиси, Грузия. tatia.masiukovich@yahoo.com

РЕЗЮМЕ

Использование природных лечебных факторов с целью лечения и профилактики различных болезней является одним из наиболее актуальных задач современной медицины. Лечебные грязи, или так называемые пелоиды, занимают особое место в курортной терапии и бальнеологии благодаря своим широким терапевтическим действиям [1]. Они относятся к полезным ископаемым и содержат терапевтически активные вещества. Целью нашего исследования было изучение распространенных в Аджарском регионе иловых сульфидных пелоидов на содержание минеральных веществ. С использованием рентгенофазового метода анализа в исследуемых объектах определено содержание важных минералов.

COMPARATIVE STUDY OF SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF FRUIT BROMELAIN AND STEM BROMELAIN FROM ANANAS COMOSUS FOR DEVELOPMENT OF THE METHODS OF STANDARDIZATION

N.Gorgaslidze, L.Nadirashvili, G.Erkomaishvili, N.Nizharadze
Tbilisi State Medical University, I. Kutateladze Institute of Pharmacochemistry
36 P.Sarajishvili street, Tbilisi, 0159, Georgia
lianadira@mail.ru

Comparative study of some physical-chemical properties of the samples of the bromelain of the fruit and stem of pineapple (*Ananas comosus*) has been performed. Especially, effect of cysteine and casein concentration on the hydrolysis rate, dependence of the rate of casein lysis on bromelain concentration, time effect on lysis rate were studied. The effect of pH and temperature on the activity of the bromelain of fruit and stem was investigated. Optimal values of pH and temperature were determined.

In spite of definite achievements in modern oncology, in comparison with recent century, the creation of new medicinal safe and highly efficient preparations for cancer treatment remains to be the most acute problem for humanity.

Cancer is a main problem for human health, causing a number of genetical and cellular anomalies in the organism. Struggle against cancer requires the more efforts from the researchers. In spite of the progress in the treatment of tumorous diseases, in particular, in surgery, chemotherapy, radiation medicine the new initiatives are necessary against these diseases.

Treatment by natural medicinal preparations, which restores the own protection systems of the organism and enhances the fighting ability against cancer, is used to an increasing extent.

Recently the interesting antitumorous chemotherapeutical preparation – bromelain of natural origin stands out. Bromelain is a complex of enzymes from pineapple (*Ananas comosus*), characterized by proteolytic properties. The fruit, as well as other parts of the plant, including the stem, consists of proteases complex. At present the antitumorous properties of bromelain are intensively studied [1, 2]. It was found that bromelain is characterized by antiinflammation and antithrombosis properties as well as by fibrinolytic activity, in addition to antitumorous properties. These data are mainly obtained for animals and cellular cultures. The data of clinical research is also available [3].

It was established that antineoplastic action of bromelain is more efficient if it is directly introduced in tumour mass in large concentrations. This was, in a large extent, associated with the problems and doesn't allow to exclude other chemotherapeutic preparations. Recently the achievements are attained by means of nanotechnologies for bromelain supply (by bromelain-containing nanoparticles) to tumour location. In experimental conditions it allows to increase the bromelain activity by a factor of 2-4 [4, 5]. And this is attained by high ability of nanoparticles for penetration in mucinous barrier of the intestine [6]. It should be noted that the proteases improve penetration of nanoparticles in mucinous barrier by themselves [7, 8].

Along with the elaboration of the efficient form of the medicament the bromelain standardization is no less important. Medical properties of these enzyme preparations are associated with their proteolytic activity. But by unconfirmed data the nonprotease components also effect on its medical effect.

In any case the role of proteolytic activity in bromelain medical efficiency is obvious. Nowadays the methods for determination of bromelain proteolytic activity are available, where 1) gelatin, 2) casein and 3) synthetic low-molecular esters and amides are used as the substrates.

By our opinion, gelatin method is somewhat outdated. As to synthetic substrates, they present the certain characteristics of separate components of bromelain complex [9]. The use of some substrates is a difficulty for standardization of bromelain preparations. Casein method is accepted as the adequately reliable, including USA pharmacopeia [10], in Russia [11, 12] and, correspondingly, we select this method for bromelain standardization.

As it was above-mentioned, in spite of the fact that all parts of pineapple plant contain proteases, actually they are obtained from bromelain stem in large quantities. From the viewpoint of biological properties this product is the main subject of our investigation. The second product, obtained from the fruit, deserves the less attention since, primarily, the fruit is used as a food. Since we are dealing with the very actual, antineoplastic properties, we have reasoned that its study is also necessary. In this direction the researches were performed on the stem bromelain itself as well as on the bromelain, presented in the

pineapple fruit. It was confirmed that the juice of pineapple fruit is characterized by no less strong anti-inflammatory action than the stem bromelain.

In presented work the results of initial researches for standartization of fruit and stem bromelain are given.

Comparative characteristic of some physical-chemical properties of the sample of both bromelains is presented. In particular, the effect of cysteine and casein concentration on hydrolysis rate, dependence of casein lysis rate on bromelain concentration and on reaction duration is shown.

Influence of pH on the activity of both bromelains (fruit, stem) was studied. pH optimal value is established. The dependence on pH is similar in both cases. Optimal values of pH are: 7,5 for stem bromelain and 8 – for fruit one (Fig. 1,a).

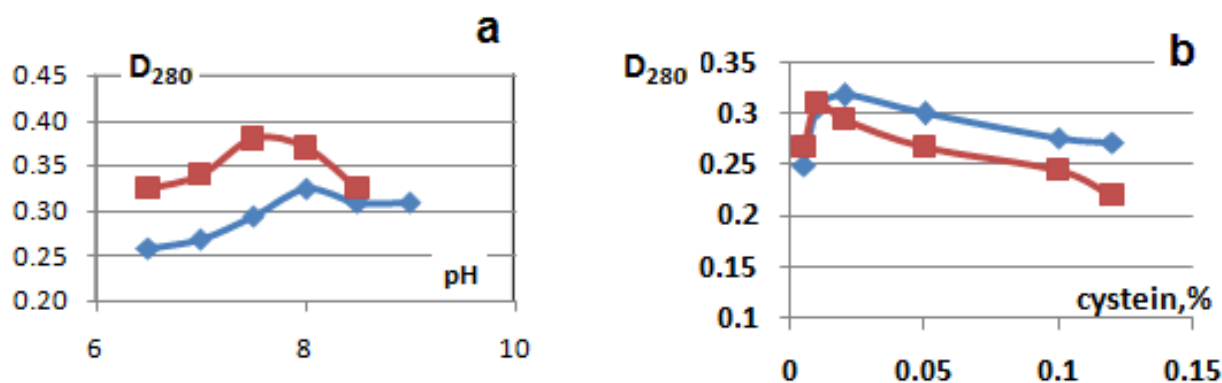


Fig. 1. The effect of pH (a) and concentration of cysteine (b) on speed of casein lysis

At determination of proteolytic activity of fruit and stem bromelains the optimal concentration of cysteine comprises 0.01-0.02 mole/l (in reaction area with a substrate -0.004-0.008 mol/l). Further increase of concentration causes the considerable reduction of lysis rate (Fig. 1,b).

The rate of casein lysis is unchanged in the range of concentration from 0,5% to 2 % in the cases of fruit and stem bromelains (Fig. 2,a).

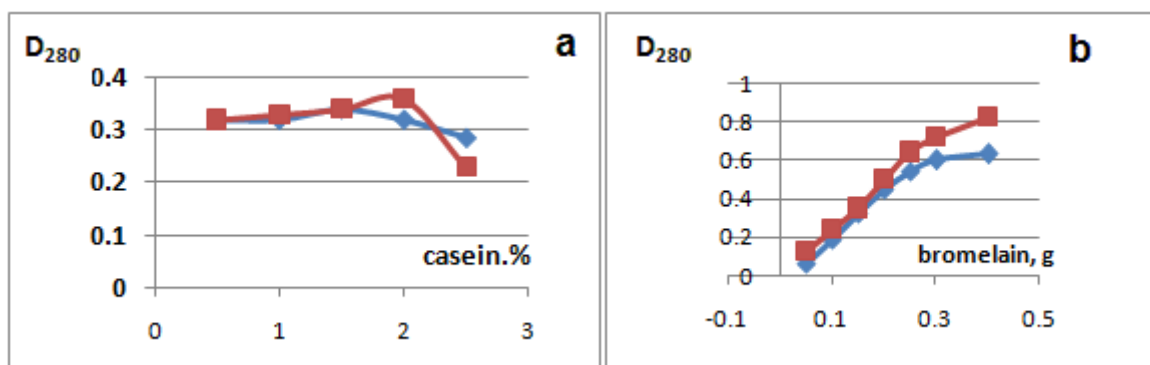


Fig. 2. The effect of concentration of casein (a) and the concentration of the bromelain of fruit and stem (b) on speed of casein lysis

The rate of casein lysis in both cases is proportional to enzyme concentration in the range from 0.05 g/l to 0,25 g/l (Fig. 2,b). The rate of casein lysis is time-proportional in the range from 5 min to 20 min (Fig. 3,a).

The effect of temperature on the activity of both bromelains (fruit, stem) was studied. It was established that optimal temperature comprises (55-60°C) in both cases (Fig. 3,b).

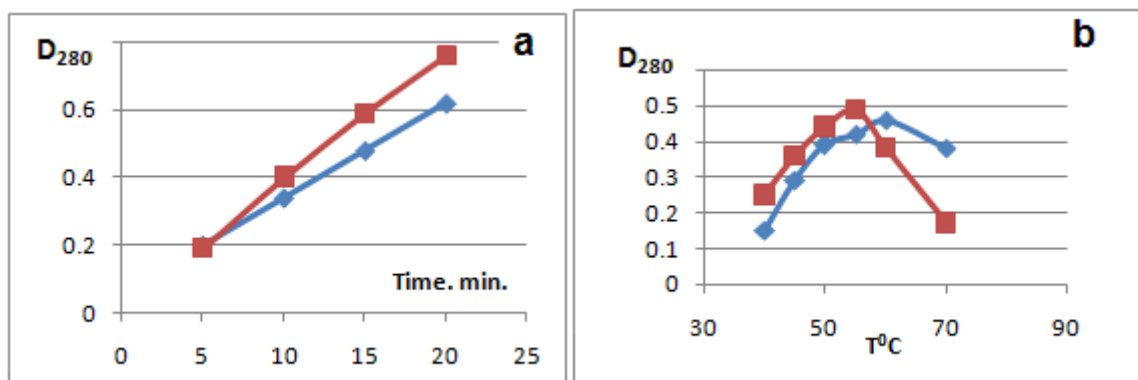


Fig. 3. The effect of time (a) and the temperature (b) on speed of casein lysis

Thus the information, obtained on the basis of laboratory investigations allows, with a great to continue the work in this direction for preparation of corresponding pharmaceutical product.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Bhui K., Tyagi Sh., Prakash B., Shukla Y. Pineapple bromelain induces autofhagy, facilitating apoptotic response in mammary carcinoma cells. *International Union of biochemistry and molecular biology, Inc.* 2010, 36(6), 474-482.
2. Chobatova K., Vernallis A., Majid F. Bromelain's activity and potential us an anti-cancer agent: Current evidence and perspectives. *Cancer Letters* 2010, 290, 148-156.
3. Eckert K., Grabovska R., Schneider U., Eshmann K., Maurer H. Effects of oral bromelain administration on the impaired immunocytotoxicity of mononuclear cells from mammary tumor patients. *Oncol. Rep.* 1999. 6, 1191-1199.
4. Bhatnagar P., Patnaik S., Srivastava A., Mudiam M., Shukla Y. Anti-cancer activity of bromelain nanoparticles by oral administration. *J. Biomed Nanotechnol.* 2014, 10 (12), 3558-3575.
5. Bhatnagar P., Pant A., Shukla Y., Chaudhari B., Kumar P., Gupta K. Bromelain nanoparticles protect against 7,12-dimethylbenz[a]anthracene induced skin carcinogenesis in mouse model. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2015, 91, 35-46.
6. Wilcox MD., VanRooij L.K., Chater P.L., Pereira de Sousa J., Pearson J.P. The effect of nanoparticle permeation on the bulk rheological properties of intestinal mucus from the small intestine. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2015, 96, 484-87.
7. Dunnharpt S, Kammona O., Waldner C., Kiparissides C., Bernkop-Schnurch A. Nano-carrier systems: strategies to overcome the mucus gel barrier. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2015, 96, 447-453.
8. Pereira de Sousa I, Cattoz B., Wilcox MD., Griffiths P.C., Degliesh R., Rogers S., Bernkop-Schnurch A. Nanoparticles decorated with proteolytic enzymes, a promising strategy to overcome the mucus barrier. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2015, 97, 257-264.
9. Hale L., Greer P., Trinh Ch. T., Games C. Proteinase activity and stability of natural bromelain preparations. *International Immunopharmacology*, 2005, 5, 783-793.
10. Bromelain. D. Monographs. <http://www.ffcr.or.jp/zaidan/ffcrhome.nsf/>.
11. Каверзнева Е.Д. Стандартный метод определения протеолитической активности для комплексных препаратов протеаз. // Прикладная биохимия и микробиология -1971. Т. 7, (2), С.225-228.
12. Карипазим. Регистрационное удостоверение лекарственного средства МЗ РФ П №013577/01, 2008.
13. Hale L., Chichlovski M., Trinh Ch., Paula K., Greet P. Dietary supplementation with fresh pineapple juice decreases inflammation and colonic neoplasia in GL-10-deficient mice with colitis. *Inflamm. Bowel. Dis.* 2010, 16(12), 2012-2021.

**ანანასის (*Ananas comosus L. Merr.*) ნაყოფის და ღეროსგან მიღებული ბრომელაინის
ზოგიერთი ფიზიკო-ქიმიური თვისებების შედარებითი შესწავლა მათი შემდგომი
სტანდარტიზაციის მიზნით**

ნ.გორგასლიძე, ლ.ნადირაშვილი, გ.ერქომაიშვილი, ნ.ნიჟარაძე
თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტის
იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ჩატარებულია ნაყოფის და ღეროს ბრომელაინის (*Ananas comosus L. Merr.*) ნიმუშების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შედარებითი შესწავლა. კერძოდ, შესწავლილია ცისტეინის და კაზეინის კონცენტრაციის გავლენა ჰიდროლიზის სიჩქარეზე, კაზეინის ლიზისის სიჩქარის დამოკიდებულება ბრომელაინის კონცენტრაციაზე, დროის გავლენა ლიზისის სიჩქარეზე. შესწავლილია pH-ის და ტემპერატურის გავლენა ნაყოფის და ღეროს ბრომელაინის აქტივობაზე, დადგენილია მათი ოპტიმუმი და ტემპერატურული ოპტიმუმი.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
БРОМЕЛАИНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПЛОДА И СТЕБЛЯ АНАНАСА (*Ananas comosus L.
Merr.*) С ЦЕЛЬЮ ИХ СТАНДАРТИЗАЦИИ**

Н.Горгаслидзе, Л.Надирашвили, Г.Еркомаишвили, Н.Нижарадзе
Институт фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе
Тбилисского государственного медицинского университета

РЕЗЮМЕ

Проведено сравнительное изучение некоторых физико-химических свойств образцов плодового и стеблевого бромелаина (*Ananas comosus L. Merr.*). В частности, исследованы зависимость концентрации цистеина и казеина на скорость гидролиза последнего; зависимость скорости гидролиза казеина от концентрации бромелаинов, установлено влияние времени на скорость лизиса и pH– и температурные оптимумы протеолитического действия исследованных образцов бромелаинов.

THE STUDY OF SOME PROPERTIES OF PAPAIN CONTAINING GELS

N.Gorgaslidze, N.Nizharadze, L.Nadirashvili, G.Erkomaishvili
Tbilisi State Medical University, I. Kutateladze Institute of Pharmacochemistry
36 P.Sarajishvili street, Tbilisi, 0159, Georgia
ninucha@mail.com

The presented manuscript is dedicated to the creation of prepared medicinal form of papain-containing gels and to the study of their rheological properties. For this purpose the bases were selected which provide the optimal resorption and stability of acting compounds. Based on the obtained data it was found that the proteolytic activity of the gels, prepared on polyethylene glycol, is nearly unchanged over 6 months whereas the activity of the gels, prepared on methylcellulose is less by 15-20%. As a result of rheological researches it was found that papain-containing gels, prepared on the bases of polyethylene glycol, are resistant and stable against technological intervention.

For treatment of burning and necrosis wounds as well as of septic ones the proteolytic enzymatic agents of vegetative and microbial origin are widely used: caripazym, lecozym, panaphil and etc [1-3]. Among them the caripazym occupies a special place.

In the laboratory of medicinal enzymology of I. Kutateladze Institute of Pharmacochemistry the preparation caripazym was created on the basis of papain [1] for treatment of the burns and septic wounds as well as for treatment of various diseases by iontophoresis, such as the craniocerebral and spinal injuries, inflammatory and degenerative processes in the spine and in its connecting apparatus (osteochondrosis, sciatica) as well as for treatment of the pathologies associated with the cicatricial-healing processes in peripheral nerves of the neuraxis and in the tunics of their roots [5, 6]. In the mentioned laboratory the papain-containing ointment - caripan of simple composition was created for treatment of burning and septic wounds [7].

Presented manuscript is dedicated to the creation of prepared medicinal form of papain-containing gels and to the study of their rheological properties.

The main factors, determining the efficiency of any gel or ointment, are the rate and degree of resorption of biologically active compounds from the ointment base [4]. For the gel such base must be selected which provides the optimal resorption and penetration of acting compound as well as its stability at gel storage.

Since the papaya proteases are hydrophylic, albuminous compounds, therefore their corresponding bases must be hydrophylic too. The enzymes are characterized by low stability, they are easily inactivated at the storage. The autoproteolysis makes a definite contribution in this process. Therefore such compounds were selected as the gel bases which cause a significant increase of the stability of papaya proteases in aqueous solutions.

Glycerol was selected as the component of gel base, which at relatively high concentration suppresses proteolytic activity, autolysis and simultaneously allows the variation of the gel consistency. The versions of hydrophylic bases were studied: glycerol-methylcellulose (MC-25), glycerol-polyethylene glycol (PEG-1500 and PEG-3000).

Research problem involved the determination of optimal ratio of the composition of papain-containing gels, prepared on the base of macromolecular compounds, of enzyme stability and rheological indexes.

In the Table 1 the gels stability over 6 months is presented. It is evident that the activity of the gels, prepared on PEG is nearly unchanged over 6 month whereas the activity of the gels, prepared on methylcellulose is less by 15-20%.

Therapeutic effect of soft medicinal form is ensured by complex interaction between medicinal and auxiliary compounds.

Rheological study of the bases of soft medicinal forms give the information about consistency (stress on shift, viscosity, thixotropy) which has a pronounced effect on ointment production, on fluidity of base-constituent mass and on the resistance at mixing, on skin coating and on release of acting compound, on optimization of the production process [10].

Table 1.

Gels	Proteolytic activity PE/g gel					
	Initial	After 45 day	After 90 day	After 120 day	After 150 day	After 180 day
PEO-papain gel I	395,8	408,4	398,5	390,4	396,7	389,5
PEO-papain gel II	283,4	278,4	279,5	278,6	282,3	283,6
PEO-papain gel III	282,3	293,5	278,1	301,9	295,3	287,7
MC-25-papain gel I	302,3	295,4	292,9	275,2	263,7	256,4
MC-25-papain gel II	248,1	243,6	238,4	231,3	218,1	201,5

The viscosity of the gels bases, containing PEG- and MC-papain was determined at various temperatures: 10° and 22°C at various rotary speeds by means of Chinese digital Viscosimeter (Digital rotary viscosimeter NDY-85) [9]. The viscosity of the gels under study lies in the range from 0.34 to 108 Pa.S, which provides their optimal rheological properties (fig. 1, a; fig. 2, a) [11].

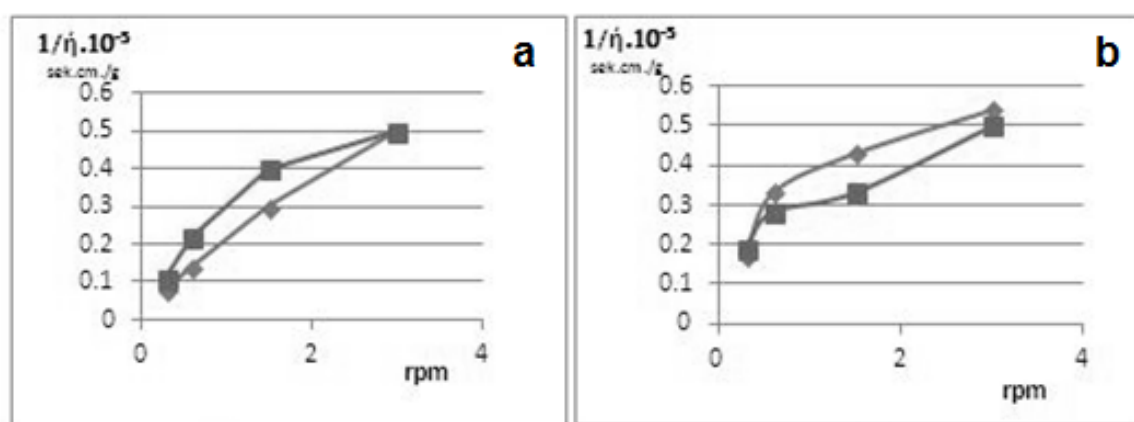


Fig. 1. Scheme of depending of $1/\eta \cdot 10^{-3}$ on n-rotory speeds of PEG-bases (a) and PEG-papain gel (b)

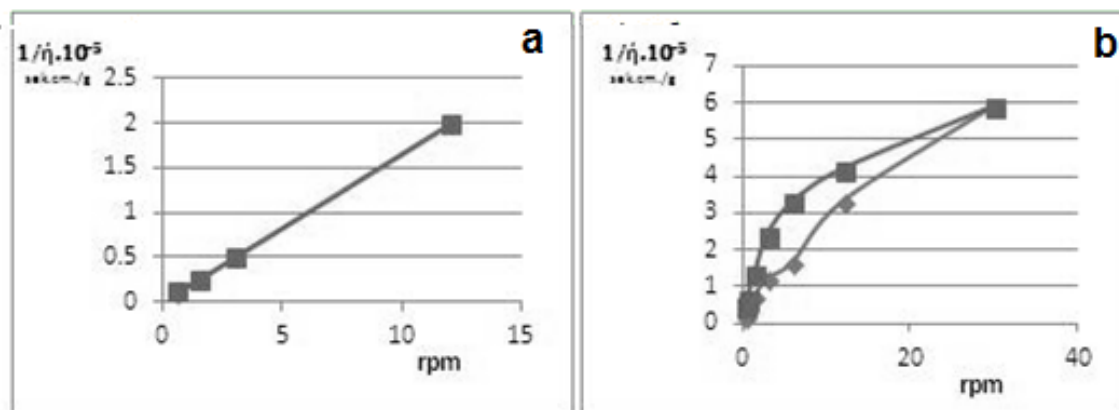


Fig. 2. Scheme of depending of $1/\eta \cdot 10^{-3}$ on n-rotory speeds of MC-25-bases (a) and MC-25-papain gel (b)

Chemical nature of the system components, intermolecular forces, temperature and duration of mechanical action effects on rheological properties of disperse systems [12].

Introduction of acting compounds in the gel may cause a variation of its structural-mechanical properties. On this bases the papain effect on the rheological properties of the gel were studied (fig. 1, b; fig. 2, b).

The final conclusion of performed investigation involves the following: the gels, prepared on the base of polyethylene glycol (PEG-1500 and PEG-3000) indicate the considerably better indexes from the viewpoint of rheological properties as well as of retaining of enzyme activity. The gels, prepared on methylcellulose (MC-25) are inferior in retaining of their enzyme activity.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Нормативный документ 10325-99 Государственного Фармакопейного Комитета МЗ РФ.
2. М.Д.Машковский. Лекарственные средства. М., Медицина, 1986, т.2, 67-68, 56, 254.
3. American drug index – 1979, p. 461.
4. Г.В. Цагареишвили. Некоторые итоги тсследования и применения бентонитов Грузии в фармации и медицине. Тбилиси, Мецниереба, 1974, 16-17.
5. Найдин В., Бобков Ю., Юричев П. Способ лечения неврологических и ортопедо-травматологических патологии. Патент России 2 141 359, 20.11.1999г.
6. Старков Г., Татарченко П. Способ лечения оптохизальных арахноидитов. А.С. изобретения СССР, 413 950,05.11.1972.
7. G. Abuladze, G. Erkomaishvili, L. Vadachkoria, L. Nadirashvili, D. Chanturia, K. Mulkiyanyan, J. Novikova. Karipan - papaya proteinases complex and levomycetin containing ointment for burn wounds treatment. Georgia Chemical Journal, 2005, 5(3), 283-285.
8. Государственная Фармакопея СССР, 1987г, XI.
9. Г.В. Цагареишвили, Г.С. Башура. Консистентные свойства мягких лекарственных средств и методы их измерения. «Мецниереба», 1969.
10. Перцев И.М., Гуторов С.А., Загорий Г.В., Халеева Е.Л. Контроль качества и производство мягких лекарственных средств в свете требований Государственной Фармакопеи Украины. Ж. «ПРОВИЗОР», 2002г, вып. 8.
11. Тенцова А. И., Грецкий В.М. Современные аспекты исследования и производства мазей. – М.:МЕДИЦИНА, 1989, -192с.

პაპაინის შემცველი გელების ზოგიერთი თვისებების შესწავლა

ნ.გორგასლიძე, ნ.ნიჟარაძე, ლ.ნადირაშვილი, გ.ერკომაიშვილი
*თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტის
 იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი
 რეზიუმე*

წინამდებარე შრომა ეძღვნება პაპაინის შემცველი გელების მზა სამკურნალო ფორმის შექმნას და მათ რეოლოგიური თვისებების შესწავლას, რისთვისაც შეირჩა ისეთი ფუძეები, რომლებიც უზრუნველყოფენ მოქმედი ნივთიერების ოპტიმალურ რეზორბციას და სტაბილურობას. მიღებული მონაცემების საფუძველზე დადგინდა, რომ პოლითილენგლიკოლზე დამზადებული გელების პროტეოლიზური აქტივობა თითქმის შენარჩუნებულია 6 თვის განმავლობაში, მაშინ როდესაც მეთილცელულოზაზე დამზადებული გელების აქტივობა 15-20%-ით დაბალია. რეოლოგიური კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ პოლიეთილენგლიკოლის ფუძეებზე დამზადებული პაპაინის შემცველი გელები მდგრადია და სტაბილური გარეშე ტექნოლოგიური ჩარევებისადმი.

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПАПАИН-СОДЕРЖАЩИХ ГЕЛЕЙ

Н.Горгаслидзе, Н.Нижарадзе, Л.Надирашвили, Г.Еркомаишвили
*Институт фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе
 Тбилисского государственного медицинского университета*

РЕЗЮМЕ

Работа посвящена созданию готовых лекарственных форм папаин-содержащих гелей и изучению их реологических свойств. С этой целью были подобраны такие основы, которые обеспечивают оптимальную ресорбцию и стабильность действующего соединения. На основании полученных данных установлено, что протеолитическая активность гелей, изготовленных на основе полиэтиленгликоля, почти неизменна в течении 6 месяцев, в то время как протеолитическая активность гелей, изготовленных на метилцеллюлозе, меньше на 15-20%. В результате реологического исследования установлено, что папаин-содержащие гели, приготовленные на основе полтэтиленгликоля, достаточно стойки и стабильны относительно внешних технологических воздействий.

THE QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ASSAY OF ORGANIC ACIDS IN ACTIVE PHARMACEUTICAL INGREDIENT OF „CAMELYN M”

T.Murtazashvili, M.Djokhadze*, K. Sivsivadze, N.Nijaradze, M.Murtazashvili, P.Tushurashvili

TSMU, Department of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry

**TSMU, Department of Pharmacognosy and Botany*

33 Vazha-Pshavela Ave., 0177, Tbilisi, Georgia.

somagi-3@mail.ru

GC-MS and potentiometric titration method were developed for quality and quantitative determination of total organic acids in Camelyn API. Have been selected the optimal conditions for analysis: mobile phase-helium, flow rate-1ml/m, injector temperature- 250°C, transfer line temperature-295°C, oven temperature-40°C, retention was during 3mn. Temperature gradient-15°C/mn → 150°C, retention-1mn, 20°C/mn → 250°C, retention 1mn, 35°C/m → 310°C retention-2mn. Sample injection volume 1µl, ion registration regime- TIC. Ion detection ranged between 45.00 – 470.00 amu.

Conducted studies gives us opportunity to add in the normative document of Camelyn's active pharmaceutical ingredient the specification of qualitative and quantitative determination of organic acids.

Introduction

Based on experimental and clinical studies physician Benedict Maglakelidze developed a drug Camelyn in the 50th of the last century. The author receive drug substance on the basis of carbohydrate fraction of natural honey. He studied the drug observing healing processes of purulent wounds, antibacterial activity and tumoral diseases. Clinical studies of the drug were deterred for some period of time due to the author's

CAMELYN M3 - ointment, CAMELYN M4 - suppositories, CAMELYNFLU - throat spray have been registered on Georgian pharmaceutical market since 2006. These dosage forms are used as immunomodulator and antimicrobial agents for different diseases.[3,5]

“Camelyn lyophilisate” is used as a substance for manufacturing Camelyn drugs which is the lyophilisate of camelyne 100%, intermediate product received by honey processing (author used mentioned fraction for manufacturing drugs). This product contains biologically active substances: phenols, furans, organic acids and etc.[4]

For standardization a substance and finished dosage from pharmacopeia articles include qualitative and quantitative determination of polyphenols and polyfurans. Due to the wide range of organic acids in chemical composition of Camelyn was decided to make their qualitative and quantitative determination in the intermediate product.[2]

Study aimed at identification of organic acids contained in the substance of multicomponent “Camelyn” by modern GC-MS method and their quantitative determination by potentiometric titration.[6]

Material and Methods

For experiment was used intermediate product of Camelyn.

Method: for identification was used GC-MS method ; for quantitative determination potentiometric titration.

Experimental part

Based on the experimental study optimal conditions for GC-MS determination have been selected:

Instrument-Agilent Technologies 7000 GC-MS Triple Quad

Column - Elite 5-MS; 30m X 250µm X 0,25µm

Oven temperature-40°C

Retention was during 3mn.

Temperature gradient:

15°C/mn → 150°C, retention-1mn

20°C/mn → 250°C, retention 1mn

35°C/m → 310°C retention-2mn.

Sample injection volume 1µl, ion registration regime - TIC. Ion detection ranged between 45.00 – 470.00amu.

Results and discussion

At the initial stage of the study were identified the organic acids in Camelyn substance. Chromatogram is shown on Figure 1.

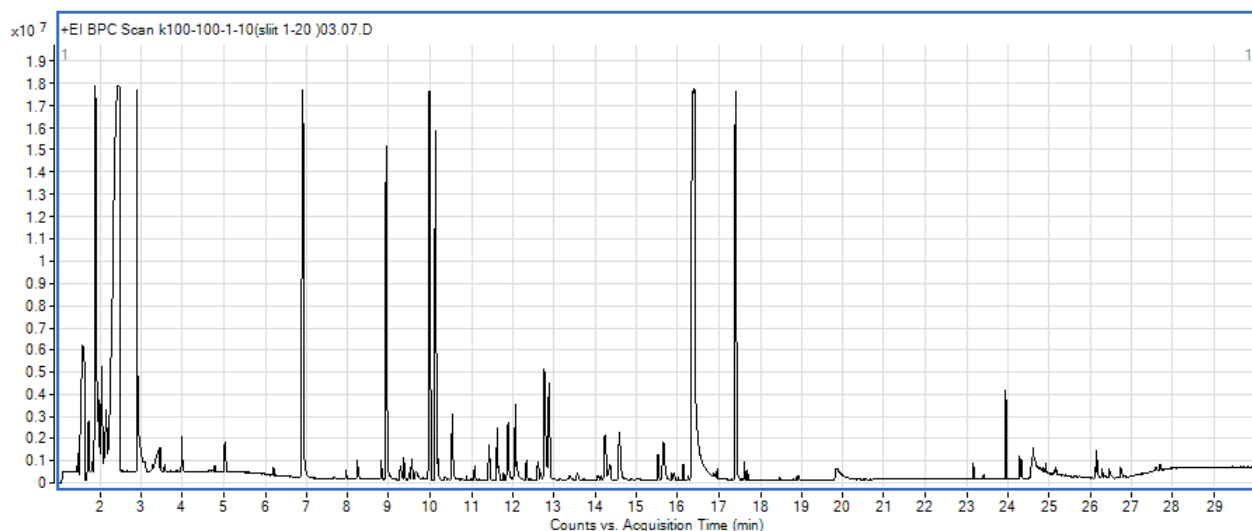


Figure 1. GC-MS chromatogram of Camelyn 100%

Comparing received mass specters to mass spectral library there are more than 60 chemical substances in the composition of the study object, including acid mixtures with acid character, from which furan carbonic acids are dominated.

Quantitative determination of acid character compounds was done by using by potentiometric titration method.

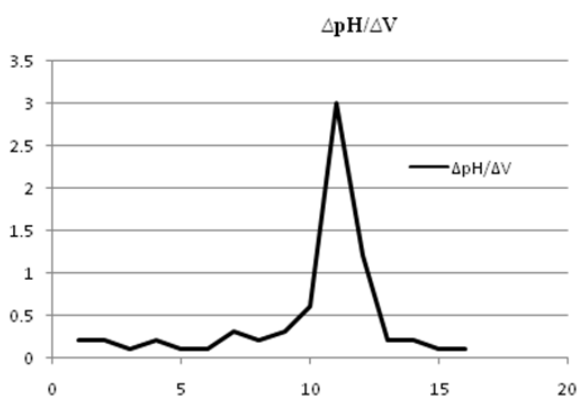
Based on the experimental studies were selected optimal conditions for analysis:

1ml object was diluted with 1ml mixture of water and ethanol (50% : 50%), added 8ml Sodium nitrate, was titrated with 0,1N sodium hydroxide.

Average data about relationship of hydrogen ion concentration and volume of the titrant, spend during titration are submitted in the table 1.

Table 1. Average data about relationship of hydrogen ion concentration and volume of the titrant, spend during titration

V	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$\Delta pH/\Delta V$	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.2	0.3	0.6	3.0	1.2	0.2	0.2	0.1	0.1



Was determined equivalence end point by differential diagram of titration, shown on Figure 2.

Figure 2. Differential diagram of titration

Was used following equation to determination total organic acids in study object, calculated on nitric

$$C\% = \frac{N_T * V_T * \vartheta * 100}{V_X * 1000}$$

N_T – Normality of the titrant (sodium hydroxide)

V_T – Volume of the titrant (sodium hydroxide) spent on the titration

ϑ – Equivalent of nitric acid

V_X – Volume of the study object for analysis

According to the received data total content ranges of organic acids in Camelyn 100% substance was between 6-8%.

Conclusion

As a result of the study we selected:

1. Optimal conditions for identification of biologically active substances in Camelyn 100% substance by GC-MS method.

2. Potentiometric method for quantity determination of total organic acids in Camelyn 100% substance.

Conducted studies gives us opportunity to add to add developed qualitative and quantitative determination method of organic acids for standardization of the Camelyn substance and finished product.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Maglakelidze V.S., Medical properties of Camelyn products, Sabchota Sakartvelo, Tbilisi 1966
2. Belikov V.G, Pharmaceutical chemistry, 1996
3. Pharmexpert market research, Moscow 2011
4. Experimental and clinical medicine #1, Tbilisi 2012
5. Register of pharmaceutical product of Georgia - <http://pharmacy.moh.gov.ge>
6. US Pharmacopea 32th edition,, 2009.

კამელინ M-ის სუბსტანციაში ორგანული მჟავების თვისობრივ რაოდენობრივი განსაზღვრა

თ.მურთაზაშვილი, მ.ჯოხაძე*, კ.სივსივაძე, ნ.ნიჯარაძე, მ.მურთაზაშვილი, პ.თუშურაშვილი

თსსუ, ფარმაცევტული და ტოქსიკოლოგიური ქიმიის დეპარტამენტი

**თსსუ, ფარმაკოგნოზიის და ბოტანიკის დეპარტამენტი*

ვაჟა ფშაველას გამზირი № 33, 0177 თბილისი, საქართველო

რეზიუმე

ჩატარებულია კვლევები გაზური ქრომატოგრაფია-მას-სპექტრომეტრული მეთოდის გამოყენებით კამელინის 100% ხსნარის შემადგენლობაში შემავალი ორგანული მჟავების ინდეტიფიკაციისათვის და პოტენციომეტრული ტიტრაციის მეთოდის გამოყენებით ორგანული მჟავების ჯამურად რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის. შერჩეულია ოპტიმალური პირობები: მოძრავი ფაზა - ჰელიუმი, მისი მიწოდების სიჩქარე 1 მლ/წთ, ინჟექტორის ტემპერატურა 250°C, ტრანსფერლაინის ტემპერატურა 295°C, ლუმენის ტემპერატურა 40°C, დაყოვნება 3 წთ ტემპერატურული გრადიენტი 15°C/წთ 150°C დაყოვნება 1 წთ, 20°C/წთ 250°C დაყოვნება 1 წთ, 35°C/წთ 310°C დაყოვნება 2 წთ. ინჟექტორების მოცულობა 1 მკლ, იონების რეგისტრაციის რეჟიმი - TIC. იონების დეტექტირება წარმოებდა 45.00 – 470.00 ამუ დიაპაზონში. ჩატარებული კვლევები იძლევა შესაძლებლობას კამელინის სუბსტანციის ნორმატიულ დოკუმენტს დაემატოს ორგანული მჟავების თვისობრივი და რაოდენობრივი განსაზღვრის მეთოდი.

КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В СУБСТАНЦИИ КАМЕЛИН М

Т.Муртазашвили, М.Джохадзе*, К.Сивсivadze, Н.Нижарадзе, М.Муртазашвили, П.Тушурашвили

Тбилисский государственный медицинский университет, департамент фармацевтической и токсикологической химии

**Тбилисский государственный медицинский университет, департамент фармакогнозии и ботаники*

Проспект Важа-Пшавела №33, 0177 Тбилиси, Грузия

РЕЗЮМЕ

Проведены исследования для идентификации органических кислот, входящих в состав 100% раствора Камелина, с использованием метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии, и суммарного количественного определения органических кислот с использованием метода потенциометрического титрования. Подобраны оптимальные условия: подвижная фаза - гелий, скорость подачи 1 мл/сек, температура инжектора 250°C, температура трансферлайна 295°C, температура печи 40°C, задержка 3 мин температурный градиент 15°C/мин→150°C задержка 1 мин, 20°C/мин→250°C задержка 1 мин, 35°C/мин→310°C задержка 2 мин. Объем инжекторов 1мкл, режим регистрации ионов - TIC. Детектирование ионов проводилось в диапазоне 45.00 – 470.00 amu. Проведенные исследования дают возможность добавить к нормативному документу субстанции Камелина метод качественно-количественного определения органических кислот.

DEVELOPMENT OF HPLC METHOD FOR DETERMINATION OF CAFFEINE IN ENERGY DRINKS

T.Murtazashvili, M.Djokhadze*, K.Sivsiivadze, B.Nozaдзе, N.Imnadze
TSMU, Department of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry

**TSMU, Department of Pharmacognosy and Botany
33 Vazha-Pshavela Ave., 0177, Tbilisi, Georgia.*

somagi-3@mail.ru

Products, containing caffeine, a natural origin alkaloid of purine group, is widely represented on the retail market. In recent years it has become popular to add caffeine into energy drinks. Thus it is very important optimization of methods for qualitative and quantitative determination of caffeine. In the current work, it is represented the developed rapid and sensitive HPLC method for caffeine determination.

Chromatographically optimal condition was achieved by using mobile phase of acetonitrile-water (40%: 60%) under following conditions: UV detection was conducted at 254 nm; flow rate of mobile phase - 0.7mL/min; column size with solid phase is following: Phenomenex® Luna® 5 µm C18(2) 100 A/ LC Column 250 x 4.6 mm; column temperature - 25°C; sample injection volume - 20µl.

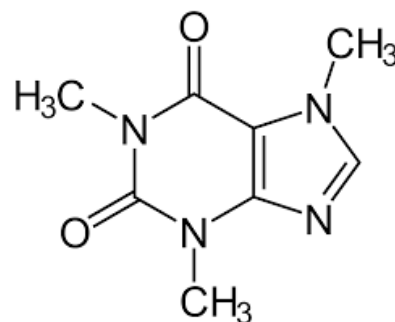
In given conditions was studied the possibilities of quantitative determination of Caffeine; the procedure revealed linear and correlation coefficient R^2 is 0.998.

Based on the received data we can conclude that the developed method can be used for qualitative and quantitative determination of caffeine in different type Energy Drinks.

Introduction

Caffeine is a Purine alkaloid of natural origin, which was isolated as pure from coffee extract in the twenties of the last century. It has an appearance of white crystalline powder or white crystals. It is highly soluble in hot water, slightly soluble in ethanol. It's chemical structure is $C_8H_{10}N_4O_2$, systematic name 1,3,5-trimethylxanthine, molecular mass 194.19g, melting point 236°C, boiling point 178°C, pH 6.9 (1% solution) and its structural formula is as shown in Figure 1. [1,2]

Figure 1. Structural formula of Caffeine



The primary source of caffeine are leaves, seeds or fruits of over 60 plant species - coffee, tea, cocoa seeds, cola fruit and etc. among them coffee is one of the most commonly used products worldwide.

For example, the annual turnover of coffee in USA is 22 billion dollars. Other caffeine containing products such as tea, cocoa, different types of drinks are as well consumable and important. It is noteworthy that over the last years consumption of energy drinks became especially popular, most of which contain caffeine and due to it pituitary gland starts excretion of hormone which stimulates adrenaline production. Adrenaline accelerates heart rate, increases release of glucose by the liver and therefore boosts energy. Caffeine concentration in energy drinks ranges between 10mg/100ml - 40mg/100ml. Recommended daily dose of caffeine is 400-450mg for adults, 300mg for pregnant women, 45mg for adolescents. Caffeine content is about 80-120mg in a cup of coffee. Caffeine is quickly and completely absorbed when taken orally. Peak plasma concentration is achieved in 15-45 minutes. Caffeine improves absorption of other components of the drug. It easily penetrates all the tissues of the body, it is metabolized in the liver, elimination half-life ($T_{1/2}$) is about 3 hours. Frequent use of caffeine containing products may result caffeine addiction which sometimes negatively affects on the body especially on the cardiovascular system. [3,4]

Appears from the importance of object of the study, qualitative and quantitative determination methods of alkaloid caffeine are actual, based on which it will be possible to develop caffeine identification and quantitative determination in caffeine containing products.

According to the applied references there are different methods for qualitative and quantitative determination of caffeine. Method of titration is being offered in State Pharmacopoeia edition XII, for quantitative determination of caffeine. Acetic acid anhydride and chloroform are used for titration solvent, 0.1m Hypochlorous acid is used for titration, indicator is crystal violet. [5]

US Pharmacopoeia considers High-Performance Liquid Chromatography for determining caffeine using a mixture of sodium acetate, water, acetonitrile and glacial acetic acid as a mobile phase.

Theophylline is used for controlling system compliance. Chromatographic system - HPLC with detector 275nm, column 4.6mm X 15cm, flow rate 1ml/m. [1]

European Pharmacopoeia considers caffeine determination by potentiometric titration method. Anhydrous acetic acid and toluene are used for titration solvent, 0.1m Hypochlorous acid is used for titration, the equivalence end-point being determined potentiometrically. [6]

Despite the fact that alkaloid caffeine sometimes has adverse effects on the body, generally this substance does not belong to the group of hazardous substances, US Food and Drug Administration regards it as nonhazardous for all age groups as there is no evidence of proving damage caused by caffeine containing products. However it should be considered that caffeine consumption is regulated according to the directives 2000/13/EC and 2002/67/EC which set certain requirements for using caffeine in food products. [7]

For establishing quality of natural and energy drinks it is important to determine caffeine content in these products. This issue is significant enough as the realization of caffeine containing products on retail market of this group of products reaches 25-30% of gross sales.

Based on the above mentioned data it is reasonable to develop method for caffeine determination, which would be basis to elaborate simple, rapid, sensitive and cost effective method for the quality and quantity determination of the caffeine in energy drinks.

Material and Methods

Reference standard was purchased according to electronic catalogue of Sigma-Aldrich. For experiment was used Acetonitrile (MERCK) and water with purity necessary for HPLC system.

Caffeine determination was performed in the two different following Energy Drinks: WILDER, TRANQUINI.

Method: High-Performance Liquid Chromatography. Mobile phase, solvent, chromatography conditions were selected based on literature data and experiments.

Experimental part

Analyses were conducted on High-Performance Liquid Chromatography. Based on the conducted analyses optimal conditions were selected for the quality and quantitative determination of caffeine by using HPLC.

Experimental conditions

Standard solution:

Stock solution was prepared with the content of 1mg/ml caffeine in order to establish the linearity. From the stock solution were prepared standard solutions with 5 different concentrations :1µg/ml; 2.5 µg/ml; 4 µg/ml; 5 µg/ml; 8 µg/ml. Mobile phase was used as a solvent.

Instrumentation:

High-Performance Liquid Chromatograph: STAYER Gradient chromatography system. The injector was a model Rheodyne 7725i , with injector loop 20µl.

Analytical column: Phenomenex® Luna® 5 µm C18(2) 100 A/ LC Column 250 x 4.6 mm; column temperature - 25°C;

Mobile phase: acetonitrile-water (40% : 60%)

Conditions for chromatography:

Detection: UV detection at 254 nm

Eluente Flow rate: 0.7ml/m

Column temperature: 25°C

Injection volume: 20µl

Results and discussion

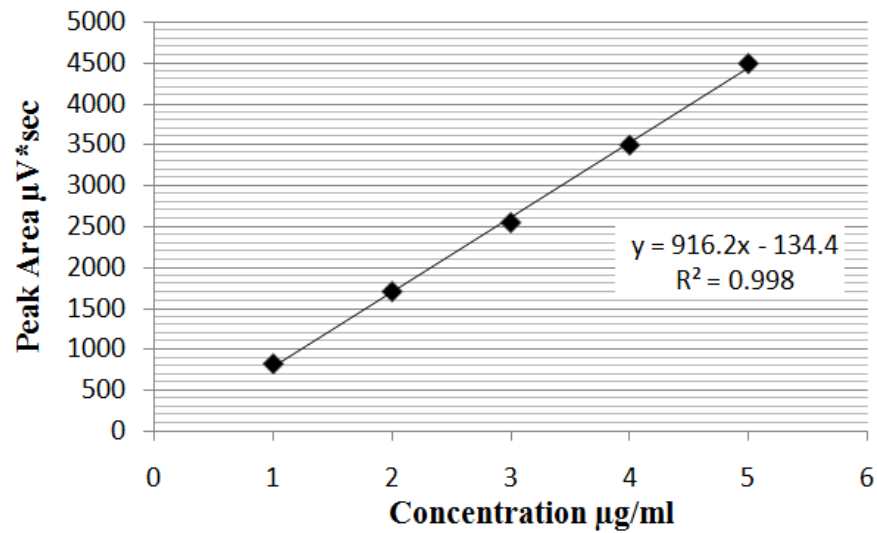
According to chromatogram, caffeine retention time under above mentioned conditions was 4.5 minutes.

Linearty

Concentration - Peak area relationship was summarized in Table 1. According the table was done calibration curve, which is shown in Figure 2.

Table 1: Caffeine Concentration - Peak area relationship data

Standard Solution No.	Concentration $\mu\text{g/ml}$	peak area $\mu\text{V}\cdot\text{sec}$
1	1	817
2	2	1704
3	4	2550
4	5	3500
5	8	4500

**Figure 2.** Calibration curve

The results on the calibration curve display linear relationship. The correlation coefficient R^2 is 0.998.

Determination of caffeine contents in energy drinks

Developed method was used for determination of caffeine in two different energy drinks, have been applied the same experimental conditions.

Concentration of the working solution was $100\mu\text{g/ml}$ energy drinks. Mobile phase was used as a solvent.

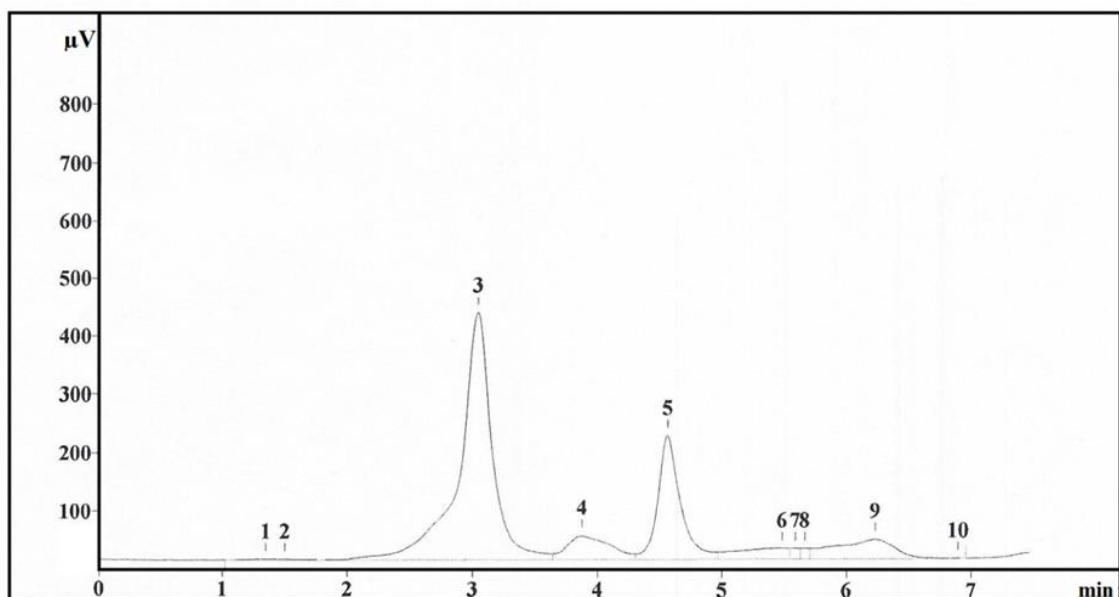
**Figure 3.** Chromatogram of Wilder

Figure 3 and Figure 4 present chromatogram, obtained from analysis of two different energy drinks.

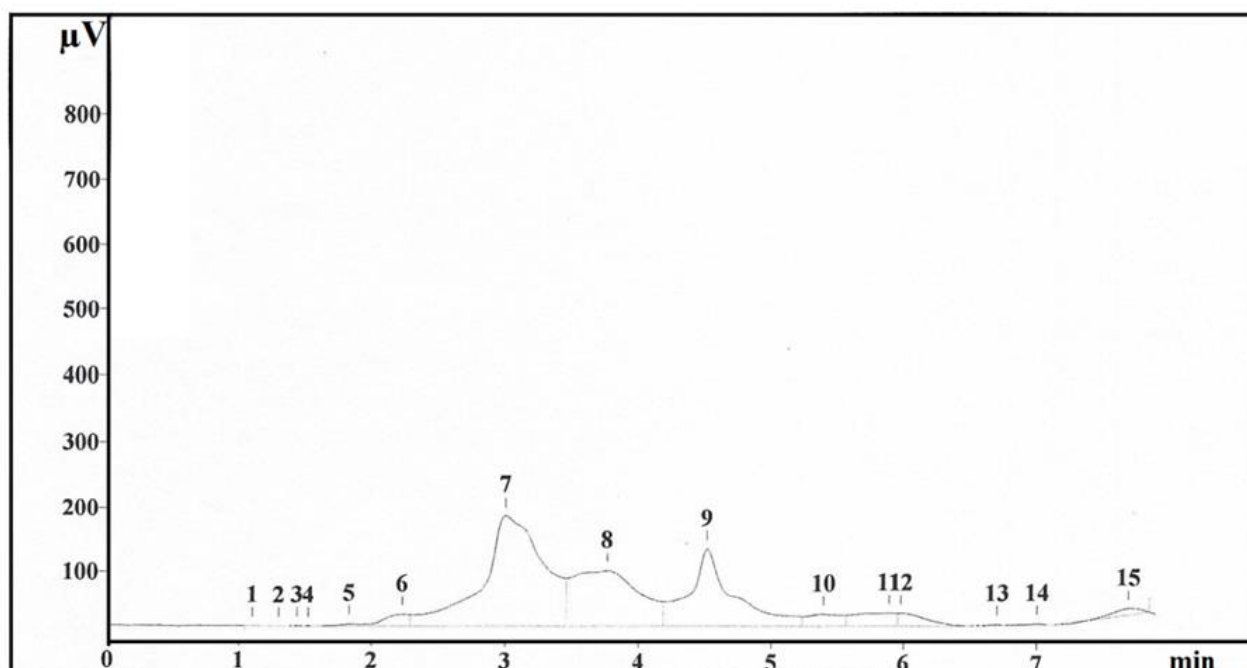


Figure 4. Chromatogram of TRANQUINI

According to the received chromatograms, caffeine determination HPLC method, which was developed experimentally, is valid for determining caffeine content in energy drinks.

Conclusion

The results are shown that the simple, rapid, sensitive and cost effective method was developed for caffeine identification and quantitative determination. It takes only five minutes and one type of organic solvent for caffeine determination by developed method.

Based on the received data we can conclude that the developed method can be used for qualitative and quantitative determination of caffeine in different type Energy Drinks.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. US Pharmacopea 32th edition,, 2009;
2. Pharmaceutical chemistry, B. Chumburidze, 2009
3. Medical products, M.D. Mashkovski, 15th edition, 2012
4. Coffee Culture: Local Experiences, Global Connections; Catherine M. Tucker, 2011
5. State Pharmacopoeia 15th edition,, 2007
6. European Pharmacopoeia 7th Edition , 2011
7. Violeta Nour, Ion Trandafir, Mira Elena Ionica, Chromatographic Determination of Caffeine Contents in Soft and Energy Drinks Available on the Romanian Market, Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 2010, 11 (3).

ენერგეტიკულ სასმელებში კოფეინის განსაზღვრის მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფიული მეთოდების შემუშავება

თ.მურთაზაშვილი, მ.ჯოხაძე*, კ.სივსივაძე, ბ.ნოზაძე, ნ.იმნაძე
თსსუ, ფარმაცევტული და ტოქსიკოლოგიური ქიმიის დეპარტამენტი
 **თსსუ, ფარმაკოგნოზიის და ბოტანიკის დეპარტამენტი*
ვაჟა ფშაველას გამზირი № 33, 0177 თბილისი, საქართველო.

რეზიუმე

უკანასკნელ წლებში პოპულარული გახდა კოფეინის დამატება ენერგეტიკულ სასმელებში. აღნიშნულიდან გამომდინარე მნიშვნელოვანია კოფეინის განსაზღვრის მეთოდების ოპტიმიზაცია მისი თვისობრივი და რაოდენობრივი განსაზღვრის მიზნით. მოცემული კვლევის ფარგლებში შემუშავებულია კოფეინის განსაზღვრის სწრაფი და მგრძობიარე მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფიული მეთოდი.

კოფეინის განსაზღვრისას მოძრავ ფაზად შეირჩა აცეტონიტრილი 40% - წყალი 60%. ქრომატოგრაფირების პირობები: UV დეტექტირება – 254ნმ, სვეტი Phenomenex® Luna® 5 µm C18 (250 x 4.6 მმ). მიღებული შედეგები უჩვენებს სწორხაზოვან დამოკიდებულებას, კორელაციის კოეფიციენტი R^2 არის 0.998. ჩატარებული კვლევების საფუძველზე, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ შემუშავებული მეთოდი შესაძლოა გამოყენებული იყოს სხვადასხვა ენერგეტიკულ სასმელებში კოფეინის თვისობრივი და რაოდენობრივი განსაზღვრის მიზნით.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОФЕИНА В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ НАПИТКАХ

Т.Мурташвили, М.Джохадзе*, К.Сивсivadze, Б.Нозадзе, Н.Имнадзе
Тбилисский государственный медицинский университет, департамент фармацевтической и токсикологической химии

**Тбилисский государственный медицинский университет, департамент фармакогнозии и ботаники*
Проспект Важа-Пшавела №33, 0177 Тбилиси, Грузия

РЕЗЮМЕ

В последние годы стало популярным добавление кофеина в энергетические напитки. Исходя из вышеотмеченного, важное значение имеет оптимизация методов определения кофеина с целью его качественного и количественного определения. В пределах настоящих исследований разработан быстрый и чувствительный метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения кофеина.

При определении кофеина в качестве подвижной фазы подобран ацетонитрил 40% - вода 60%. Условия хроматографирования: UV детектирование - 254 нм, колонка Phenomenex® Luna® 5 µm C18 (250 x 4.6 мм). На основании полученных результатов можно сделать заключение, что разработанный метод может быть использован с целью количественного и качественного определения кофеина в различных энергетических напитках.

THE USE OF MODERN PHYSICAL-CHEMICAL METHODS OF SUBSTANCE ANALYSIS IN THE ANALYSIS OF GEORGIAN RED WINE

M.Labartkava

University "Geometri". Tbilisi, Georgia;
mikheillabartkava@gmail.com

Georgia is rightly considered as one of the motherlands of **grape vine** (*vitisvinifera*), that is confirmed by the fact that: at present time Georgia produces 465 varieties of vine. In the present work we aimed to study the full chemical composition of the grapes varieties – "Aleksandrouli" and "Mujuretuli" used for making one of the most famous wine "Khvanchkara" with application of modern methods to find out and state the composition and structure of substances with LC/MS, LC/NMR and LC/NMR/MS system.

In the field of analytical chemistry, there are many well-established techniques for identifying unknown compounds. Many of these are single techniques such as nuclear magnetic resonance (NMR) and infrared (IR) spectroscopy, in which the sample is analyzed directly. However, for mixtures, initial separation of the components before analysis greatly facilitates detection and identification by separating overlapping components. This can be achieved with simple systems such as gas chromatography (GC) combined with flame ionization, (FID), flame photometric (FPD) and nitrogen/phosphorus (NPD) detectors, as well as the so-called hyphenated systems, in which spectroscopic detectors are used. These include high-performance liquid chromatography (HPLC) combined with ultraviolet (UV), fluorescence, NMR and mass spectrometry (MS) detectors.

Combined liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS) has advanced rapidly from its early development in the 1970s and is now a standard technique. There are many commercial systems available and the detection sensitivity can reach very low levels. For drug detection and metabolism and environmental studies, the commonly required detection limits in the ng-mg range are readily attainable. Combined liquid chromatography/nuclear magnetic resonance spectroscopy (LC/NMR) was proposed over 20 years ago, but did not capture the imagination of researchers/developers due to its inherently poor sensitivity. Relatively recent design improvements have improved sensitivity and the technique is now established. In practice, use of either LC/MS or LC/NMR alone can often solve analytical problems but there are occasions when they fail and extra techniques are required to solve the problem. In these cases, using both LC/MS and LC/NMR can provide extra information and structural identity. It seems a natural progression to combine the two systems into one integrated LC/NMR/MS system.

LC/NMR was first proposed in the late 1970s but took off only when instrumental developments such as high magnetic field, better coil design and solvent suppression techniques permitted detection limits to be lowered to useful levels. Typical layout of a LC-NMR system. The eluent from the HPLC column generally passes through a flow cell for UV detection, in order to determine when the analyte peaks are eluting. The flow passes to a probe that sits within the NMR magnet. There are several types of probe design but the key in all cases is to wind the coil directly around the cell itself, to reduce the gap between the coil and the cell. This maximises the ratio between the volume of the cell and the volume of the coil (known as the filling factor) and increases the signal-to-noise ratio. There are three main modes of operation in the LC-NMR system: continuous-flow, stopped-flow and loop collection. In continuous-flow mode, all the column eluent flows to the cell continuously during the HPLC run, and NMR spectra are recorded over the whole time. One advantage of this approach is that all components are sampled, including those that do not give UV signals. However, relatively high concentrations of analyte are required (1-5 mg on column) depending on field strength. In stopped-flow mode, the HPLC flow is stopped while NMR spectra are recorded for a particular HPLC peak, then is turned on again. A series of peaks may be measured this way during the run. The UV detector, or prior knowledge of HPLC retention times, is generally used to signal when to stop the flow. In this way, longer NMR acquisition times, traditional NMR techniques (such as two-dimensional NMR) and smaller component concentrations can be accommodated. Stopping the flow does not usually affect chromatographic resolution. For loop collection, the HPLC fractions are collected in their own capillary loops during the HPLC run. After the run is completed, the individual loops are eluted for NMR analysis. This is useful when long analysis times are required, for example with small amounts of sample (less than 500 ng) or in 2-dimensional experiments. The loops can also be removed and stored for later or repeated analysis. Alternatively, the fractions can be collected from a different HPLC instrument and brought to the LC-NMR instrument for

analysis. The advantages of LC/NMR include the ability to distinguish between isomers, whether structural, conformational or optical. Also, the method is non-destructive, so fractions can be recovered after analysis and stored, if required, for later experiments. The volatility of the buffers is not an issue. Unlike in LC/MS, both volatile and non-volatile buffer systems are suitable.

There are effectively two ways of linking HPLC to two detector systems: in series and in parallel. With the former combination, the effluent from the column goes to each detector in turn. This has the disadvantage that it is much more difficult to correlate the results from each system for a particular component in a mixture, because it is analyzed at different times in each detector. Additionally, series connection can induce leaks from the NMR flow probe caused by pressure differences between the NMR and MS systems. With a parallel system, the flow from the HPLC is split between both detectors. This makes it easy to adjust the split flows, depending on the type of experiment required. For example, an analyte can be detected simultaneously in both systems. Alternatively, the MS data, which can be acquired rapidly, may be used to direct the NMR experiments, for example to concentrate on one particular eluting peak.

In LC/NMR, one of the main concerns is how to suppress the NMR signals from the solvent, which would otherwise mask the analyte signals. This can be achieved using solvents that minimise contributions to the ^1H NMR spectrum, such as acetonitrile in D_2O that is pH-adjusted with sodium phosphate. This is fine for LC/NMR alone but causes problems in MS due to deposition of the phosphate salts in the source. Alternative modifiers for the solvent include aqueous trifluoroacetic acid, but this again creates problems in the mass spectrometer by suppressing ionization of acidic analytes. Formic acid (pH-adjusted with ammonium formate) is used in many experiments because it gives a single proton resonance in NMR away from most analytes (around 9 ppm) and does not suppress ionization of acids in the mass spectrometer. To eliminate the proton NMR signals altogether, deuterated solvents, such as D_2O , acetonitrile- d_3 and methanol- d_4 are generally used. However, they cause problems by initiating H/D exchange with the analyte, so giving a false measurement of molecular mass by MS. On the other hand, H/D exchange can be exploited in MS to determine the number of exchangeable H atoms in the analyte. If the occurrence of H/D exchange is considered undesirable in a particular experiment, it can be reversed by the post-column addition of protic solvents (H_2O , MeOH) to the flow to initiate back exchange. In order to remove any interferences from solvent signals during NMR analysis, solvent suppression techniques are employed, the main ones being presaturation and WET (Water suppression Enhanced through T1 effects). The former is a long-standing method that uses shaped pulses to saturate the solvent resonance(s). The WET method uses selective pulses to excite the solvent resonances then dephasing gradient pulses to destroy them. The two techniques take 0.5-2 s and 50-100 ms, respectively, so the WET method is preferred for continuous-flow NMR.

One major disadvantage with NMR is its insensitivity: relatively large amounts of analyte are required to give good signals, compared with MS. For proton NMR, 1-5 micro-g on-column in flow mode will produce a good signal, whereas only ng amounts or less are needed for MS. This difference is overcome by splitting the column flow after the UV detector, with 2-5% being directed to the mass spectrometer and the remainder to the NMR spectrometer. For optimum sensitivity in NMR, good HPLC separation with sharp eluting peaks is essential. This will also help to avoid co-interference between the eluting components, although signals from simple mixtures of a few components can be resolved. The level of separation employed is also good enough for mass spectrometry. In many experiments, the mass spectrometer is used to determine molecular masses only, in order to confirm the structure determined by NMR spectroscopy. In these cases, ion trap or quadrupole mass spectrometers can be employed. These are also the most common instruments on the market that many labs have, so the main components for a combined system may be already in place. Since NMR or MS alone solves about 80-90% of the analytical problems, the combined LC-NMR-MS system need only be connected up for those 10-20% of insoluble problems.

Our purpose is to analyze the Georgian red wine "Khvanchkara" for the first time. The experiment results of the study ^1H and ^{13}C Chemical Shifts, Proton Multiplicity and J_{HH} for assigned Compounds in Georgian Wine Khvanchkara are given below :

acetic acid/acetates 2.06 (s, $\hat{\text{a}}\text{CH}_3$)/23.42 alanine 1.47 (d, 7.2, $\hat{\text{a}}\text{CH}_3$)/17.17; 3.80 (RCH)/54.79 γ -aminobutyric acid (GABA) 1.94 ($\hat{\text{a}}\text{CH}_2$); 2.48 (RCH₂); 3.03 (γCH_2) arginine 1.68 (m, γCH_2); 1.90 (m, $\hat{\text{a}}\text{CH}_2$); 3.22 (t, δCH_2) caffeic/ trans-caftaric acid 6.42 (d, 16.0, RCH); 6.91 (d, C5H); 7.12 (d, C6H); 7.67 (d, 16.0, $\hat{\text{a}}\text{CH}$) citric acid 2.75 (d, 16.4, R, γCH)/46.54; 2.95 (d, 16.4, R', γCH) p-coumaric/CCCC trans-coutaric acid 6.42 (d, 16.0, RCH); 6.91 (d, C3H/C5H); 7.56 (d, C2H/C6H); 7.67 (d,16.0, $\hat{\text{a}}\text{CH}$) disaccharide 5.16 (d, 3.9, C1H)/97.02 ethanal 2.23 (d, 3.0, CH₃); 9.67 (q, CH) ethanol 1.17 (t, 7.2,

CH₃)/19.56; 3.64 (q, 7.2, CH₂)/60.19 ethyl acetate 1.26 (t, 0.2, CH₃); 4.12 (q, 7.2, CH₂) formic acid 8.32(s, HCOOH)/169.8 R-fructose 4.09 (C₃H)/84.68 α-fructose 4.09 (C₃H, C₄H)/77.56 gallic acid 7.12 (s, C₂H, C₆H, ring)/112.37 R-glucose 5.20 (d, 3.7, C₁H)/95.15 α-glucose 4.61 (d, 8.0, C₁H)/99.10; 3.25 (dd, C₂H) p-hydroxybenzoic acid 6.67 (d, 3.3, C₃H, C₅H, ring)/113.7; 7.54 (d, 3.3, C₂H, C₆H, ring)/129.9 isobutanol (2-methyl-1-propanol) 0.87 (d, 6.7, CH₃); 1.73 (m, CH); 3.36 (d, CH₂OH) isopentanol (3-methyl-1-butanol) 0.88 (d, 6.7, CH₃); 1.43 (q, CH); 1.64 (CH₂); 3.61 (t, 6.7, CH₂OH) lactic acid 1.38 (d, 7.0, αCH₃)/22.41; 4.31 (q, RCH) leucine 0.95 (t, δ, δ' CH₃); 1.72 (αCH₂, γCH) malic acid 2.71 (dd, 6.0; 12.8, αCH)/39.48; 2.82 (dd, α'CH); 4.45 (RCH)/69.81 methanol 3.35 (s, CH₃)/46.15 2-methyl-1-butanol 0.87 (d, CH₃); 0.88 (t, CH₃); 1.10 (m, 1/2CH₂); 1.38 (m, 1/2CH₂); 1.53 (m, CH); 3.38 (dd, CH₂OH); 3.47 (dd, CH₂OH) niacin 8.0 (dd, C₅H); 8.82 (dd, C₄H, C₆H); 9.11 (C₂H) 2-phenylethanol 2.76 (CH₂); 3.74 (CH₂OH); 7.28 (m, ring); 7.34 (m, ring) proline 1.99 (m, γCH₂)/26.40; 2.06 (α'CH)/31.57; 2.33 (m, αCH)/31.57; 3.32 (δ'CH)/49.07; 3.42 (δCH)/49.07; 4.11 (RCH)/63.76 1-propanol 0.88 (t, 7.5, CH₃); 1.53 (m, CH₂); 3.55 (t, 6.8, CH₂OH) pyruvic acid 2.35 (s, αCH₃) succinic acid 2.62 (s, R, αCH₂)/31.74 tartaric acid 4.41 (s, RCH) threonine 1.42 (γCH₃); 4.42 (αCH) tyrosine/tyrosol 6.83 (d, C₃H, C₅H, ring)/118.13; 7.15 (d, C₂H, C₆H, ring)/133.30; 6.87 (d, C₃H, C₅H, ring)/118.46; 7.17 (d, C₂H, C₆H, ring)/133.80 uridine 4.17 (C₄H); 4.29 (C₃H); 5.87 (C₅H ring, C₁H); 7.88 (C₆H ring) a s) singlet; d) doublet; t) triplet; q) quartet; dd) doublet of doublets; m) multiplet.

Currently, there are works in progress for full Aroma Compound analysis of the following grape varieties: "Alexandrouli" and "Mujuretuli", which will be used in order to develop an "Electronic Nose".

ნივთიერებათა შედგენილობისა და აღნაგობის კვლევის თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენება ქართული წითელი ღვინის ანალიზში

მ.ლაბარტკავა

უნივერსიტეტი „გეომედი“, თბილისი, საქართველო

mikheillabartkava@gmail.com

რეზიუმე

საქართველო სამართლიანად ითვლება კულტურული ვაზის (*Vitis vinifera*) სამშობლოდ, რის დასადასტურებლად მოჰყავთ ის ფაქტი, რომ საქართველოში ცნობილია 465-ზე მეტი ჯიშის ვაზი. წინამდებარე ნაშრომი ეძღვნება ერთ-ერთი ყველაზე ცნობილი ღვინის სახეობის-ხვანჭკარას დასამზადებლად გამოყენებული ვაზის ჯიშების - ალექსანდროულის და მუჯურეთულის სრული ქიმიური ანალიზის ჩასატერებლად კვლევის თანამედროვე კომბინირებული მეთოდების: ქრომ-მასის, ქრომ-მას-ბმრ, თხევადური ქრომატოგრაფია-ბმრ-ქრომ-მასის კომპლექსურ გამოყენებას, რაც ერთის მხრივ ხელს შეუწყობს ღვინის პასპორტის შექმნას და აქედან გამომდინარე ფალსიფიკაციის პრობლემის აღმოფხვრას და მეორე-მიღებული შედეგები შესაძლებელს გახდის ე.წ. „ელექტრონული ცხვირის“ დამზადებას, რაც ბევრად გააადვილებს ექსპრეს-ანალიზის ჩატარებას.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УСТАНОВЛЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ГРУЗИНСКИХ КРАСНЫХ ВИН

М.О.Лабарткава

Университет «Геомеди», Тбилиси, Грузия

mikheillabartkava@gmail.com

РЕЗЮМЕ

Грузия по праву считается родиной винограда культурного (*vitis vinifera*), опираясь на тот факт, что в Грузии растет около 465 сортов винограда. Целью настоящей работы является определение полного химического состава сортов винограда "Александровли" и "Муджуретули", используемых для приготовления вина "Хванчкара". Анализ проводили с использованием комбинированных методов анализа: хром-масс, хром-масс-ЯМР, жидкостная хроматография-ЯМР-хром-масс-спектрометрия. Проведение полного химического анализа позволит составить паспорт вина и тем самым исключить его фальсификацию, а также сделать шаг в сторону изготовления т.н. "электронного носа".

INFLUENCE OF ULTRASOUND ON SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF OILS FROM BOTANIC MATRIX

Ketevan Ebralidze, Miranda Khachidze, Giorgi Kandelaki, Vladimer Tsitsishvili

TSU PetreMelikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, 31 A.Politkovskaia, Tbilisi, Georgia
ketiebralidze@yahoo.com

In the process of extraction of oils from vegetable matrices by supercritical fluids it is very important to choose the correct process parameters – increase in temperature leads to a decrease in yield, while at high pressure the yield is growing, though in this case the density of the fluid and the solubility of the substances increases, so the extracted mixture is more complex. With a view to enhancing the applied yield the ultrasonic extractor combined with supercritical have been used, allowing lower pressure and temperature. Ultrasound provides a high yield, but with several decrease of selectivity. In general, the choice of method depends on the properties of the target product.

In recent years, there has been an increasing interest in essential oils extracted from various herbs and agro-industrial waste materials. Over a long period of time essential oils were used as a food additives or fragrances. Newly discovered properties of essential oils include antibacterial, antifungal, antioxidant and anti-inflammatory activities. They are now widely used as natural insecticides, cosmeceuticals, and aroma therapeutic agents. Essential oils have a complex composition, containing from a few dozen to several hundred constituents, especially hydrocarbons and oxygenated compounds. Different methods are used to separate these oils from the various plant materials. The composition of oil may vary to a large extent depending on the extraction method used. The steam distillation is a traditional technique for essential oils. Disadvantage of this method is thermal degradation, hydrolysis and solubility in water of some compounds that alter the flavor and fragrance profile of many essential oils extracted by this technique.

Supercritical fluid CO₂ extracts, are extremely pure plant extracts produced from a relatively new and highly efficient extraction process. In practice, SFE is performed generally using carbon dioxide (CO₂) for several practical reasons: CO₂ has moderately low critical pressure (74 bar) and temperature (32 °C), is non-toxic, non-flammable, available in high purity at relatively low cost, and is easily removed from the extract. Supercritical CO₂ has a polarity similar to liquid pentane and thus is suitable for extraction of lipophilic compounds. Thus, taking into account the lipophilic characteristic of plant essential oils, it is obvious that SFE using CO₂ emerged as a suitable environmentally benign alternative to the manufacture of essential oil products.

The commercial production of supercritical plant extracts has received increasing interest in recent decades and has brought a wide variety of products that are actually in the market. CO₂ extraction produces superior herbal extracts that find wide use in the flavoring and herbal medicine industries. CO₂ extracts are oils similar to distilled essential oils that can be used in aromatherapy and natural perfumery to great benefit.

One of the main aspects that should be considered in SFE is the extraction optimization.

The use of the optimum values for the different variables influencing the SFE extractions could significantly enhance the recovery of extraction yield of a target compound. On the one hand, the increasing of temperature results in the decrease of solvent density thus decreases the solubility and yield of oil. Increase of pressure increases density of CO₂, which induce complex extraction and makes difficult analysis of mixture. For example, volatile oils can be extracted from a plant with low pressures (100 bar), whereas liquid extraction would also remove lipids. Lipids can be removed using pure CO₂ at higher pressures, and then phospholipids can be removed by adding ethanol to the solvent [1]. The same principle can be used to extract polyphenols and unsaturated fatty acids separately from wine wastes [2]. Generally, higher pressure increases solubility. The effect of temperature is less certain, as close to the critical point, increasing the temperature causes decreases in density, and hence dissolving power. At pressures well above the critical pressure, solubility is likely to increase with temperature [3]. Addition of low levels of modifiers (sometimes called entrainers), such as methanol and ethanol, can also significantly increase solubility, particularly of more polar compounds.

Optimizing flow rate, operator takes into account, that the flow rate of supercritical carbon dioxide should be measured in terms of mass flow rather than by volume because the density of the CO₂ changes according to the temperature both before entering the pump heads and during compression. Coriolis flow

meters are best used to achieve such flow confirmation. To maximize the rate of extraction, the flow rate should be high enough for the extraction to be completely diffusion limited (but this will be very wasteful of solvent). However, to minimize the amount of solvent used, the extraction should be completely solubility limited (which will take a very long time). Flow rate must therefore be determined depending on the competing factors of time and solvent costs, and also capital costs of pumps, heaters and heat exchangers. The optimum flow rate will probably be somewhere in the region where both solubility and diffusion are significant factors.



Laboratory Supercritical Fluid Extractor (left) and ultrasound extraction (right)

The disintegration of cell structures (lysis) by means of ultrasound is used for the extraction of intracellular compounds [4]. The ultrasound technique is based on the formation of ultrasonic waves of high frequency, which are capable of causing cavitations due to expansion and contraction cycles undergone by the material. Such cycles disrupt the cell walls of the vegetable matrix, favoring the penetration of the solvent and mass transfer, thus increasing the extract yield.

In particular the extraction of enzymes and proteins stored in cells and subcellular particles is a unique and effective application of high-intensity ultrasound [5], as the extraction of organic compounds contained within the body of plants and seeds by a solvent can be significantly improved. Therefore ultrasound has a potential benefit in the extraction and isolation of novel potentially bioactive components, e.g. from non-utilized by-product streams formed in current processes. Ultrasound can also help to intensify the effects of enzyme treatment, and by this reduce the amount of enzyme needed or increase the yield of extractable relevant compounds.

Ultrasonication is often used to improve the extraction of lipids and proteins from plant seeds, such as soybeans (e.g. flour or defatted soybeans) or other oil seeds. In this case, the destruction of the cell walls facilitates the pressing (cold or hot) and thereby reduces the residual oil or fat in the pressing cake. The influence of continuous ultrasonic extraction to the yield of dispersed protein was demonstrated by Moulton et al. [6]. The sonication increased the recovery of dispersed protein progressively as the flake/solvent ratio changed from 1:10 to 1:30. It showed that ultrasound is capable to peptize soy protein at almost any commercial throughput and that the sonication energy required was the lowest, when thicker slurries were used. It is mentioned [7], that the method is applicable to citrus oil from fruits, oil extraction from ground mustard, peanut, rape, herb oil (echinacea), canola, soy, corn, etc.

Influence of ultrasound on supercritical fluid extractions of tea seed, grape seed, and orange and tangerine peel oil has been studied.

Based on the yield of extraction, the favorable conditions for supercritical fluid extraction grape and tea seed oils are: T at 60 °C, P at 250 atm., time at 4 hours. While ultrasound was applied as in USFE, the following parameters were preferred: T at 40 °C, P at 200 atm., time at 3.5 hours. The results show that supercritical fluid extraction with the assistance of ultrasound could reduce the temperature, pressure, as well as time used in the process. Compared with SFE, USFE could give a 5% increase in the yield in case of grape seed and 7% for tea seeds.

Ultrasound assisted supercritical fluid extraction method were applied as a first step in complex processing of tangerine and orange peel to recover essential oils. The yield of the oil increases up to 10%,

but color becomes more intensive and composition more complex, which means that selectivity decreases.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Tanaka, Y.; Takeshi, O. Extraction of Phospholipids from salmon roe with supercritical carbon dioxide and an entrainer. Journal of Oleo Science (Japan Oil Chemists Society), 2004, v. 53, No 9, p. 417–424.
2. Aizpurua-Olaizola, O.; Ormazabal, M.; Vallejo, A.; Olivares, M.; Navarro, P.; Etxebarria, N.; Usobiaga, A. Optimization of Supercritical Fluid Consecutive Extractions of Fatty Acids and Polyphenols from Vitis Vinifera Grape Wastes. Journal of Food Science, 2015, v. 80, p. E101–E107.
3. <http://eng.ege.edu.tr/~otles/SupercriticalFluidsScienceAndTechnology/Wc488d76f2c655.htm>
4. El'piner, I.E. Ultrasound: Physical, Chemical, and Biological Effects. Consultants Bureau, New York, 1964, p. 53-78.
5. Kim, S.M. and Zayas, J.F. Processing parameter of chymosin extraction by ultrasound. J. Food Sci., 1989, v. 54, p. 700.
6. Moulton, K.J., Wang, L.C. A Pilot-Plant Study of Continuous Ultrasonic Extraction of Soybean Protein. J. Food Sci., 1982, v. 47, p. 82.
7. <https://www.hielscher.com/extraction>

ულტრაბგერის გავლენა მცენარეული მატრიცებიდან ზეთის სუპერკრიტიკულ ექსტრაქციაზე

ქეთევან ებრალიძე, მირანდა ხაჩიძე, გიორგი კანდელაკი, ვლადიმერ ციციშვილი
*ოსუ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი,
 0186, თბილისი, ა.პოლიტკოვსკაიას ქ. 31*

რეზიუმე

სუპერკრიტიკული ფლუიდებით ექსტრაქციის დროს მნიშვნელოვანია სწორად შერჩეული პარამეტრები. ტემპერატურის გაზრდა ამცირებს გამოსავალს, ხოლო წნევის გაზრდით გამოსავალი იზრდება, თუმცა ძალიან მაღალ წნევებზე იზრდება ფლუიდის სიმკვრივე და საექსტრაქციო ნივთიერებების ხსნადობა, რის შედეგადაც მიიღება უფრო მრავალკომპონენტური ექსტრაქტი. გამოსავალის გაზრდის მიზნით გამოყენებულია სუპერკრიტიკულთან შერწყმული ულტრაბგერითი ექსტრაქტორი, რომელიც დაბლა წევს წნევასა და ტემპერატურას, თუმცა ამ დროს მცირედ იკლებს სელექტურობა. ზოგადად მეთოდის შერჩევა დამოკიდებულია სამიზნე ზეთის ან სხვა პროდუქტის თვისებებზე.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЭКСТРАКЦИЮ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ СУПЕРКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

К.Эбралидзе, М.Хачидзе, Г.Канделаки, В.Цицишвили

Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили Тбилисского государственного университета им. И.Джავахишвили, 0186, ул. А.Политковской 31, Тбилиси, Грузия

РЕЗЮМЕ

В процессе экстракции масел из растительных матриц суперкритическими жидкостями весьма важно правильно подобрать параметры процесса – повышение температуры приводит к понижению выхода, в то время как при высоком давлении выход растёт, хотя в этом случае увеличивается плотность жидкости и растворимость извлекаемых веществ, в результате чего получается более многокомпонентный экстракт. С целью повышения выхода применён объединённый с суперкритическим ультразвуковой экстрактор, благодаря чему возможно понизить давление и температуру. Ультразвук обеспечивает высокий выход, но при этом несколько уменьшается селективность. В целом выбор метода зависит от свойств целевого продукта.

INNOVATIVE FORMULATIONS OF MEANS OF PLANTS PROTECTION BY USE OF LOCAL RAW MATERIALS

O.Lomtadze, A.Dolidze, N.Shalvashvili

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Tbilisi State University

Were developed new compositions preparation against pests and diseases of plant: Insekto-acaricide "Antipest", Fungicide "Antifungal", a drug against of hibernating pests "Proinsekt" and nutritious preparation «Si-humat". These compositional formulations have been developed for integrated protect plants from pests. Compositions of preparations contain approved, tested and efficient components as formulations that are adapted to the local conditions. In this case, by using of local raw materials in preparation of compositions the peculiarities of various countries can be considered. Such compositions together with the maintenance and improvement of efficiency are significantly cheaper (20%) and are customized to the local market requirements. Preparations had been tested during 3 years in field conditions with the positive results for protection of vine, peach and other plant cultures.

The turpentine oil obtained from the pine pitch as an additive to the main active substance synthetic pyrethroid is used in the formulation of insecto-acaricidal preparation "Antisept". On its basis in a new composition of the formulation together with acquired repellent properties the insecto-acaricidal activity had been increased. That was revealed in prolonged impact on the pests from 15-18 days up to 22-25 days. Prolonged activity of preparation is covering the duration of pests' development cycle and the low concentration of active substance is sufficient for pests' destruction. On the results of field trials (Table. 1) the efficiency "Antipest" when the content of 30-40% less of the active substance (cypermethrin) is at a level "Arivo" - expensive imported drug.

Table 1. The relative efficiency "Anapaest" and "Arrivo" against to pests

N	Preparation name	Consumption of preparation per hectare, L	Content of pyrethroid in a 1 L preparation, L	Dissemination of the codling moth on fruit %	Dissemination of California <i>Quadraspidiotus perniciosus</i> on fruits, %	Dissemination of the circle moth on leaves, %
1	Antipest	0,3	0,25	4,1	3,6	2,6
2	Arrivo	0,3	0,17	3,7	3,2	2,1

Consequently, the preparation "Antisept" with a small content of parathyroid and a low ecological load has the same effectiveness as the expensive imported insecto-acaricidal preparations. The efficiency of "Antisept" application against the various pests of vine and fruit (*Lobenzia botrana*, *Grapholita molesta*, mites, greenflies) has been confirmed by the conducted field tests within the frame of grant projects of the SRNSF.

Fungicide preparation "Antifungal" was prepared based on hydro and zinc dihydrogen phosphate. It was developed due to strict ecological requirements to the food products for replacement the fungicides containing heavy metal - copper. Water soluble hydro- and dihydrogen phosphates are obtained by interaction of orthophosphoric acid (40-50 % Mass. on P₂O₅) with zink oxide (10-15% mas.) at 25⁰C. That hydro- and dihydrogen phosphates have no any acute and chronic toxicity, local irritant activities and cumulative properties. Prolonged action of preparation on the skin and mucous do not cause local and general allergic reaction has not any mutagenic activity. Preparation does not cause corrosion of metals. The fungicidal activity of the environmentally safe "Antifungal" according to the conducted field tests (Table 2,3) is almost the same as effectiveness of the Bordeaux mixture with the average level of the toxicity.

Thus, replacement of the copper-containing preparations by the new preparation "Antifungal" has extreme importance for environment and human health protection, and for expanding of export opportunities of local wines.

Table 2. The relative efficiency “Antifungal” and “Bordeaux mixture” against powdery mildew of vines

Group of grapes	Preparation	Content of active ingredient in the working solution, %	dissemination of powdery mildew, %
experienced	Antifungal	2,0	2,5
reference	Bordeaux mixture	3,0	2,2
Control: not sprayed vines	–		19.5

Table 3. The relative efficiency “Antifungal” and “Bordeaux mixture” against Peach leaf curliness

Group of peach trees	Used fungicide	preparations spray phase	Used fungicide concentration	dissemination of disease	Biological Effectiveness
Experienced	Antifungal	before bud swelling	2.0	4.2	94.4
		After the flowering	1.0		
Reference	Bordeaux mixture	before bud swelling	3.0	2.1	97.2
		After the flowering	1.0		
Control: not sprayed trees	–			75.3	

“Proinsect”, the preparation against winterers of pests is the concentrated water-oil emulsion with high content of oil phase (up to 80 %). Paraffinic oil is used as an oil phase. Obtaining of a stable suspension with water is guaranteed by the content of two Surface active agents - hydrophilic and organophilic. Preparation is dissolved in water (1:50 ratio) and obtained working fluid contains high content of oil that determines the reliable prolonged fixation of the preparation on the plants, even in case of rain. On the results of field trials (Table. 4) by the effectiveness of "Proinsect" has a best indicator of than its foreign analogue " Sipkamol E ".

Table 4. The relative efficiency “Anapaest” and “Arrivo” against to pests

Group of peach trees	Preparation	Used preparations concentration	Dissemination of California Quadrspidiotus perniciosus on fruits, %	Dissemination of the circle moth on leaves, %
Experienced	Proinsect	1.5	2,6	3,0
Reference	Sipkamol E	1,5	3,5	3,7
Control not sprayed trees			28,6	12,0

For the originality of recipe preparation "Proinsect" we received a patent for an invention - P 5346.

Silicon-containing humic preparation “Si-humat” is prepared on the base of humic acids isolated from local brown coal (Akhaltikhe) that were treated with potassium hydroxide. In the condition of mechanic and chemical interaction of humics and finely dispersed diatomites humic compound enriched by the active silicon is obtained. The preparation increases the strength and sustainability of plant leaves and young shoots against various diseases and pests. High content of silicon in preparation determines important increase of plant stability towards the biotic stress (pests, fungal and viral diseases) as well as increases sustainability towards the abiotic stress (drought, high and low temperatures).

Table 5. The relative efficiency “Si-humat” and “Grogrin mikro” on growth and develop apple seedlings

Group of apple saplings	Preparations	Used preparations concentration	Average height of seedlings
Experienced	Si-humat	1,0	176,3
Reference	Grogrin mikro	1,0	171,6
Control: not sprayed apple saplings			158,4

On the basis of conducted field tests, (Table 5) by the effectiveness of "Si-humat" has a best indicator of than its foreign analogue "Grogrin mikro".

The operational mixture of "Si-humat" diluted solution (ratio 1:100) is applied to plants via leaf feeding, during the sprinkling the mixture spilled on the soil is absorbed by the plant roots system.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. O. Lomtadze, L. Tskhvedadze, D. Kakashvili, N. Lomtadze. New insectoacaricidal drug against aphids of peach// Proceedings of the Georgian National Academy of sciences, Chemistry Series, 2014, v. 40, №1, pp. 71-73.
2. L. Tskhvedadze, A. Dolidze, O. Lomtadze, D. Kakashvili, N. Shalvashvili. A new phosphatefungicide against leaf curl of peach// Proceedings of the Georgian National Academy of sciences, Chemistry Series, 2016, v. 42, №2, pp.181-183.
3. O. Lomtadze, L. Tskhvedadze, D. Kakashvili, N. Lomtadze, R. Tsiskarishvili. Environmentally low hazard drugs against apple pests//Proceedings of the Georgian National Academy of sciences, Chemistry Series, 2015, v. 41, №4, pp. 321-3813.
4. O. Lomtadze, L. Tskhvedadze, N. Shalvashvili, M. Burjanadze, A. Dolidze. Silicon-Containing Humic Nutrient// Transactions Of Petre Melikishvili Insitute of Physical and Organic Chemistry 2015, pp.173-176.

მცენარეთა ღაცვის საშუალებების ინოვაციური ფორმულაციები ადგილობრივი ნედლეულის გამოყენებით

ომარ ლომთაძე, ავთანდილ დოლიძე, ნუნუ შალვაშვილი

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
რეზიუმე

შემუშავებულია მცენარეთა მავნებელ-დაავადებებისაგან დამცავი ახალი კომპოზიციები ინსექტო-აკარაციდი „ანტიპესტი“, ფუნგიციდი „ანტიფუნგალი“, მოზამთრე ფაზების მავნებლების საწინააღმდეგო პრეპარატი „პროინსექტი“ და მკვებავი პრეპარატი „ში-ჰუმატი“. აღნიშნული პრეპარატები შეიცავენ აპრობირებულ, ხანგრძლივი პერიოდის განმავლობაში გამოცდილ და ეფექტურ აქტიურ საწყისებს, ადგილობრივ პირობებთან ადაპტირებული ფორმულაციების სახით. შემუშავებული პრეპარატების ფართომასშტაბიანი საველე გამოცდებით დადგინდა, რომ ისინი მოქმედების ეფექტურობით არ ჩამოუვდებიან ძვირადღირებულ უცხოურ ანალოგებს. აღსანიშნავია, რომ ასეთი კომპოზიციები ეფექტურობის შენარჩუნებასა და გაუმჯობესებასთან ერთად მნიშვნელოვნად (20%-მდე) იაფია და მორგებულია ადგილობრივი ბაზრის მოთხოვნებს. პრეპარატები გამოცდილია არანაკლებ სამი წლის განმავლობაში საველე პირობებში ვენახის, და ხეხილის სხვა კულტურების დასაცავად ძალზე პოზიტიური შედეგებით.

ИННОВАЦИОННЫЕ ФОРМУЛЯЦИИ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

О.Г.Ломтадзе, А.В. Долидзе, Н.И.Шалвашвили

Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили, Институт физической и органической химии им. П. Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Для защиты растений от вредителей и болезней разработаны новые композиции – инсекто-акарицид «Антипест», фунгицид «Антифунгал», препарат против зимующей фазы вредителей «Проинсект» и питательный препарат "Si-гумат". Широкомасштабными полевыми испытаниями установлено, что разработанные препараты по эффективности не уступают зарубежным аналогам. Следует отметить, что такие композиции при сохранении и улучшении показателей эффективности значительно (на 20%) дешевле и отвечают требованиям местных рынков. Препараты прошли не менее чем трехгодичные полевые испытания по защите виноградников, фруктовых и других культур с весьма положительными результатами.

ION EXCHANGE PROPERTIES OF GEORGIAN SCOLECITE

Spartak Urotadze, Nana Osipova, Tamar Kvernadze, Vladimer Tsitsishvili

TSU PetreMelikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, 31 A.Politkovskaia, Tbilisi, Georgia

Somel physical and chemical properties of Georgian scolecite from Kursebi, especially the ion exchange in dynamic conditions have been studied. Dynamic exchange capacity depends on conditions of the process, it is highest for 1N solutions, it increases with the rise of temperature and decreases with flow rate. Selectivity series are as follows: $Rb^+ > Cs^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$; $Sr^{+2} > Ba^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2}$; $Cd^{+2} > Cu^{+2} > Mn^{+2} > Zn^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2}$.

Scolecite is a tectosilicate mineral belonging to the zeolite group; it is isostructural with the sodium-calcium zeolite mesolite and the sodium zeolite natrolite, that belong to the NAT type zeolites (IUPAC formula $[Na_{16}(H_2O)_{16}][Al_{16}Si_{24}O_{80}]-NAT$ [1]), but usually general formula of the scolecite is expressed like for a hydrated calcium silicate, $CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$. Chemical composition of Georgian scolecite from Kursebi given in Table 1 is compared with data for two scolecite samples from India [1].

Table 1. Chemical composition of scolecites, %

Component	Location		
	Kursebi	Syhadree Mts.	Poonah
SiO ₂	46.24	45.16	46.10
Al ₂ O ₃	26.41	25.90	26.32
Na ₂ O	1.20	0.16	0.12
K ₂ O	0.46	0.06	
CaO	12.21	14.86	14.22
Fe ₂ O ₃	0.04		
H ₂ O	13.42	13.66	13.60

Scolecite is a common zeolite, but it is a mineral of secondary origin, and occurs with other zeolites in the amygdaloidal cavities of weathered basalts, also in gneisses and amphibolites, and in laccoliths and dikes derived from syenitic and gabbroic magmas, and in contact metamorphic zones. It is a hydrothermal mineral derived from low temperature alteration of basalts and related rocks, associated with other zeolites, calcite, quartz and prehnite.

Scolecite has long ordered chains, rotated 24° round the axis of the chain. One Ca cation and three H₂O molecules are in four ion sites in the channels parallel to the c crystal axis. Channels $\langle 100 \rangle$ 8 2.6 x 3.9** \leftrightarrow [001] 9 2.5 x 4.1* are variable due to considerable flexibility of framework (see figure 1).

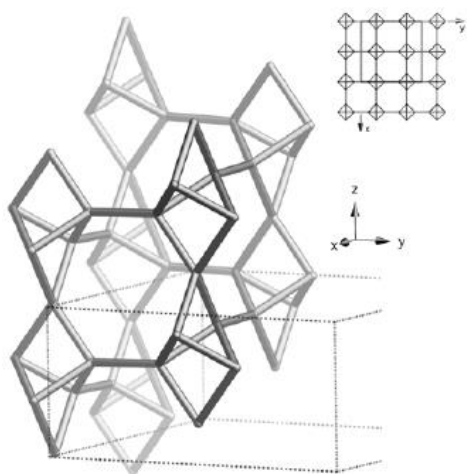


Fig. 1. Scolecite framework viewed normal to [001].

Application of scolecite is not so wide, as of clinoptilolite and other common zeolites, but natural scolecite from India has been found as an effective catalyst for the one-pot synthesis of 2,4,5-triarylimidazole derivatives via a three component reaction using benzyl or benzoin, aldehydes and ammonium acetate [2]. In Sudan scolecite was successfully used for removal of heavy metal ions from industrial wastewater [3] using its comparatively high ion exchange capacity.

The aim of our study was to determine the ion exchanging properties of Georgian scolecite.

X-ray powder diffraction pattern (figure 2) is in a good agreement with calculated pattern from the "Database of Zeolite Structures" of the International Zeolite Association (<http://www.iza-structure.org/>). Calcination of scolecite samples up to 1000°C results in nearly total amorphization, but after 1040°C restoration of the crystal structure takes place.

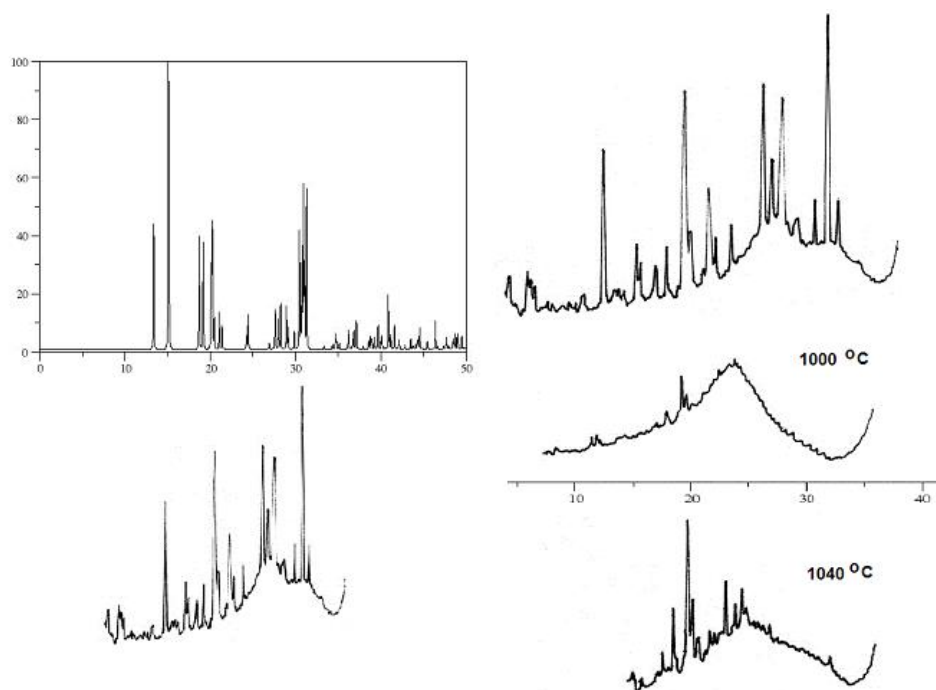


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of scolecite

Such high-temperature transition was described by C.J.Peng on the basis of the DTA curves of natrolite and mesolite showing a high-temperature exothermic peak just above 1000°C. Investigator concluded, that “it results from recrystallization”, but the exothermic reaction on the natrolite curve had a very small intensity and was shown only by the minus 80 mesh fractions, so “the reaction may be a simple and easy one so that not much heat is involved”. The exothermic peak on the mesolite curve is a sharp and strong one, the scolecite curve recorded by C.J.Peng was in a range from room temperature to approx. 900°C, but strong exothermic peak > 1000°C has been fixed for the Georgian scolecite (see figure 3).

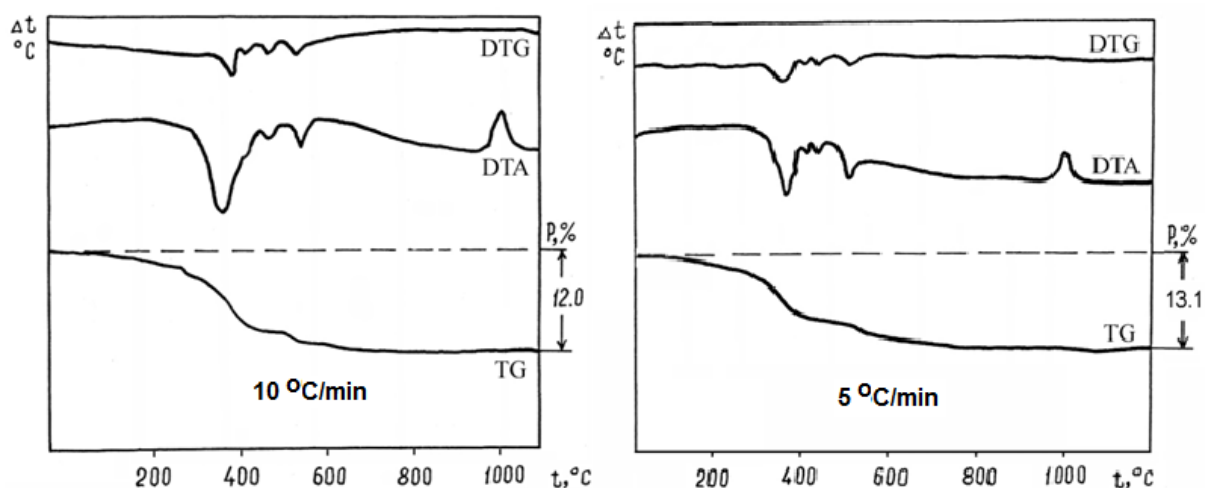


Fig. 3. Thermal analysis data of Georgian scolecite

The DTA curve of scolecite also shows sharp endothermic peaks. According to TG and DTG curves, first reaction starts at about 170°C, and produces a broad V-shaped peak at approx. 350°C. The same large breadth or the peak and its “strange” change in slope on the high-temperature side, as mentioned by C.J.Peng, suggest that it is a doublet with a small and poorly defined subsidiary peak due to the transformation of the mineral to metascolecite [4] $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, which has long been recognized as a high-temperature form resulting from the removal of one water molecule from the zeolite.

It is clear, that since these two reactions, partial dehydration and phase transition, are so closely related, their thermal effects may overlap and hence cannot be well separated on the DTA curve.

The second endothermic effect starts at about 440-450°C, and forms a doublet with a small auxiliary peak at about 470-480°C, and a sharp major peak at 500-520°C, correlating with the final shoulder on the dehydration curve due to the leparation of the other two water molecules. The powder X-ray diffraction of the Kursebi scolecite heated up to 600°C shows only a few diffuse lines, thus indicating the reaction as a result of structural disintegration.

The same effect of microstructure collapse takes place after acid treatment of the scolecite by HCl solutions with concentrations over 1 N; water adsorption capacity (table 2) and content of compensating cations (table 3) also significantly decreases for treated samples.

Table 2. Water adsorption of scolecite and its acid treated forms

HCl concentration, N	a, mmol/g	V, cm ³ /g.
0	2.9	0.052
0.05	2.05	0.036
0.1	2.42	0.041
0.25	2.51	0.046
1.0	1.25	0.028
3.0	0.87	0.01

Table 3. Chemical composition of acid treated scolecite, %

Components	Raw scolecite	0.1 N	1 N	3 N
Si	21,60	23,00	25,00	25,10
Al + Fe	14,00	12,60	11,00	10,90
Ca	8,70	6,50	2,90	1,00
Na	0,90	0,60	0,30	0,02
K	0,40	0,30	0,20	0,01
H ₂ O	20,80	19,20	17,20	16,80

Ion exchange properties of scolecite grains (diameter 0.50-0.65 mm) have been studied in dynamic conditions (glass column with diameter 20 mm, length – 200 mm, total zeolite amount – 55 g) using solution of metal chlorides with different concentration (0.1; 0.3; 0.5; 1.0; 1.5 and 3 N) and pH ~ 5, passing through the column in an amount of 500 ml with different rates (5, 10 and 15 ml/min), output concentration of metals was controlled by the ion chromatography (Tsvet-300, USSR).

Sorption of cations on raw scolecite at a flow rate of 5 ml/min and room temperature, and dynamic ion exchange capacity (DIEC) are given in tables 4 (alkali metals) and 5 (alkaline-earth and transition metals).

Table 4. Sorption and dynamic ion exchange capacity of monovalent cations

Ion	Rb ⁺	Cs ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Li ⁺
Sorption, w.%	60.2	55.2	50.5	50.1	45.5	38.2
DIEC, mg-equiv/g	2.7	2.5	2.3	2.2	2.1	1.9

Table 5. Sorption and dynamic ion exchange capacity of divalent cations

Ion	Sr ⁺²	Ba ⁺²	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Cd ⁺²	Cu ⁺²	Mn ⁺²	Zn ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²
Sorption, w.%	71.2	66.5	57.2	45.2	37.1	35.8	30.5	29.5	28.0	26.2
DIEC, mg-equiv/g	3.2	3.0	2.6	2.0	1.7	1.6	1.4	1.3	1.3	1.2

Dynamic capacity depends on conditions of the ion exchange process – concentration (figure 4), temperature (figure 5), and flow rate (figure 6) of exchanging metal chloride solution.

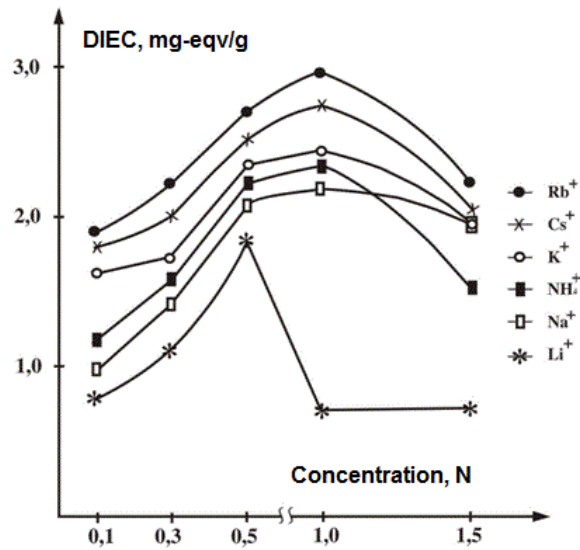


Fig. 4. Dynamic ion exchange capacity of Georgian scolecite for monovalent cations at different concentration of solution

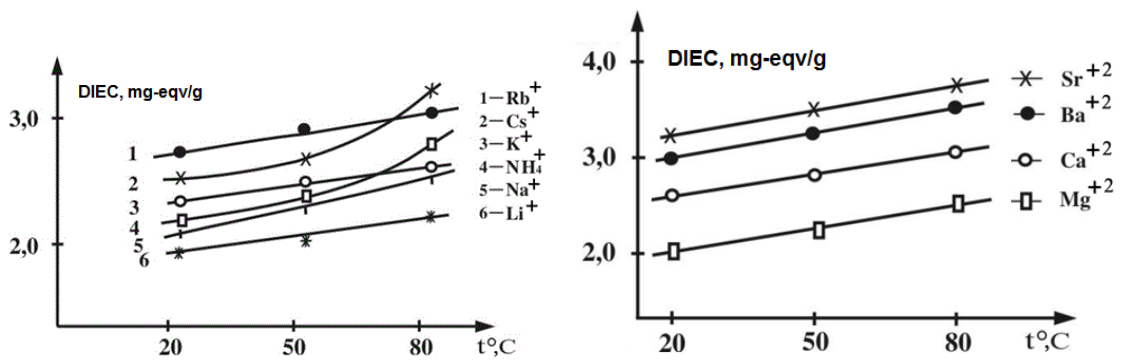


Fig. 5. Dynamic ion exchange capacity of Georgian scolecite for monovalent (left) and divalent (right) cations at different temperatures of solution

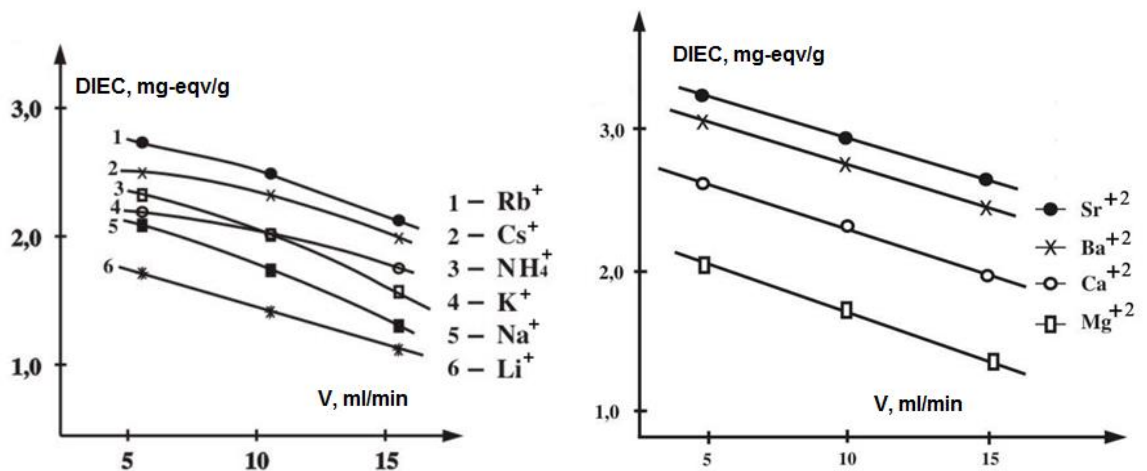
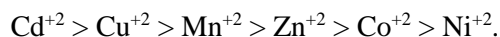
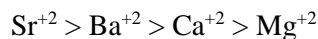
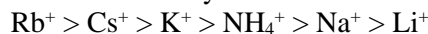


Fig. 6. Dynamic ion exchange capacity of Georgian scolecite for monovalent (left) and divalent (right) cations at different flow rate of solution

Dynamic capacity of Georgian scolecite is highest for 1N solutions, it increases with the rise of temperature and decreases with flow rate. Selectivity series are as follows:



The obtained results showed that Georgian scolecite can be used effectively as ion exchanger, for example – for the removal of heavy metals from industrial and other wastewater. This naturally occurring material provides a substitute for the use of other materials as adsorbent due to its availability and its comparatively low cost.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. C.J.Peng. Thermal Analysis Study of the Natrolite Group. American Mineralogist, 1955, v. 40, N0 9-10, p. 834-856.
2. L.S.Gadekar, S.R.Mane, S.S.Katkar, B.R.Arbad, M.K.Lande. Scolecite from as an effective heterogeneous catalyst for the synthesis of 2,4,5-triarylimidazoles. Central European Journal of Chemistry, 2009, v. 7, No 3, p. 550-554.
3. M.A.Amalih, A.Salih, A.A.Dafaallah, S.A.A.Magid, A.M.E.Gizouli, A.S.Tilal. Removal of heavy metal ions from industrial wastewater by scolecite. Environmental & Analytical Toxicology, 2015, v. 5, is. 5, p. 300-305.
4. Max H. Hey. Studies on the Zeolites. Part IX. Scolecite and Metascolcite. Mineralogical Magazine; March 1936, v. 24, No 152, p. 227-253.

საქართველოს ადგილმდებარეობის სკოლეციტის იონმიმოცვლითი თვისებები

სპარტაკ უროტაძე, ნანა ოსიპოვა, თამარ კვერნაძე, ვლადიმერ ციციშვილი
*თსუ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი,
 0186, თბილისი, ა.პოლიტკოვსკაიას ქ. 31*

რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოს ადგილმდებარეობის (სოფ. კურსები) სკოლეციტის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები, მათ შორის იონმიმოცვლითი თვისებები დინამიკურ პირობებში. ცდებით ნაჩვენებია, რომ კურსების სკოლეციტის დინამიკური იონმიმოცვლითი ტევადობა (დიტ) დამოკიდებულია პროცესის პირობებზე - დიტ მაქსიმალურია 1 ნორმალური ხსნარებისათვის, იზრდება ტემპერატურის აწევასა და მცირდება ნაკადის სიჩქარის მატებისას. დადგენილია სელექტიურობის შემდეგი რიგები: $\text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$; $\text{Sr}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$; $\text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$.

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ГРУЗИНСКОГО СКОЛЕЦИТА

С.Уротадзе, Н.Осипова, Т.Квернадзе, В.Цицишвили

Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили Тбилисского государственного университета им. И.Джавახишвили, 0186, ул. А.Политковской 31, Тбилиси, Грузия

РЕЗЮМЕ

Изучены физико-химические свойства, в том числе ионообменная ёмкость в динамических условиях, природного грузинского (с. Курсеби) сколецита. Показано, что динамическая ионообменная ёмкость сколецита из Курсеби максимальна для однонормальных растворов, возрастает с повышением температуры и уменьшается с ростом скорости потока. Установлены следующие ряды селективности: $\text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$; $\text{Sr}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$; $\text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$.

B-C-N სისტემაში თმს მეთოდით წვრილდისპერსული სტრუქტურის მქონე ფხვნილოვანი კომპოზიტების BN, B₄C, და B_xC_yN_z მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება

ზ.ასლამაზაშვილი, გ.ზახაროვი, გ.მიქაბერიძე, მ.ჩიხრაძე, გ.თავაძე, გ.ონიაშვილი
ფ.თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი, მინდელის ქ.#10, თბილისი,
საქართველო

Zura.aslamazashvili@yahoo.com

თანამედროვე მეცნიერული კვლევების მნიშვნელოვან ამოცანას წარმოადგენს მრეწველობის ორიენტირება ენერგო, რესურსოდაზოვო, ეკოლოგიურად სუფთა ტექნოლოგიების შემუშავებასა და რეალიზაციაზე. ელექტროენერგიის ეკონომიის და ტექნოლოგიური ციკლის ხანგრძლივობის შემცირებისათვის ერთ-ერთი პერსპექტიული მიმართულებაა თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზი (თმს). მეთოდის არსი მდგომარეობს წვის რეჟიმში, კომპონენტების ეგზოთერმული ურთიერთქმედების ხარჯზე პროცესების ჩატარებაში. ეს მეთოდი ხასიათდება მაღალი მწარმოებლობით, მცირე ენერგეტიკული დანახარჯებით, მიღებული პროდუქტების მაღალი ხარისხით და ეკოლოგიური სისუფთავით.

ამ სამუშაოს ძირითადი არსი და მიზანი მდგომარეობს ბორის იზოტოპების ¹⁰B და ¹¹B შემცველი ნედლეულის (B₂O₃) გამოყენების შემთხვევაში შესაბამისად რადიაციისაგან დამცავი ან რადიაციამდეგი კერამიკული ნაკეთობების დამზადების შესაძლებლობაში, რაც თავის მხრივ პირველ ეტაპზე, გულისხმობს, ეფექტური თმს ტექნოლოგიის გამოყენებით, წვრილდისპერსული სტრუქტურის მქონე ფხვნილოვანი კომპოზიტების BN, B₄C, და B_xC_yN_z მიღების ტექნოლოგიის შემუშავებას. ამ კვლევითი სამუშაოს კიდევ ერთი მიმართულებაა Ti-B-C-N სისტემის ისეთი კერამიკული მასალების მიღება, რომლებსაც ექნებათ მაღალი ფიზიკო მექანიკური თვისებები, როგორებიცაა სისალე, სიმტკიცე კუმშვაზე, ცვეთამდეგობა, ხენჯმდეგობა, მედეგობა აგრესიულ არეებში და ამასთან იმუშავებენ მაღალი ინტენსივობის დინამიური დატვირთვის პირობებში.

თანამედროვე მეცნიერული კვლევების მნიშვნელოვან ამოცანას წარმოადგენს მრეწველობის ორიენტირება ენერგო, რესურსოდაზოვო, ეკოლოგიურად სუფთა ტექნოლოგიების შემუშავებასა და რეალიზაციაზე. ელექტროენერგიის ეკონომიის და ტექნოლოგიური ციკლის ხანგრძლივობის შემცირებისათვის ერთ-ერთი პერსპექტიული მიმართულებაა თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზი (თმს). მეთოდის არსი მდგომარეობს წვის რეჟიმში, კომპონენტების ეგზოთერმული ურთიერთქმედების ხარჯზე პროცესების ჩატარებაში. ეს მეთოდი ხასიათდება მაღალი მწარმოებლობით, მცირე ენერგეტიკული დანახარჯებით, მიღებული პროდუქტების მაღალი ხარისხით და ეკოლოგიური სისუფთავით.

ამ სამუშაოს ძირითადი არსი და მიზანი მდგომარეობს ბორის იზოტოპების ¹⁰B და ¹¹B შემცველი ნედლეულის (B₂O₃) გამოყენების შემთხვევაში შესაბამისად რადიაციისაგან დამცავი ან რადიაციამდეგი კერამიკული ნაკეთობების დამზადების შესაძლებლობაში, რაც თავის მხრივ პირველ ეტაპზე, გულისხმობს, ეფექტური თმს ტექნოლოგიის გამოყენებით, წვრილდისპერსული სტრუქტურის მქონე ფხვნილოვანი კომპოზიტების BN, B₄C, და B_xC_yN_z მიღების ტექნოლოგიის შემუშავებას[1,2].

ამ კვლევითი სამუშაოს კიდევ ერთი მიმართულებაა Ti-B-C-N სისტემის ისეთი კერამიკული მასალების მიღება, რომლებსაც ექნებათ მაღალი ფიზიკო მექანიკური თვისებები, როგორებიცაა სისალე, სიმტკიცე კუმშვაზე, ცვეთამდეგობა, ხენჯმდეგობა, მედეგობა აგრესიულ არეებში და ამასთან იმუშავებენ მაღალი ინტენსივობის დინამიური დატვირთვის პირობებში[3].

ამ მიზნის მისაღწევად ამ ეტაპზე საჭიროა შემდეგი წვრილდისპერსული სტრუქტურის მქონე კომპოზიციების მიღება, ესენია: BN, B₄C, და B_xC_yN_z, რომლებიც წარმოადგენენ, კაზმის ერთ-ერთ შემადგენელ კომპონენტს Ti-B-C-N სისტემის კერამიკული გრადიენტული მასალების მისაღებად[4].

ამ კომპოზიციების მისაღებად ექსპერიმენტებს ვატარებდით მაღალი წნევის თმს რეაქტორებში თურქული წარმოების ნედლეულის B₂O₃ – ის გამოყენებით. ბორის კარბიდს ვღებულობდით თმს რეაქტორში არგონის ატმოსფეროში, ნახშირბადი შეგვყავდა სინთეტიკური გრაფიტის სახით (მარკა KS15) და მურის სახით (მარკა П803). ბორის ნიტრიდის მისაღებად ვიყენებდით აირულ აზოტს 5-10მპა წნევით, B_xC_yN_z- ის მიღებისას ნახშირბადის სახით ვიყენებდით სინთეტიკურ გრაფიტს(მარკა KS15), მურს (მარკა П803), და აირულ აზოტს 5-10 მპა წნევით, აღმდგენელ ლითონად ყველა შემთხვევაში ვიყენებდით მაგნიუმს.

ექსპერიმენტების ჩატარების ტექნოლოგიური სქემა მოიცავს: საწყისი კომპონენტების გაშრობას, დოზირებას, შერევას და სინთეზს 2-10 მპა წნევის პირობებში.

თმს რეაქტორში მიღებულ მასალებს ვუტარებდით ქიმიურ დამუშავებას HCl-ით სტანდარტული მეთოდიკით.

№1 ცხრილში წარმოდგენილია თურქული ნედლეულიდან B₄C ბორის კარბიდის, ბორის ნიტრიდის BN, და B_xC_yN_z- ის ბორის კარბო-ნიტრიდის მისაღებად ჩატარებული ექსპერიმენტების დროს საწყისი კაზმის შემადგენლობა თმს პროცესების შესაბამისი სავარაუდო ქიმიური რეაქციები, სინთეზის ჩატარების პირობები და ექსპერიმენტის შედეგები.

ცხრილი №1

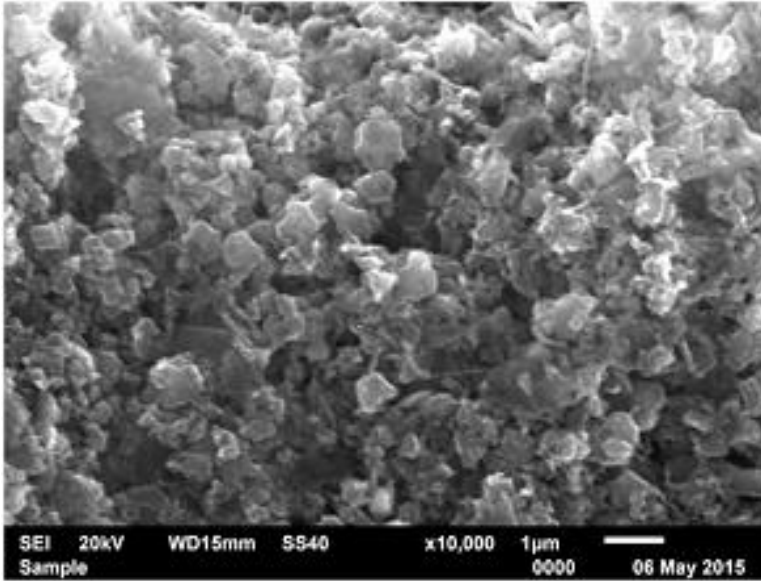
№	საწყისი კაზმის შემადგენლობა და თმს პროცესების შესაბამისი სავარაუდო რეაქციები	პროცესის ჩატარების პირობები	ექსპერიმენტის შედეგი	მიღებული პროდუქტის მარცვლის ზომა nm
1	ბორის ჟანგის ფუძეზე B ₂ O ₃ (98% B ₂ O ₃) და სინთეტიკური გრაფიტი KS15: 2B ₂ O ₃ + 6Mg + C = B ₄ C + 6MgO B ₂ O ₃ = 47,3; Mg = 48,65; C = 4,05	P _H = 0,5 მპა, P _K = 2,0 მპა, არგონი	გარეცხვა HCl-ით, პროდუქტის გამოსავლიანობა: η _{თეორ} =18,92%; η _{ექსპ} =18,5%	78-360
2	ბორის ჟანგის ფუძეზე B ₂ O ₃ (98% B ₂ O ₃) და საჟა Π803: 2B ₂ O ₃ + 6Mg + C = B ₄ C + 6MgO B ₂ O ₃ = 47,3; Mg = 48,65; C = 4,05	P _H = 0,5 მპა, P _K = 1,5 მპა, არგონი	გარეცხვა HCl-ით, პროდუქტის გამოსავლიანობა: η _{თეორ} =18,92%; η _{ექსპ} =18,2%	78-350
3	ბორის ჟანგის ფუძეზე B ₂ O ₃ (98% B ₂ O ₃) : B ₂ O ₃ + 3Mg + N ₂ = 2BN + 3MgO B ₂ O ₃ = 41,18; Mg= 42,35; N ₂ = 16,47	P _H = 5-10 მპა, P _K = 10-15მპა, აზოტი	გარეცხვა HCl-ით, პროდუქტის გამოსავლიანობა: η _{თეორ} =29,41%; η _{ექსპ} =29%	50-60
4	ბორის ჟანგის ფუძეზე B ₂ O ₃ (98% B ₂ O ₃) და სინთეტიკური გრაფიტი KS15: B ₂ O ₃ + Mg + C + N = B _x C _y N _z + MgO	P _H = 5-10 მპა, P _K = 10-15მპა, აზოტი	გარეცხვა HCl-ით, პროდუქტის გამოსავლიანობა: η _{თეორ} =25,64%; η _{ექსპ} =25,3%	95-350
5	ბორის ჟანგის ფუძეზე B ₂ O ₃ (98% B ₂ O ₃) და საჟა Π803 B ₂ O ₃ + Mg + C + N = B _x C _y N _z + MgO	P _H = 5-10 მპა, P _K = 10-15მპა, აზოტი	გარეცხვა HCl-ით, პროდუქტის გამოსავლიანობა: η _{თეორ} =25,64%; η _{ექსპ} = 25,2%	95-350

BN- ის ელემენტალური შემადგენლობის EXSPERT სერიის ანალიზატორზე გამოკვლევამ გვიჩვენა, რომ ბორის ნიტრიდი შეიცავს B=42,7% წონ N=54% წონ. Mg=3% წონ (დანარჩენი: Ti, C, O Ba, Ca, Al, Zr და Cu) თეორიულად შედგენილობა კი უნდა იყოს B=44% წონ. და N=56% წონ.

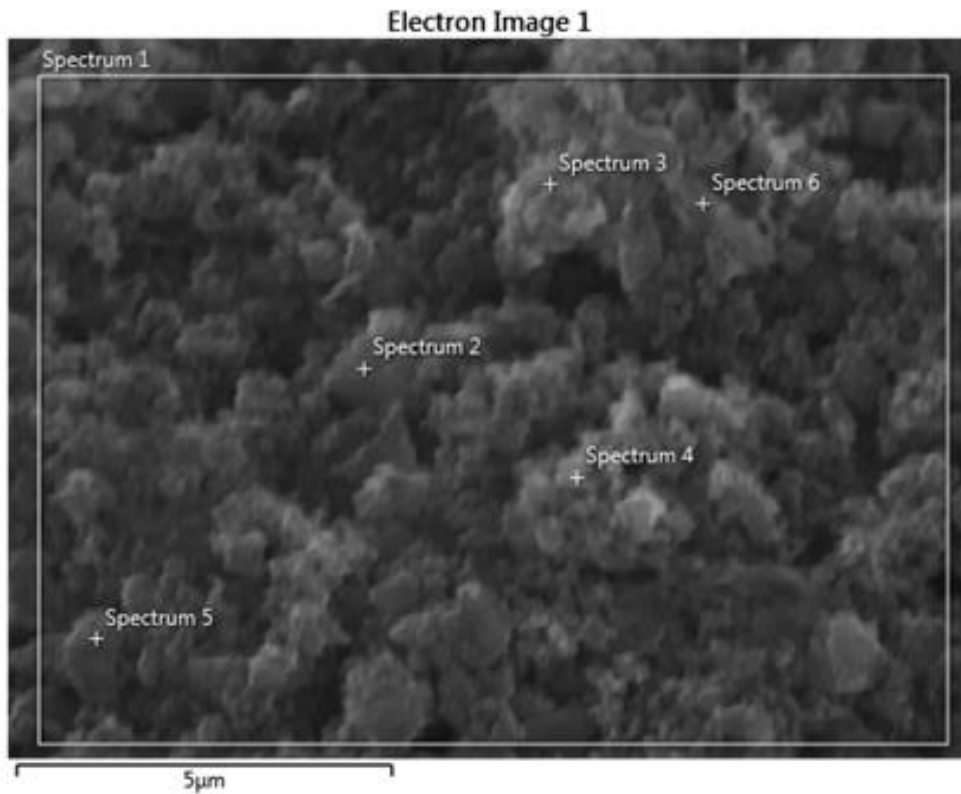
B_xC_yN_z ის ელემენტალური შემადგენლობის EXSPERT სერიის ანალიზატორზე გამოკვლევამ გვიჩვენა, რომ როდესაც თმს რეაქტორში აზოტის საწყისი წნევა 5მპა-ს ტოლია, საბოლოო პროდუქტი ბორის კარბო-ნიტრიდი შეიცავს დაახლოებით 8,5%წონ. აზოტს, ხოლო საწყისი წნევის 9-10მპა-მდე გაზრდისას 18-18,5%წონ., აზოტს. აზოტის წნევის ცვლილებით ძალიან მარტივად ხერხდება საბოლოო პროდუქტის ქიმიური შემადგენლობის რეგულირება.

საბოლოო პროდუქტები BN, B₄C, და B_xC_yN_z გამოვიკვლიეთ მიკროანალიზატორის საშუალებით. განვსაზღვრეთ მათი მარცვლოვნება და ქიმიური შემადგენლობა. სურ.1 წარმოდგენილია ბორის კარბიდის მიკროსტრუქტურა, რაც საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ და შევაფასოთ მისი მარცვლების ზომები.

სურათებზე: 2 და 3 წარმოდგენილია ბორის კარბიდის მიკროსტრუქტურები, შესაბამის წერტილებში მიკროანალიზატორის საშუალებით განსაზღვრული ქიმიური შემადგენლობებით.

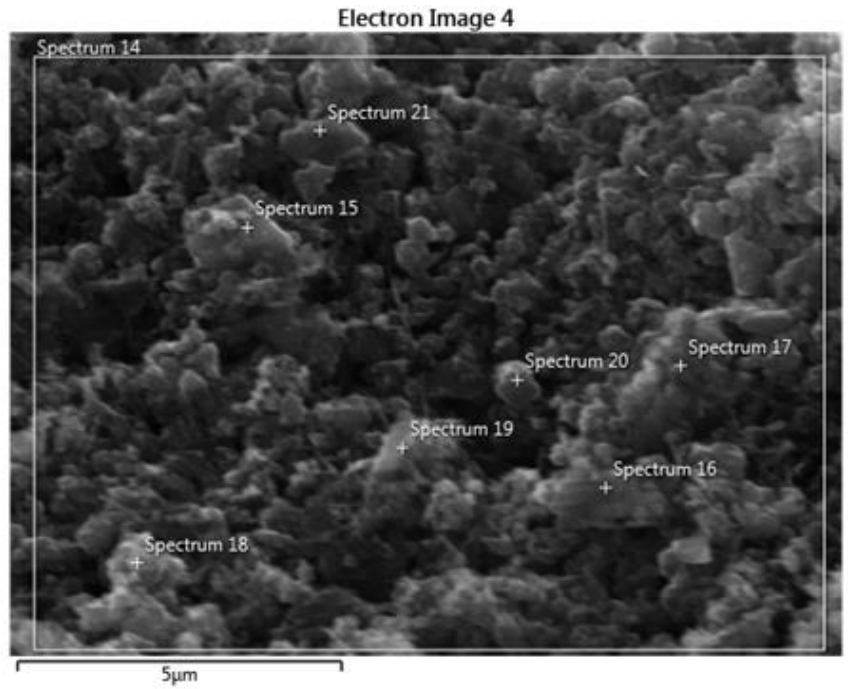


სურ. 1. B₄C-ს მიკროსტრუქტურა, მარცვლოვანება



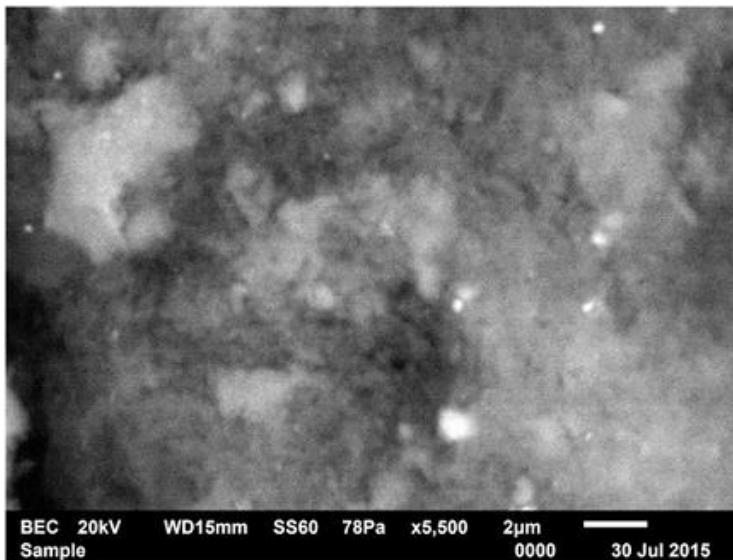
Result Type	Weight %					
Spectrum Label	Spectrum 6	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5
B	55.68	56.18	62.36	51.89	53.67	58.01
C	39.00	35.65	31.97	43.22	37.45	33.59
O	4.70	6.31	5.04	4.23	7.70	6.04
Mg	0.62	0.85	0.64	0.66	0.68	0.99
S						0.31
Ca		0.33			0.19	
Ti		0.68			0.32	1.06
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

სურ. 2. B₄C-ს მიკროსტრუქტურა, შესაბამის წერტილებში განსაზღვრული ქიმიური შემადგენლობებით.



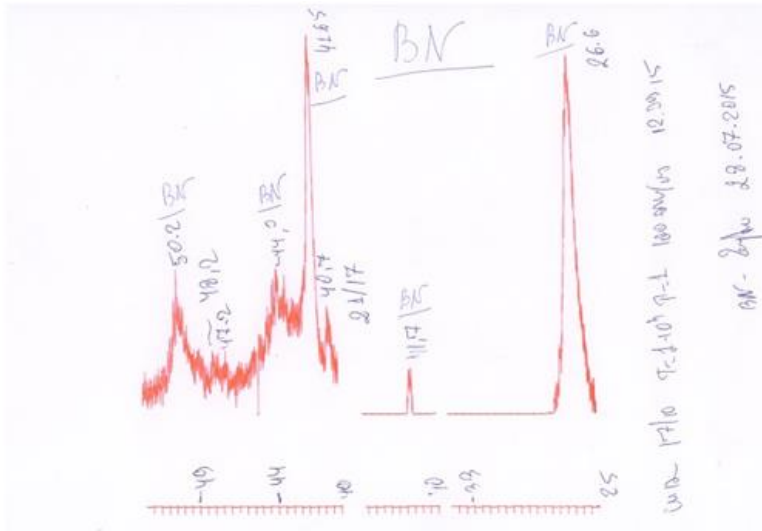
Result Type	Weight %							
Spectrum Label	Spectrum 14	Spectrum 15	Spectrum 16	Spectrum 17	Spectrum 18	Spectrum 19	Spectrum 20	Spectrum 21
B	53.01	54.50	51.92	37.23	56.97	50.88	50.14	51.53
C	39.96	39.57	42.87	56.88	37.27	43.95	44.36	40.58
O	5.76	5.37	4.34	4.74	4.60	4.46	4.79	6.79
Mg	0.82	0.56	0.63	0.60	0.53	0.42	0.44	0.53
S					0.14			0.19
Ca								0.18
Ti	0.45		0.23	0.55		0.29	0.26	0.21
Fe					0.49			
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

სურ. 3. B₄C-ს მიკროსტრუქტურა, შესაბამის წერტილებში განსაზღვრული ქიმიური შემადგენლობებით



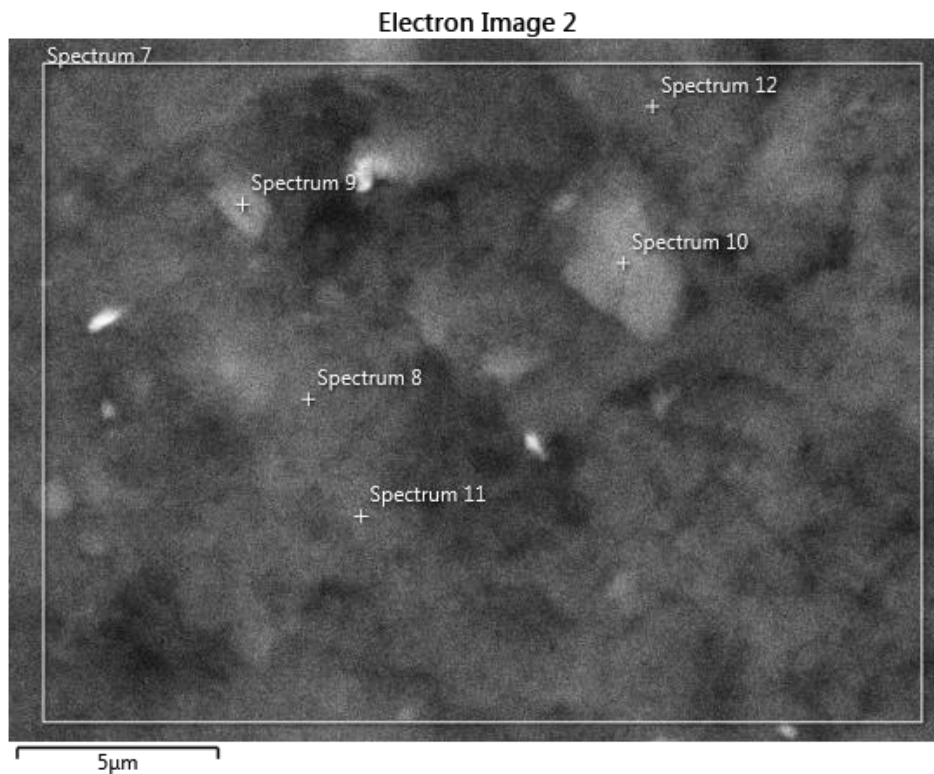
სურ. 4 წარმოდგენილია ბორის ნიტრიდის მიკროსტრუქტურა, რაც საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ და შევაფასოთ მისი მარცვლების ზომები. ხოლო სურ. 5-ზე BN-ის რენტგენოგრამა

სურ. 4. BN-ის მიკროსტრუქტურა, მარცვლოვნება



სურ. 5. ბორის ნიტრიდის რენტგენოგრამა

სურათზე 6 წარმოდგენილია ბორის ნიტრიდის მიკროსტრუქტურები, შესაბამის წერტილებში მიკროანალიზატორის საშუალებით განსაზღვრული ქიმიური შემადგენლობებით.

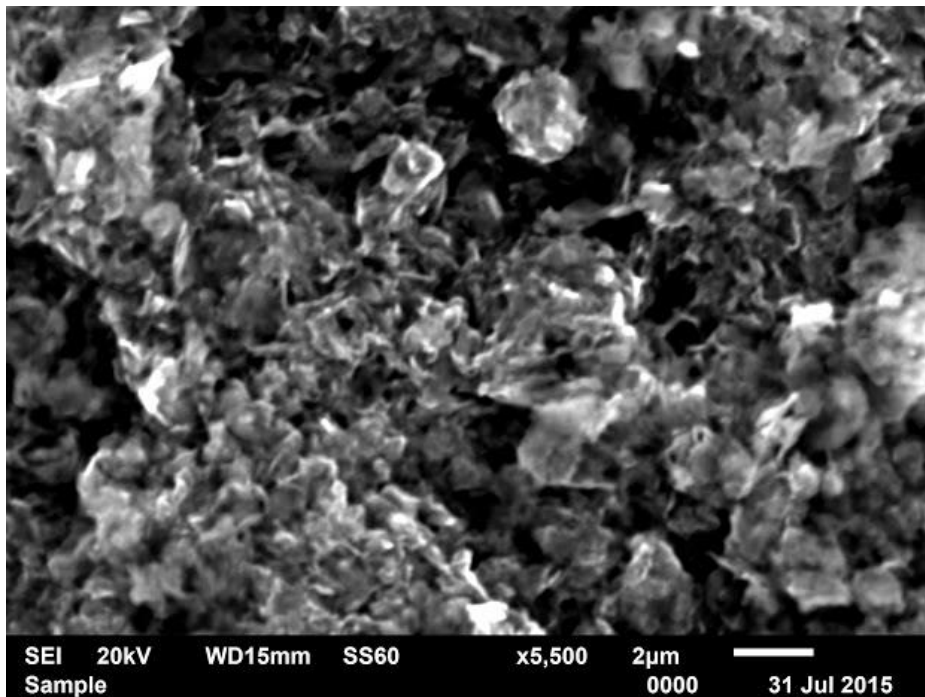


Result Type	Weight %	Spectrum 7	Spectrum 8	Spectrum 9	Spectrum 10	Spectrum 11	Spectrum 12
Spectrum Label							
B	32.51	56.77	33.35	39.63	56.24	64.19	
C	0.80						
N	50.53	33.93	46.84	40.67	36.44	29.37	
O	11.01	4.63	9.48	7.37	5.04	3.39	
Mg	2.22	0.77	2.93	8.55	0.76	0.72	
Al		0.09	0.23			0.06	
Si		0.08	0.13			0.06	
S	0.41	0.20	0.34	0.15	0.18	0.12	
Cl		0.00				0.02	0.01
Ca	1.10	0.49	1.16	0.55	0.53	0.33	
Ti	0.45	0.19	0.35	0.22	0.19	0.11	
Cr	0.23	0.12	0.21	0.17	0.14	0.07	

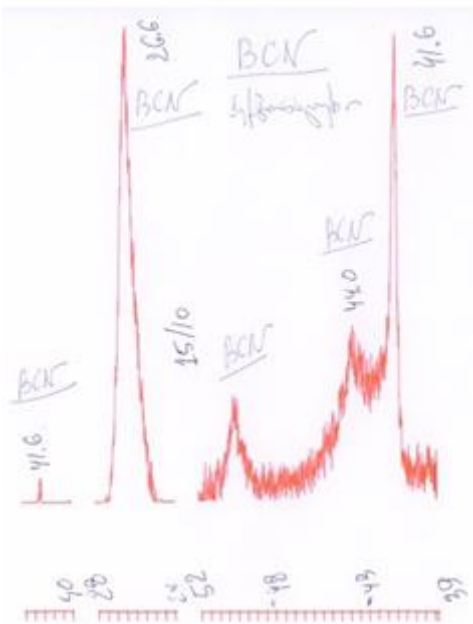
Fe	0.75	0.38	0.57	0.40	0.40	0.23
Cu		1.64	2.86	1.42		0.87
Zn		0.73	1.55	0.86		0.52
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

სურ. 6. BN-ის მიკროსტრუქტურა, შესაბამის წერტილებში განსაზღვრული ქიმიური შემადგენლობებით

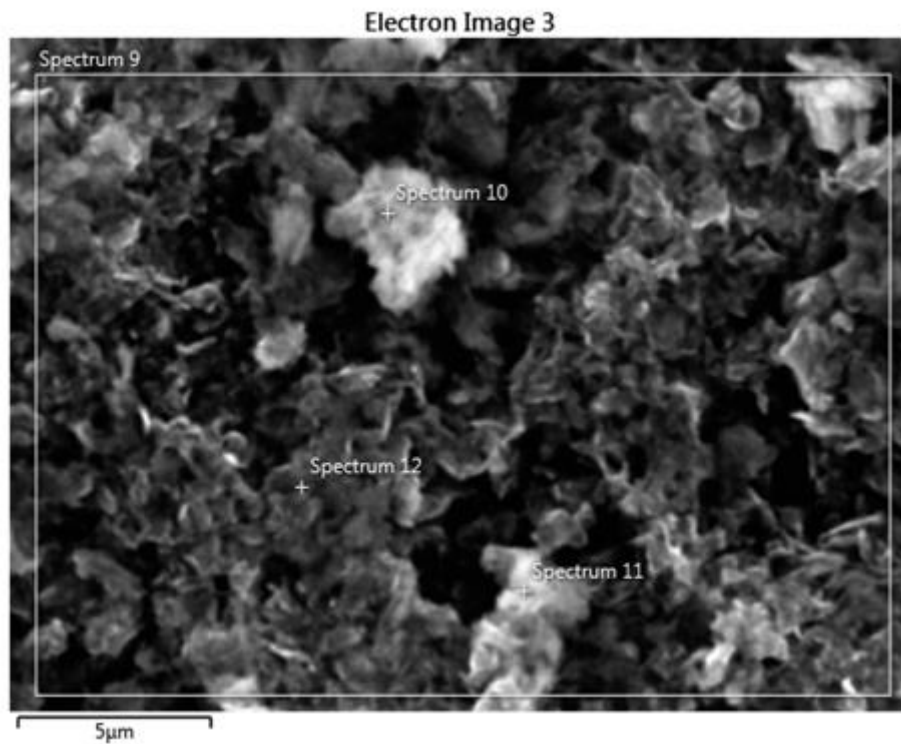
სურ.7 წარმოდგენილია ბორის კარბონიტრიდის მიკროსტრუქტურა, რაც საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ და შევაფასოთ მისი მარცვლების ზომები, ხოლო სურ.8-ზე $B_xC_yN_z$ – ის რენტგენოგრამა. სურათზე 9 წარმოდგენილია ბორის კარბონიტრიდის მიკროსტრუქტურები, შესაბამის წერტილებში მიკროანალიზატორის საშუალებით განსაზღვრული ქიმიური შემადგენლობებით.



სურ. 7. ბორის კარბონიტრიდის მიკროსტრუქტურა, მარცვლოვნება



სურ. 8. ბორის კარბონიტრიდის რენტგენოგრამა



Result Type	Weight %			
Spectrum Label	Spectrum 9	Spectrum 10	Spectrum 11	Spectrum 12
B	60.46	61.61	58.06	60.00
C	9.82	8.27	9.97	9.15
N	27.33	29.74	28.70	28.18
O	1.66		2.06	1.88
Mg	0.09	0.06	0.10	0.06
Cl	0.03	0.02	0.02	0.03
Ca	0.12	0.06	0.07	0.13
Ti	0.09		0.71	
Fe	0.12		0.06	0.11
Cu	0.27	0.16	0.17	0.28
Zn		0.09	0.10	0.17
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

სურ. 9. $B_xC_yN_z$ - ის მიკროსტრუქტურა, შესაბამის წერტილებში განსაზღვრული ქიმიური შემადგენლობებით.

B ბორის კარბიდში B_4C და ბორის კარბონიტრიდში $B_xC_yN_z$, დანადგარის ELTRA-CS-800 – ის საშუალებით განვსაზღვრეთ საერთო ნახშირბადის რაოდენობა. სხვადასხვა პარტიებში ნახშირბადის შემცველობა ნაჩვენებია ცხრილში 2.

მასალა	პარტია	ნახშირბადის შემცველობა, %
B_4C	1	24,36
		24,45
B_4C	2	24,05
		24,02
$B_xC_yN_z$	3	13,06
		13,28
B_4C	59	24,8
		24,65
B_4C	64	26,87
		26,93

შემდგომ ეტაპზე, თმს მეთოდით მიღებული: ბორის კარბიდის B_4C , ბორის ნიტრიდის BN , და, ბორის კარბო-ნიტრიდის $B_xC_yN_z$ გამოყენებით დამზადებული იქნება $Ti-B-N$ და $Ti-B-C-N$ სისტემების კერამიკული მასალები.

დასკვნები:

1. ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ თურქული წარმოების ბორის ჟანგიდან B_2O_3 , თმს მეთოდით შესაძლებელია წვრილდისპერსული ბორის ნიტრიდის BN , ბორის კარბიდის B_4C და ბორის კარბო-ნიტრიდის $B_xC_yN_z$ მიღება.

2. თმს რეაქტორში აზოტის წნევის ცვლილებით შესაძლებელია საბოლოო პროდუქტების ბორის ნიტრიდის BN და ბორის კარბო-ნიტრიდის $B_xC_yN_z$ შემადგენლობის რეგულირება.

3 თმს მეთოდით მიღებული ბორის ნიტრიდის BN , ბორის კარბიდის B_4C და ბორის კარბო-ნიტრიდის $B_xC_yN_z$ მიკროანალიზატორის საშუალებით ჩატარებული რენტგენოსტრუქტურული და რენტგენოსპექტრალური კვლევების შედეგების ანალიზის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ შესაძლებელია ბორის კარბიდი B_4C და ბორის კარბო-ნიტრიდი $B_xC_yN_z$ მივიღოთ წვრილდისპერსული სტრუქტურით 500-200 ნმ-ის სიდიდის, ხოლო ნიტრიდი BN 100 ნმ-ზე ქვევით.

ბორის კარბიდში B_4C და ბორის კარბო-ნიტრიდში $B_xC_yN_z$ საერთო ნახშირბადის რაოდენობაა შესაბამისად 24% წონ. და 13%წონ..

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. R.A. Murgatroyd and B.T. Kelly, “technology and Assessment of Neutron Absorbing Materials”, Atomic Energy Review, Vol.15, (1), 1977
2. J.C.Marra, “Thermal Stresses in B_4C Pellets – Due to Inadvertent Irradiation of Rod”, Engineering Computation, Sept. 25, 1991.
3. J.C. Marra, “ Materials and Mechanical Design Analysis of Boron Carbide Reactor Safety Rods”, Task technical and QA Plan, Task Number 91-047-1, June 17, 1991.
4. J.C.Marra, WSRC-TR-92-173 www.osti.gov/bridge/servlets/purl/7368550-YoML8F/.

ELABORATION THE TECHNOLOGY FOR PRODUCTION FINE-GRAINED STRUCTURE POWDER COMPOSITES BN , B_4C AND $B_xC_yN_z$ IN B-C-N SYSTEM BY SHS METHOD

Z.Aslamazashvili, G.Zakharov, G.Mikaberidze, M.Chikhradze, G.Tavadze, G.Oniashvili
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science, Mindeli 10, Tbilisi, Georgia
 Zura.aslamazashvili@yahoo.com

SUMMARY

Modern scientific research main objective is to orientate industry onto development and realization of resource-saving, environmentally friendly technologies. For energy consumption and reduction of technological duration, Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) technology is one of the perspective one. The idea of SHS technology is realizing the process based on the exothermic reaction of components in combustion regime. The technology is characterized with high productivity, low power input, high quality of the obtained produce and ecological efficiency.

The main idea of the work is to study the possibility to fabricate radiation resistant and radiation protective ceramic materials from ^{10}B and ^{11}B containing row material (B_2O_3). At the first stage this leads to Elaboration the technology for production fine-grained structure powder composites BN , B_4C , and $B_xC_yN_z$ in B-C-N system by using effective SHS technologies. At the second stage on the base of fine-grained BN , B_4C , da $B_xC_yN_z$ composites, will be elaborated ceramic materials in $Ti-B-C-N$ system, that will have high values of physical and mechanical properties such as hardness, compression stress, wear-resistance, resistant to scale formation in aggressive areas. These materials will work under high intensity dynamic loading.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ VN, V₄C И V_xC_yN_z МЕТОДОМ СВС В СИСТЕМЕ В-С-N

З.Асламазашвили, Г.Захаров, Г.Микаберидзе, М.Чихрадзе, Г.Тавадзе, Г.Ониашвили
Институт металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе, ул. Миндели 10, Тбилиси, Грузия
Zura.aslamazashvili@yahoo.com

РЕЗЮМЕ

Задача современных исследований является ориентация производства на разработку и реализацию энергосберегающей экологически чистой технологии. Одной из перспективных направлений по уменьшению продолжительности технологического цикла и экономии электроэнергии является технология самораспространяющегося высокотемпературного (СВС). Сущность процесса СВС основывается на проведение процесса синтеза под влиянием экзотермического взаимодействия компонентов и с последующим самопроизвольным распространением фронта горения. Процесс характеризуется высокой производительностью, экономичностью и высоким качеством полученных продуктов.

Сущность и основная целью работы является исследование возможности получения антирадиационных и радиационностойких керамических материалов из дешевого борного ангидрида. В первую очередь предусматривается эффективной СВС технологией получение порошковых композитов VN, V₄C и V_xC_yN_z с мелкодисперсной структурой и разработку технологии их получения. Следующем направлением исследовательской работы - это получение керамических материалов в системе Ti- В -С - N. Эти материалы будут иметь высокие физико-механические характеристики, такие как: твердость, прочность при сжатии, изностойкость, окалинотстойкость, стойкость в агрессивных средах, кроме того будут работать в условиях динамических нагрузок высокой интенсивности.

ოზონი ქიმიურ ტექნოლოგიაში

ბორის ფურცელაძე, გრიგორ ტატიშვილი, ჯანო ბურჯანაძე*, გიორგი წივწივაძე*, გიორგი ბურჯანაძე*

*ო. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რ. აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
კომპანია "ჰაიდროჯენ ტექნოლოჯი"

ნაშრომში ნაჩვენებია ოზონის მიღების მეთოდები, მაღალი ძაბვის და დამიწების ელექტროდებს შორის ელექტრო-განმუხტვის ზემოქმედებით, ჟანგბადის შემცველი გაზიდან, რომელიც გაედინება განმუხტვის შუალედში. განხილულია ოზონის გამოყენების სფეროები ქიმიურ ტექნოლოგიებში, როგორც ლაბორატორიული, ასევე ნახევრად-სამრეწველო მიზნებისათვის.

ოზონი გამოიყენება კვების მრეწველობის ისეთ დარგებში, როგორცაა რძის, პურის წარმოება, მეღვინეობა, არყის გამოხდა, ლუდის ხარშვის სფერო და სხვა, აგრეთვე საპნის, ტყავის, ხის, სუნამოს, ლაქ-სადეზავის, ტექსტილის და ფარმაცევტულ წარმოებებში. ოზონი გამოიყენება ასევე პოლიმერული მასალების, პლასტმასების, ალდეჰიდების და მჟავების საწარმოო პროცესში გამოყოფილი გოგირდოვანი ანჰიდრიდის დამჭერად და გოგირდმჟავად გარდასაქმნელად. ოზონი გამოიყენებული ნავთობის გასასუფთავებლად გოგირდისაგან, ცელულოზის გასასუფერებლად, აგრეთვე იშვიათი ელემენტების წარმოებასა და ოქროს მოპოვების სამრეწველო პროცესში. ჩატარებულია კვლევები ოზონით ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად, რომლებიც შეიცავენ ციანიდებს, ფენოლებს, სხვადასხვა ნავთობპროდუქტებს, საღებავებს, გოგირდოვან ნაერთებს, ნიტრო-ნაერთებს და ა.შ.

დიდი მნიშვნელობა ენიჭება სასმელი წყლის ოზონირებას ქლორირების ნაცვლად. ევროპის ბევრ ქვეყანაში (მაგალითად, ისეთ ქალაქებში, როგორცაა პარიზი, ბერლინი), ასევე შეერთებულ შტატებში (ფლორიდა, ვილადელფია და სხვა), წარმატებით გამოიყენება მაოზონირებელი მოწყობილობები სასმელი წყლის სტერილიზაციისთვის. ყოფილი სსრკ-ის ტერიტორიაზე დამონტაჟდა და ექსპლუატაციაში შევიდა ოზონის მოწყობილობა კიევში, სადაც დღე-ღამეში გადამუშავდებოდა 400 ათასი მ³ წყალი, ხოლო ოზონის დოზა შეადგენდა 4 მგ / ლ. მოწყობილობა გაუშვა ფირმა "ტრელიგაზ"-მა. სასმელი წყლის ოზონირება აგრეთვე დაინერგა შემდეგ ქალაქებში: მოსკოვი, დონეცკი, სანკტ-პეტერბურგი, "ჩასოვ-იარის" წყალგაყვანილობაში ნიჟნი ნოვგოროდში, ასევე დაგეგმილია სხვა, ოზონის ახალი სადგურების გაშვება.

ფრიად პერსპექტიულია ოზონის გამოყენება მეტალურგიულ მრეწველობაში, ფერადი და იშვიათი ლითონების მეტალურგიაში, ოზონი გამოიყენება ხსნარებში კობალტის ნიკელისგან დასაცილებლად, ასევე რკინისგან, მანგანუმისგან, სტიბიუმისგან გამოსაყოფად, თუთია-შემცველი ხსნარებიდან რკინის, მანგანუმის და კობალტისაგან გასასუფთავებლად ვანადიუმის და გალიუმის წარმოებაში, ოქროს მოპოვების მრეწველობაში იშვიათი, იშვიათ მიწათა და განზნეული ელემენტებისაგან გასაწმენდად და დასაცილებლად.

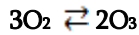
მნიშვნელოვანი და პერსპექტიულია ოზონის გამოყენება არაორგანულ სინთეზში, განსაკუთრებით კი არაორგანული ოზონიდების მისაღებად.

ოზონი ფართოდ არის გავრცელებული ბუნებაში, ის ყოველთვის წარმოიქმნება ჰაერში ჭექა-ქუხილის დროს ატმოსფერული ელექტროენერჯის ხარჯზე, ასევე მოკლეტალღოვანი გამოსხივების ზემოქმედებისას და სწრაფი ნაწილაკების ნაკადების, რადიოაქტიური ნივთიერებების ბირთვული რეაქციის ბუნებრივი დაშლის დროს, კოსმოსური გამოსხივებისას და ა.შ. ამასთან ერთად, ოზონის ფორმირება ხდება დიდი ზედაპირებიდან წყლის აორთქლებისას, განსაკუთრებით მაშინ, როდესაც თოვლი დნება. წიწვოვან ტყეებში და ზღვის სანაპიროზე ჰაერში ოზონის შემცველობის მატება აიხსნება ხის ფისის და წყალმცენარეების დაჟანგვით.

ოზონის ატმოსფეროში სინთეზის ძირითად წყაროს წარმოადგენს მზის მოკლეტალღოვანი ულტრაიისფერი გამოსხივება 1850 Å -მდე. ხოლო უფრო გრძელტალღოვანი ულტრაიისფერი გამოსხივება (2000-2550 Å) იწვევს ოზონის დაშლას.

ოზონი მნიშვნელოვან როლს თამაშობს ატმოსფეროს სითბურ ბალანსში, როგორც ხმელეთის ინფრაწითელი, ისე მზის ულტრაიისფერი გამოსხივების შთანთქმის გამო, რაც შესაძლებელს ხდის დედამიწაზე სიცოცხლის არსებობას [1].

ოზონი წარმოიქმნება ჟანგბადიდან, ამავე დროს მისი სინთეზი შეიძლება განხორციელდეს სხვადასხვა მეთოდებით.

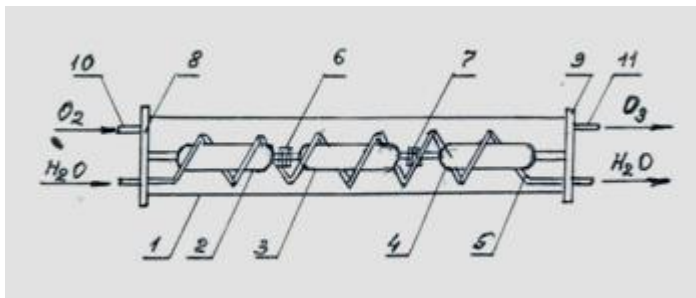


რეაქციის თერმოდინამიკური მონაცემების გათვლებმა აჩვენა, რომ დაბალ ტემპერატურაზე აირი ძირითადად შედგება მოლეკულური ჟანგბადისგან, მაღალ ტემპერატურაზე კი ატომურისგან.

ოზონის ფოტოქიმიური ფორმირება ძირითადად ხდება ბუნებრივ გარემოში, მზის რადიაციის მოქმედების ხარჯზე. ატმოსფეროში, ფოტოქიმიურ პროცესებში წარმოქმნილი ოზონის რაოდენობა აღწევს $3,2 \cdot 10^9$ ტ, მიუხედავად ამისა ოზონის ფოტოქიმიური მიღება საწარმოო პირობებში ფართოდ მაინც არ გავრცელდა. ამის მთავარი მიზეზი არის ის, რომ ფოტოქიმიურად შეუძლებელია მივიღოთ ოზონის მაღალი კონცენტრაციები.

თბილისის მეტროლოგიის სამეცნიერო-კვლევით ინსტიტუტში ულტრაიისფერი დასხივების საფუძველზე შემუშავებულია ოზონატორი "საამო" [2], სადაც წყაროდ გამოიყენება "დრტ"-ს ტიპის მეორადი ნათურა. ატმოსფერულ ჟანგბადზე ოზონატორის პროდუქტიულობა ტოლია 0.1%, სუფთა ჟანგბადზე კი 1%. კვების მრეწველობასა და სოფლის მეურნეობაში ოზონატორი გამოყენებულ იქნა ჰაერის ოზონირებისთვის. ოზონატორ "საამო"-ს კვება განხორციელდა ცვლადი დენით 220 V. ოზონატორის გაბარიტები სანტიმეტრებში შეადგენს 310 x 180 x 190, მასა - არა უმეტეს 7 კგ.

ქვემოთ მოტანილ ნახაზზე ნაჩვენებია ულტრაიისფერი გამოსხივების "დრტ" ნათურიანი ოზონატორის გენერატორის სქემა (ნახ. 1).

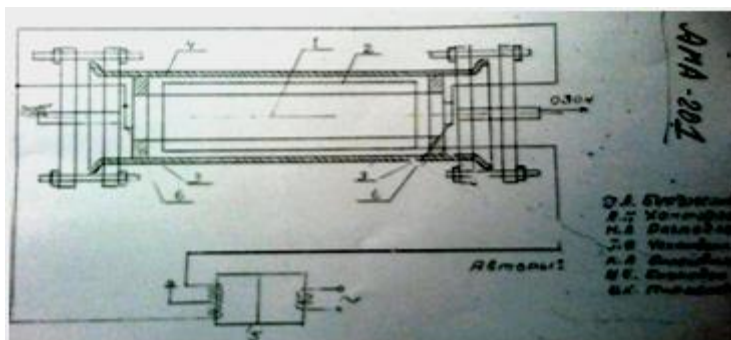


ნახ. 1. "დრტ" ნათურიანი ოზონატორი

ცილინდრული ფორმის მინის ბალონში მოთავსებულია ერთმანეთთან შეერთებული ნათურები (2,3,4). ნათურების ირგვლივ არის ხვეულა (5) ცირკულირებადი წყლის ნაკადით შიდა მოცულობის გაცივებისთვის. ნათურის ბოლოები (6,7) ოზონის დაზიანებებისგან დასაცავად დაკავშირებულია ფტოროპლასტის შემაერთებელი დაწყვილებით, ასევე ფტოროპლასტის სახურავებით (8,9), რომლებსაც გააჩნია შვერილები (10,11) ჟანგბადის მისაწოდებლად და ოზონ- ჟანგბადის ნარევის გამოყოფისთვის.

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თსუ-ს არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის და საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის თანამშრომლების მიერ ერთობლივად შემუშავდა დღის განათების ბაზაზე მომუშავე ოზონატორი.

მე-2 ნახაზზე ნაჩვენებია ოზონის გენერატორის სქემა.



ნახ. 2. ოზონატორი

ოზონატორი წარმოადგენს კორპუსს, რომელშიც ჩაყენებულია გარე და შიდა მილისებრი, კოაქსიალური ელექტროდები და კვების წყარო. იმ მიზნით, რომ გაიზარდოს წარმადობა, გამარტივეს კონსტრუქცია და ამალდეს ოზონატორის საიმედოობა მას ერთვის ორი წყვილი ნაპერწკალ-განმუხტვადი ელექტროდი, სადაც ერთი წყვილი ელექტროდი წარმოადგენს გარე ელექტროდის დაბოლოებას, ხოლო მეორე წყვილი ელექტროდები, როგორც საყელურები, განლაგებულია გარე ელექტროდის დაბოლოების საპირისპიროდ, შიდა ელექტროდი წარმოადგენს გაზის განმუხტვის ნათურას [3].

ოზონის მიღების ქიმიური მეთოდები დაფუძნებულია ოზონის ჩვეულებრივ, ლაბორატორიულ მინის ჭურჭელში მიღებაზე. ოზონი წარმოიქმნება იქ, სადაც გამოიყოფა ატომური ჟანგბადი. ასე მაგალითად, ოზონის ფორმირება ხდება წყლის ელექტროლიზით, უჟანგავი ელექტროდების გამოყენებით, წყალბადის ზეჟანგის დაშლით, გოგირდის მჟავას, კალიუმის პერმანგანატის და ლითონების ზეჟანგის რეაქციით. ოზონის მცირე ოდენობა შეიძლება მივიღოთ ამონიუმის პერსულფატის და კონცენტრირებული აზოტის მჟავას სუსტი გათბობით ან და კონცენტრირებული გოგირდის მჟავას BaO_2 -ზე ზემოქმედებით.

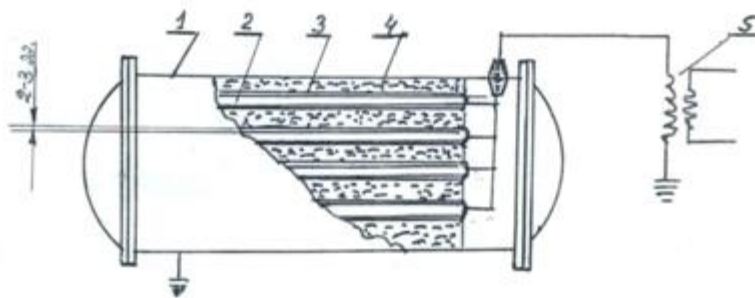
ოზონის მაღალი კონცენტრაცია მიიღწევა 222 K ტემპერატურაზე და ჰაერის დაბალ წნევაზე, დაახლოებით 10^4 Pa-ზე, ქლორმჟავას კონცენტრირებული ნაერთების ელექტროლიზით.

ოზონის მიღების ფიზიკური მეთოდები დაფუძნებულია ჟანგბადის ურთიერთქმედებაზე რაიმე სახის ენერგიასთან: სითბურ, ელექტრულ, ან ვთქვათ, კათოდურ გამოსხივებასთან (რენტგენის სხივები, ულტრაიისფერი, კათოდური სხივები და სხვა). ოზონის თერმული გზით მიღებისთვის, ჰაერის ან ჟანგბადის ნაკადს ატარებენ მაღალ ტემპერატურაზე გაცხელებული სხეულის ზედაპირზე. ასევე, შესაძლებელია ნაკადის მიმართვა წყალბადის ან გასანათებელი გაზის ალისკენ, მაგრამ ამ შემთხვევაში ოზონის კონცენტრაცია უმნიშვნელოა. ოზონის მიღების ყველა ეს მეთოდი გამოიყენება მხოლოდ ლაბორატორიულ პირობებში, სადაც ოზონი გამოიყენება მცირე რაოდენობით [4].

ყველაზე გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს აირად ჟანგბადზე ზემოქმედება, ე.წ. "მშვიდი" განმუხტვა - ელექტრო განმუხტვა ნათების და ნაპერწკლის გარეშე, ზოგჯერ მას უწოდებენ « ბარიერულ განმუხტვას » [5].

თუ ორ ფირფიტოვან ან მილაკების მაგვარ ელექტროდებს, რომლებიც ერთმანეთისგან გამოყოფილია პატარა საჰაერო ან ჟანგბადის ინტერვალებით, მიუერთებთ მაღალ ძაბვას, მაშინ საჰაერო სივრცეში წარმოიქმნება "უხმო", ანუ "მშვიდი" განმუხტვა, რომელსაც აქვს ჟანგბადის მოლეკულის ატომებად დისოცირების უნარი, რომელნიც არადისოცირებულ მოლეკულებთან მიერთებისას წარმოქმნიან ოზონს.

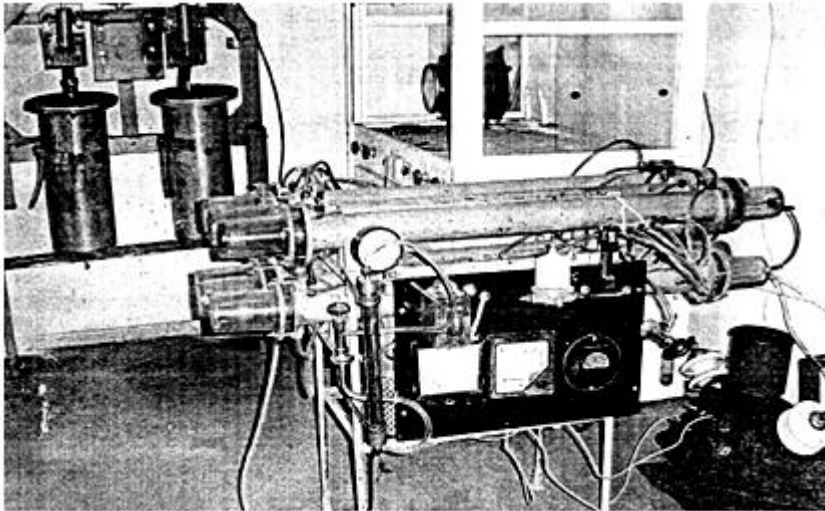
ელექტროდებს შორის, რომლებიც გაყოფილია დიელექტრიკით, არის 2-3 მმ-იანი ღიობი, რომლის გავლითაც უბერავს ჰაერი ან ჟანგბადი. ელექტროდებს მიეწოდება მაღალი ძაბვის ცვლადი დენი (10 - 20 კილოვოლტი). ასეთი ოზონატორების წარმადობა დამოკიდებულია ბევრ ფაქტორზე: ძაბვა, სიხშირე, ჰაერის ან ჟანგბადის მიწოდების სიჩქარე, ელექტროდების გაცივება. ოზონატორის მუშაობის განმსაზღვრელ ფაქტორს წარმოადგენს კონკრეტული ენერგია, ანუ განმუხტვის აქტიური ძალის შეფარდება ჰაერის ან ჟანგბადის დანახარჯთან. მე-3 ნახაზზე ნაჩვენებია „ბარიერულ“ ან „უხმო“ განმუხტვისას ოზონის მიღების სქემა.



ნახ. 3. „ბარიერული“ ან „უხმო“ განმუხტვის ოზონატორი

ოზონის წარმოების პროცესი ხორციელდება შემდეგნაირად. ატმოსფერული ჰაერი სასრუტით შეიწოვება, ჰაერის ფილტრის მეშვეობით ხვდება ოზონატორის ბლოკის მიმღებ კამერაში, შემდეგ გადის უჟანგავი ფოლადის და მინის (დიელექტრიკის) ელექტროდებს შორის გავლით, სადაც ელექტრული განმუხტვის ზემოქმედებით წარმოიშვება ოზონი.

ქიმიური ტექნოლოგიის სფეროში გაფართოებული კვლევის მიზნით, ზემოაღნიშნული ოზონატორი დამონტაჟდა რ. აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში (ნახ. 4).



ნახ. 4. ოზონის გენერატორი

პროცესის დროს ოზონირებული ელემენტების გაგრილება ხორციელდება გამავალი წყლით. ჟანგბადის ოზონატორის მაქსიმალური წარმადობა შეადგენს 100 გრ. O_3 / სთ.

ევროპასა და აშშ-ში უმეტესწილად აწარმოებენ მილაკოვანი ტიპის გენერატორებს, რომლებიც გარკვეულწილად წააგავენ 1200 -1500 მმ სიმაღლის თბოგადამცემს, რომელიც შედგება 200-300 ცალი 45 მმ დიამეტრის მქონე მილებისაგან.

1 კგ ოზონის ფორმირებისთვის გენერატორების უმეტესობაში იხარჯება 16 -18 კვტ / სთ ჟანგბადიდან და 32 -36 კვტ / სთ ჰაერიდან ოზონის მიღებისას.

ოზონის ტექნოლოგიებისადმი გაჩენილი დიდი ინტერესი გამოწვეულია ოზონის უნიკალური თვისებებით, ვინაიდან ის ძლიერი ოქსიდანტი და ანტიბაქტერიული აგენტია. გარდა ამისა, ოზონის ტექნოლოგიები ეკოლოგიურად სუფთაა, რაც ზრდის ოზონის გამოყენებისადმი ინტერესს, სადაც საკვანძო ელემენტია ოზონის გენერატორი.

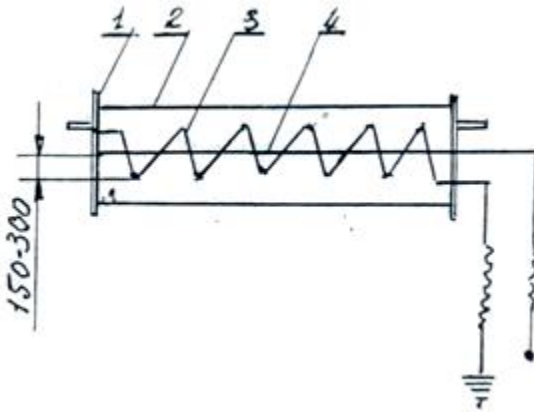
ოზონის გენერაციის, ბარიერული განმუხტვის ტრადიციულ მეთოდებთან ერთად, მეტად პერსპექტიულია არაბარიერული ოზონის გენერატორები [6]. ოზონის სინთეზი ხორციელდება "კასკადური" განმუხტვის დახმარებით, რომელიც წარმოიქმნება არაერთგვაროვან ელექტრულ ველში და რომელიც გამჭოლი დიფუზური ნათებით გამოირჩევა. ელექტროდების სისტემაში "წერტილ-სიბრტყოვანი" განმუხტვა სტაბილურია, მანძილი ელექტროდებს შორის, შესაბამისად, 150 - 300 მმ-ია (მუდმივი ძაბვის 100 - 300 ვოლტის პირობებში), ამასთან ოზონის გამოსავალი ჰაერში შეადგენს 0,1 - 0,5 გ / მ³, ხოლო 1 გ / მ³ - ჟანგბადის პირობებში.

მეცნიერებმა შეიმუშავეს ოზონის გენერატორები ბარიერული განმუხტვის გარეშე სისტემით და კვაზი-იმპულსიანი მაღალი სიმძლავრის კვებით. დიელექტრული ბარიერის არარსებობის გამო, ოზონის გენერატორი ხასიათდება მაღალი საიმედოობით, რომელიც გამორიცხავს შემთხვევითი ნაპერწკალით ელექტროდული სისტემის დაზიანებას. ატმოსფერულ (გაუმშრალი) ჰაერის გამოყენებით, ოზონის მიღების არაბარიერული ტექნოლოგიის, "კასკადური" განმუხტვის არსებული თავისებურებაა სტაბილური მუშაობა. ასევე ოზონის გენერატორებს გააჩნიათ მოდულური სტრუქტურა, რაც უზრუნველყოფს მომსახურების სიმარტივეს, ასევე იძლევა ფართო დიაპაზონში წარმადობის ვარიანტების საშუალებას, 4 - 50 გრ. O_3 / სთ. ენერგეტიკული გამოსავალია 20 - 40 გ / კვტ. სთ.

ბარიერული განმუხტვის ოზონის გენერატორებს, არაბარიერულ გენერატორებთან შედარებით აქვთ შემდეგი უპირატესობები:

- ატმოსფერულ ჰაერზე მუშაობის საიმედოობა.
- ჰაერის მომზადებისთვის ხარჯების არარსებობა.
- მაღალი ეფექტურობის, მაღალი ძაბვის კვების, ემდ მინიმუმ 90% -ის წყაროს გამოყენება.
- განმუხტვის შუალედში დიელექტრული ბარიერის და პლაზმურ-ქიმიურ რეაქტორში, ნაპერწკლოვან გამოხტომაზე მგრძობიარობის არარსებობა.
- რეაქტორის კონსტრუქცია არ საჭიროებს პრეციზიულ სამუშაოებს რაც დამახასიათებელია ტრადიციული ბარიერული ოზონატორებისთვის.

ნახ 5. ნაჩვენებია „კასკადური“ განმუხტვის, დიელექტრული ბარიერის გარეშე ოზონატორის სქემა.



ნახ. 5. ოზონის გენერატორი.

კომპანია "ჰაიდროჯენ ტექნოლოჯი"-ს და რ. აგლაძის, არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის თანამშრომლების მრავალწლიანი თანამშრომლობის შედეგად შეიქმნა ბარიერული და უბარიერო ოზონატორების რამდენიმე ვარიანტი.

აღსანიშნავია, რომ "ჰაიდროჯენ ტექნოლოჯი"-ს სპეციალისტების მიერ შექმნილია და დანერგულია საქართველოს სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა სექტორში რამდენიმე ათეული სხვადასხვა წარმადობის და დანიშნულების ოზონის გენერატორი, რაზედაც მოიპოვება შესაბამისი აქტები. უფრო მეტიც, 2015 წლის დეკემბერში, ი. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის საექსპოზიციო დარბაზში გამოიფინა როგორც ლაბორატორიული, ისე საწარმოო დანიშნულების, ბოლო თაობის ოზონის გენერატორები, რომელთა წარმადობა საშუალოდ 3 - დან 50 გ O₃/ სთ -დე მერყობდა. ექსპო-დარბაზში ნაჩვენები იყო კონსტრუქციულად განსხვავებული 12 ოზონის გენერატორი, რომლებიც მუშაობისას ხასიათდებიან საიმედოობით, კომპაქტურობით და დაბალი ენერგო-მოხმარებით. ოზონის გენერატორების საექსპოზიციო ჩვენება განპირობებული იყო იმ მიზნით, რომ თვალნათლივ დასაბუთებულიყო ქვეყანაში კომპაქტური, დაბალი ღირებულების ოზონის გენერატორების წარმოების აუცილებლობა და წარმოჩენილიყო ამის შესაძლებლობები.

ცნობილია, რომ ოზონი იაფი პროდუქტია, მის წარმოებაზე იხარჯება ნაკლები რესურსი, ვიდრე ისეთ გავრცელებულ დამჟანგველებზე, როგორცაა ქლორი, წყალბადის ზეჟანგი. ოზონის ღირებულება 2 - 3 ჯერ უფრო დაბალია, ვიდრე სხვა დამჟანგველებისა. როდესაც ხდება ოზონის და ქლორის მადეზინფიცირებელი ეფექტის შედარება, გამოიკვეთება ოზონის მნიშვნელოვანი უპირატესობები. ოზონი ბაქტერიებზე ათჯერ და ასჯერაც უფრო სწრაფად მოქმედებს, ვიდრე ქლორი [7].

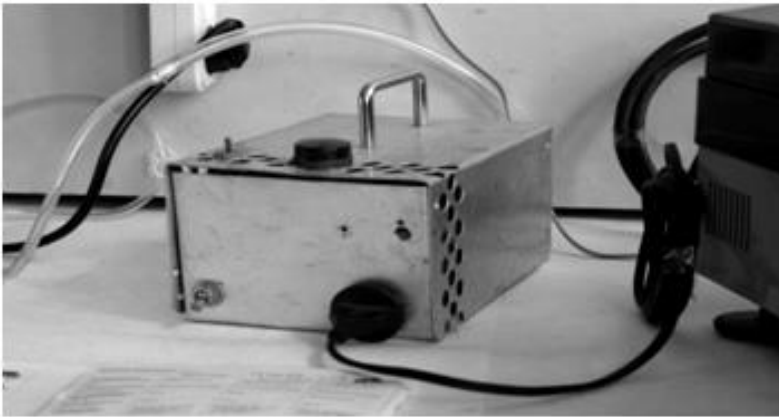
ბოლო წლების განმავლობაში, კომპანია "ჰაიდროჯენ ტექნოლოჯი" და რ. აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის მიერ შემუშავებული და დამონტაჟებულია ახალი ლაბორატორიული ოზონატორი, შეიქმნა მარტივი და საიმედო კომპლექტაცია დაბალი ენერგო-მოხმარებით.

ეკონომიურად მაღალ-ეფექტიან მოწყობილობაში ჩამონტაჟებულია პატარა კომპრესორი, წარმადობით 4-5 ლ / წთ. ოზონატორის კვება ხორციელდება ქსელიდან ცვლადი დენით 50 Hz სიხშირისა და 220 V ძაბვის პირობებში. გაზარიტები : 150 x 200 x 100 (სმ), მასა - 1.2 კგ.

ოზონის მიღების წყაროდ შეირჩა დღის განათების ნათურა. მის წილად დენის ძალის ხარჯზე, ნათურის ზედაპირზე, რაზედაც ჰაერის ჟანგბადი ვრცელდება, სინათლის ტალღა ნომინალურ რეჟიმში ქმნის ოზონს.

ოზონატორი უკვე გამოცდილია ინსტიტუტის ლაბორატორიაში ჰაერის მცირე მოხმარებისას - ჟანგბადის ნარევი 4 - 5 ლ / წთ. ოზონის გენერატორი უზრუნველყოფს ოზონის შედარებით მაღალ კონცენტრაციას - 0,6%.

მე- 6 ნახაზზე მოტანილია ლაბორატორიული ოზონის გენერატორი.



ნახ. 6. ლაბორატორიული ოზონის გენერატორი. $Q = \sim 3$ გრ. O_3 /სთ

რ.აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში დამუშავებულია მანგანუმის მადნების და ლამების გამდიდრების აზოტმჟავური ტექნოლოგია. ეს მეთოდი შემოწმებული იქნა რუსთავის ს/გ «აზოტ»-ში, ნახევრად საწარმოო პირობებში. შეიქმნა რიგი ორიგინალური ტექნოლოგიური სქემები შემდეგი ნაერთების მისაღებად: $Mn(OH)_2$, Mn_2O_3 , $KMnO_4$, $NaMnO_4$, $MnCO_3$, $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$ და MnO_2 . მიღებულია შემდეგი შედეგნილობის მანგანუმის კონცენტრატები:

Mn – 65-68 %, CaO + MgO - 1,5 – 3% ; R_2O_3 - კვალი, SiO_2 - კვალი, P – 0, 005 – 0,009% [8-10].

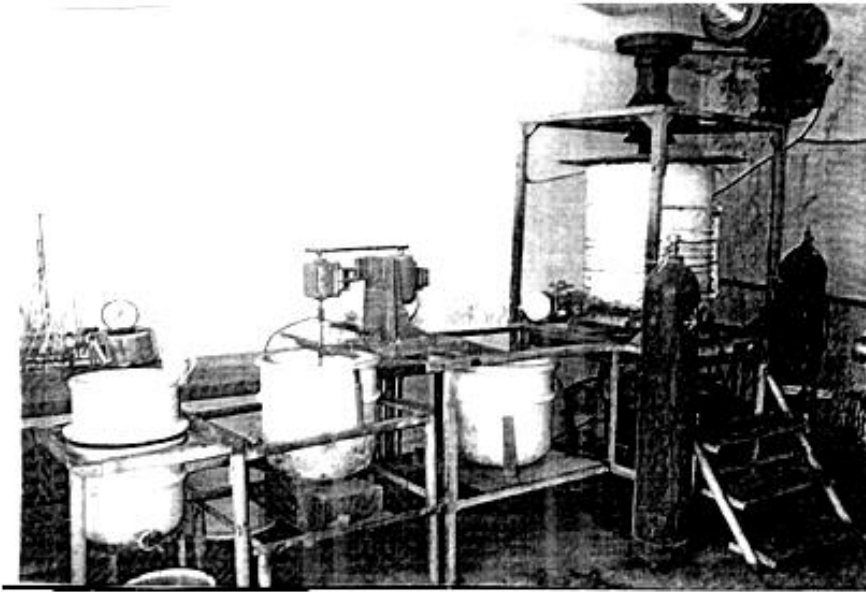
ქარხნულ პირობებში პერმანგანატის კლასიკური მეთოდით მისაღებად მანგანუმის კონცენტრატები გამოიცადა ქ. მოსკოვის კარპოვის სახელობის ქიმიურ ქარხანაში და ქ. საკის იოდ-ბრომის საწარმოში, ორივეგან მიღებულია დადებითი შედეგები.

აღნიშნული გამოცდების შემდგომ პერიოდში ტექნოლოგიის სრულყოფის მიზნით ჩვენს მიერ შეტანილი ცვლილებები მოსინჯული იქნა ინსტიტუტის სასტენდო პილოტურ დანადგარზე (იხ. ნახაზი 7). ნახაზზე მოტანილია 200 ლ მოცულობის რეაქტორი, საერთო აღჭურვილობით, გათბობით, სარეველით, ხსნარისა და მანგანუმის მიწოდების სისტემით. რეაქტორის მასალად შეირჩა უჟანგავი ფოლადი EU - 943, რომელიც მდგრადია როგორც გოგირდმჟავა, ასევე აზოტმჟავა გარემოში, დანადგარი აღჭურვილია ფაზათა დაცილების საშუალებით, ფაიფურის ნუჭფილტრით, (საერთო ფართი 0, 1 მ²) და მბრუნავი დოლური ფილტრით, ფილტრაციის ფართია 0, 1 მ².

ექსპერიმენტულად შემოწმებულია ჭიათურის მანგანუმის მადნების და ლამების გადამუშავების აზოტმჟავური პროცესი, რომელშიც ჩვენს მიერ შეტანილმა ცვლილებებმა გვიჩვენა აპარატის წარმადობის ზრდა და მანგანუმის დანაკარგების შემცირება დაახლოებით 15%-ით.

მიუხედავად იმისა, რომ სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა სექტორში ოზონის საჭიროება მნიშვნელოვანია, მისი გამოყენება ჯერ კიდევ ძალიან შეზღუდულია. ეს აიხსნება პირველ რიგში იმით, რომ არ მოიძებნება საიმედო, ენერგოეფექტური ოზონის გენერატორები. სამეცნიერო - კვლევითი სამუშაოების განვითარება ოზონის სინთეზის მიმართულებით განეკუთვნება ერთ-ერთ ყველაზე ეფექტურ და პერსპექტიული ტექნოლოგიურ პროცესებს.

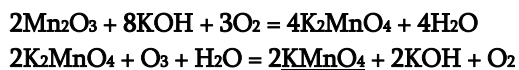
ზემოთ აღნიშნულ მე-7 ნახაზზე მოტანილი საპილოტე დანადგარ -მოწყობილობა გამიზნულია აზოტმჟავას მეთოდით მადნების და მანგანუმის შლამების დამუშავებისათვის.



ნახ. 7. აზოტმჟავას მეთოდით მადნების და მანგანუმის შლამების დასამუშავებელი საპილოტე დანადგარი

გვინდა ხაზგასმით გამოვყოთ რამდენიმე მოსაზრება.

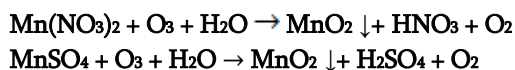
I. კალიუმის პერმანგანატის წარმოება ეფუძნება კალიუმის მანგანატის წარმოებას, ხოლო მანგანატის დაჟანგვა კალიუმის პერმანგანატად ხორციელდება ოზონის მეშვეობით, რომელიც პროცესის ინტენსიფიკაციის საშუალებას იძლევა, მიღებული პერმანგანატის 85% კრისტალურია [11-13].



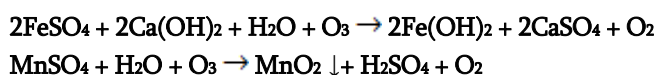
↓

II. MnO_2 - γ მოდიფიკაციის მიღება ეფუძნება მანგანუმის კონცენტრატების, აზოტის ან გოგირდის მჟავით გამოტუტვას. მიღებული მანგანუმის ნიტრატი ან სულფატი იჟანგება ოზონით და მიიღება წვრილდისპერსული, შავი ფერის მანგანუმის დიოქსიდი. გარეცხვის და 300K ტემპერატურაზე შრობის შემდეგ, ძირითადი ნივთიერება შეადგენს 88-90% MnO ^{1,96 - 1,97}.

რენტგენოგრაფიული ანალიზით კვლევა იძლევა γ - მოდიფიკაციისთვის დამახასიათებელ პიკებს [14].

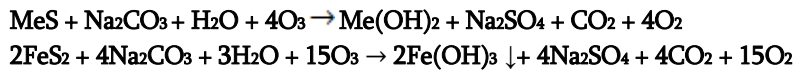


III. ლიტოპონის წარმოებაში, თუთიის ჰიდროსულფატის გასაწმენდად, ასევე რკინის, მანგანუმის და სხვა მინარევების მოსაცილებლად, ნატრიუმის ან კალციუმის ჰიპოქლორიდის ნაცვლად გამოყენება ოზონი შემდეგი სქემის თანახმად [15] :



IV. პოლიმეტალური სულფიდური მადნების ფლოტაციისას, NaCN -ის მაგივრად გამოიყენება ოზონი, როგორც სფალერიტის და პირიტის დეპრესორი. მიღებული მონაცემები ცხადყოფს, რომ ფლოტაციის დროს ოზონის გამოყენების შემთხვევაში თუთიის ამოღების მაჩვენებელი 3-5%-ით დაბალია, ტყვიისა კი 1-2% -ით მეტი, ვიდრე ციანიდურ პროცესში, ოზონის პროპორციული მოხმარება არ აღემატება 20-30 გ O_3 / ტ მადანზე [16,17].

სუსტ ტუტე გარემოში სულფიდური ნაერთების ოზონთან ურთიერთქმედების პროცესის ქიმიზმი შემდეგია :



V. ოზონი გამოიყენებული იქნა ლაბორატორიაში ნატრიუმის პერმანგანატის მისაღებად. აღმოჩნდა, რომ დაჟანგვის პროცესის წარმართვისათვის, კერძოდ კი

Mn(VI)-ს გადასაყვანად Mn(VII)-ად, გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს ტუტის კონცენტრაციას საწყის ხსნარში, რამაც დაადასტურა, რომ კონცენტრაციის პირობებში 150 გ/ლ-ზე ზემოთ, იწყება ოზონის დაშლა და მიმდინარეობს უკურეაქცია [18].



ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის (ემდ - 2) მისაღებად, ჩვენი ინსტიტუტის სახელოსნოებში დამზადდა ტიტანის ელექტროდები, რომლებიც ოთახის ტემპერატურაზე ჩაწყობილი იქნა მანგანუმის სულფატის ხსნარში (110 - 120 გ/ლ), ერთდროულად ხდებოდა ოზონ - ჰაერის ნარევის მიწოდება 7 საათის განმავლობაში. ოზონატორის წარმადობა შეადგენდა 12 გ O₃/ სთ. ტიტანის ელექტროდები დაიფარა მანგანუმის დიოქსიდის ფენით. ტესტი ხორციელდება ტიტანო - დიოქსიდ - მანგანუმის ანოდებზე. დენის გამოსავალმა ემდ-ში საშუალოდ შეადგინა 97%. მიღებული პროდუქტი აკმაყოფილებს ემდ-2 -ის სტანდარტს [19].

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.В. Филиппов, В.А. Вобликова. Озонный щит земли. г. Москва, издательство «Знание» 1980.
2. Т.Г. Рухадзе, Исследование и разработка устройств для дозирования и контроля концентрации озона. Автореферат, Москва. 1985.
3. Д.А. Бурджанадзе, А.Г. Хантадзе, Н.А. Размадзе, Б.Х. Пурцеладзе и др. А.С. СССР, Озонатор N 4765805, 1990.
4. С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). Москва, издательство «Наука» 1974, стр. 20-30.
5. С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). Москва, издательство «Наука». 1974г, стр. 31-36.
6. И.П. Кривопищин. Озон в промышленном птицеводстве. Москва, россельхозиздат., 1979 ст. 14-16.
7. И.П. Кривопищин. Озон в промышленном птицеводстве. Москва, россельхозиздат., 1979 ст. 31.
8. Х.Г. Пурцеладзе. А.С. СССР. Способ переработки марганцевых карбонатных руд. 17.XII.1957. N 5879.
9. Т.К. Чкония, Х.Г. Пурцеладзе, Л.Н. Джапаридзе, Б.Х. Пурцеладзе и др. А.С. СССР. Способ переработки марганцевых руд, N 1197252, 1989.
10. Х.Г. Пурцеладзе, Металургия марганца. Тезисы доклада. Всеозонного совещания 17.II.1975. ст. 41-44.
11. თ. ჭყონია, ბ. ფურცელაძე და სხვ. საქართველოს პატენტი - მოწყობილობა კალიუმის მანგანატის მისაღებად GE U2004. 1126. N 16.
12. თ. ჭყონია, ბ. ფურცელაძე და სხვ. საქართველოს პატენტი - მოწყობილობა კალიუმის მანგანატის მისაღებად GE U2004. 1127. N 17.
13. Т.К. Чкония, Б.Х. Пурцеладзе и др. А.С. СССР Способ получения перманганата калия, N 1541190. 1989.
14. Х.Г. Пурцеладзе, Т. Масленцова, Б.Х. Пурцеладзе А.С. СССР. Способ получения гидратированной двуокиси марганца γ - модификации, N569540. 14.09.77.
15. Х.Г. Пурцеладзе, Применение озона для интенсификации технологических процессов. Тезисы докладов научно-технического семинара г. Дзержинск, 1982г. Стр. 15-16.

16. Т.К. Чкония, Б.Х. Пурцеладзе и др. Применение озона при флотации полиметаллических сульфидных руд, Тбилиси «Мацне»2008. т. 34 N2 ст. 133-138.
17. Б.Х. Пурцеладзе, Т.К. Чкония и др. Изучение кинетики процесса озонирования полиметаллических сульфидных руд. Тбилиси «Мацне»2011. Т.37, N1-2, ст. 20-30.
18. Б.Х. Пурцеладзе и др. Получение перманганата натрия,Тбилиси. Всесоюзный семинар по химии озона. Тезисы доклада. 1981 г., стр. 104.
19. Ж.М. Кебадзе, Б.Х. Пурцеладзе и др. А.С.СССР. N 1713981. Способ изготовления титан-диоксидно-марганцевого анода. 1991.

OZONE IN CHEMICAL TECHNOLOGY

Boris Purtseladze, Grigol Tatishvili, Jano Burdjanadze*, Giorgi Tsivtsivadze*, Giorgi Burdjanadze*
Javakhishvili Tbilisi state University
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry,
**Company «Hydrogen Technology»*

SUMMARY

The methods of ozone production from oxygen-containing gas at passing of electric discharge between high-voltage and grounded electrodes through discharge interval are presented. The fields of the ozone use in chemical technology for laboratory as well as for semi-industrial purpose are considered.

ОЗОН В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Б.Х.Пурцеладзе, Г.Д.Татишвили, Д.А.Бурджанадзе*, Г.Н.Цивцивадзе*, Г.Д.Бурджанадзе*
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р. Агладзе
Тбилисского Государственного Университета им. И. Джавахишвили,
** Компания «Хайдроджен Текнолоджи»*

РЕЗЮМЕ

В работе показаны методы получения озона под воздействием электрического разряда между высоковольтными и заземленными электродами из кислород-содержащего газа, пропускаемого через разрядный промежуток. Рассмотрены области применения озона в химической технологии как в лабораторных, так и в полу-промышленных целях.

ქიმიურად და თერმულად მედეგი უწყვეტი მინის ბოჭკოს მიღების შესაძლებლობის კვლევა მანგანუმშემცველი ნარჩენების საფუძველზე

ლ. გაბუნია, ი. ქამუშაძე, ი. გეჯაძე
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
კავკასიის ალექსანდრე თვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი,
#11, მინდელის ქ., თბილისი, 0186, საქართველო
 iosg2005@gmail.com

შესწავლილია მჟავა- და თერმულად მედეგი უწყვეტი მინის ბოჭკოს შემადგენლობების მიღების შესაძლებლობა $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-RO-R}_2\text{O}$ სისტემაში, შემდგომ მათი მჟავა და ცხელ გარემოში ფილტრად გამოყენების მიზნით. ნედლეულად მანგანუმშემცველი კომპლექსური შედგენილობების ნარჩენების გამოყენებამ, მინის შემადგენლობაში MnO -ს მაღალ შემცველობასთან ერთად, განაპირობა ორვალენტური ოქსიდების სხვადასხვა სახეობების და მამოდიფიცირებელი დანამატების ერთობლიობა, რის შედეგადაც საცდელი მინები მაღალი ტექნოლოგიური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით გამოირჩევა.

საკვანძო სიტყვები: მანგანუმშემცველი ნარჩენები, უწყვეტი მინის ბოჭკო, მჟავა- და თერმული მედეგობა, მინა

შესავალი

უწყვეტი მინის ბოჭკო თავისი მრავალფეროვანი და მაღალხარისხოვანი მაჩვენებლებიდან გამომდინარე, მიეკუთვნება კონსტრუქციულ და ფუნქციონალურ მასალების რიცხვს, რომელთაც გამოყენების ფართო სპექტრი აქვთ; ბოჭკოს მაღალი ტექნოლოგიური მახასიათებლები, ელემენტარული ძაფის დიამეტრი, მაღალი სიმტკიცე, ელასტიურობა, მჟავა- და თერმომედეგობის მაღალ პარამეტრებთან ერთად, განაპირობებს მის საფუძველზე მაღალხარისხოვანი ქსოვილების წარმოებას, რომლებიც სხვადასხვა აგრესიული ხსნარების და აირების გასაფილტრად გამოიყენება. საწყისი ბოჭკოს და თვით ქსოვილის მაღალი მახასიათებლები ხელს უწყობენ გაფილტვრის პროცესის ინტენსიფიცირებას და გამარტივებას, რაც იწვევს მასალის გამოყენების ვადის გახანგრძლივებას [1].

თავის მხრივ, ბოჭკოს მაღალი მახასიათებლები განპირობებულია იმ საწყისი მინების ქიმიური შედგენილობით, რომლისგანაც ხდება ბოჭკოს ფორმირება.

მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების კომპლექსის უზრუნველყოფა შესაძლებელია საწყისი მინების ისეთი შემადგენლობების შერჩევით, რომელთა სტრუქტურა ყალიბდება ძლიერი კავშირების მქონე ელემენტების საშუალებით, რომლებიც ხელს უწყობენ იონების შეკავშირების ხარისხის ზრდას და მინის სტრუქტურული ბადის გამკვრივებას; მაგრამ სინთეზური მინები ასევე უნდა აკმაყოფილებდეს სპეციალურ მოთხოვნებს, რომლებიც აუცილებელია ბოჭკოს წარმოებისთვის.

მინების უნარი ბოჭკოს წარმოქმნისადმი ძირითადი მინების კრისტალიზაციური თვისებებით განისაზღვრება, ელემენტარული ბოჭკოს ფორმირების პროცესის სტაბილურობის უზრუნველსაყოფად მინის კრისტალიზაციის ზედა ზღვრის ტემპერატურა ბოჭკოს ამომუშავების ტემპერატურას $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ით მაინც უნდა ჩამორჩებოდეს. ამავდროულად, ფართო საწარმოო მასშტაბით ბოჭკოს წარმოებისთვის სასურველია იაფი, არადეფიცირებული ნედლეულის გამოყენებაც.

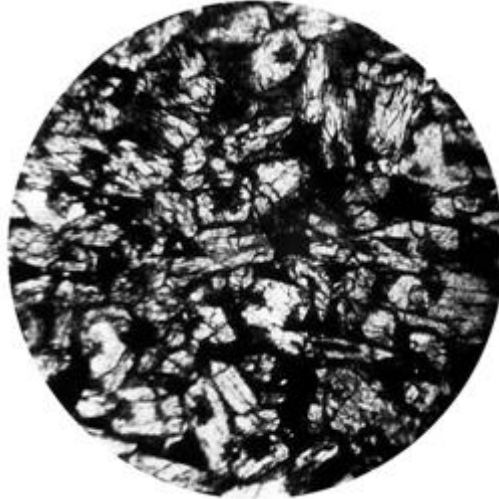
ლიტერატურიდან [2, 3] ცნობილია, რომ მაღალი ქიმიური და თერმული მედეგობა ალუმო-სილიკატური შედგენილობის მინებში მიიღწევა მათ შემადგენლობაში მანგანუმის და რკინის ოქსიდების შეყვანით.

ძირითადი ნაწილი

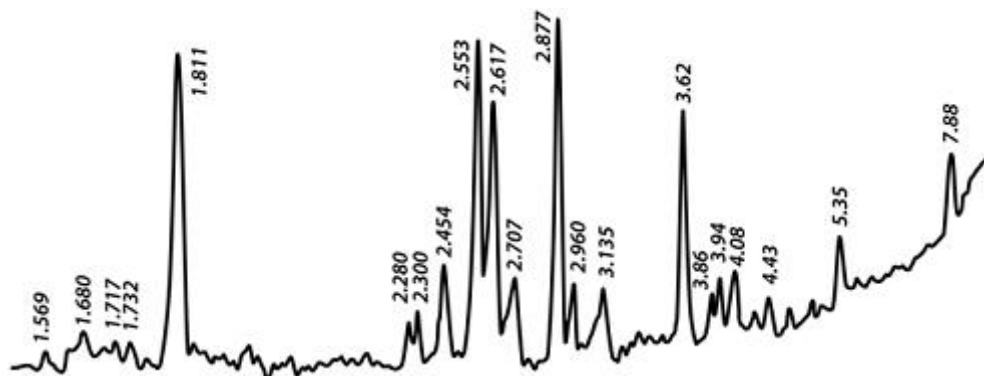
ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე, ლაბორატორიული კვლევების მიზანს წარმოადგენდა ქიმიურად და თერმულად მდგრადი უწყვეტი მინის ბოჭკოს ახალი შემადგენლობების და მიღების ტექნოლოგიის დამუშავება ძირითად ნედლეულად წარმოების ნარჩენების გამოყენებით, კერძოდ მანგანუმშემცველი ნარჩენების საფუძველზე.

ქიმიური ანალიზის მიხედვით აღნიშნული ნარჩენები კომპლექსური შემადგენლობისაა; გამოირჩევიან ერთდროულად სხვადასხვა სახის მაღლობელი ოქსიდების თანაარსებობით; მანგანუმის ოქსიდებთან ერთად შეიცავენ: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , RO და R_2O ოქსიდებს მანგანუმისა და სილიციუმის უპირატესი რაოდენობით. ნარჩენები ასევე ხასიათდება TiO_2 , Cr_2O_3 , SO_3 , P_2O_5 პოლივალენტური ელემენტების 1 %-მდე შემცველობით.

პეტროგრაფიული და რენტგენოფაზური ანალიზით მანგანუმის ნარჩენები წარმოდგენილია ტეფროიტის კრისტალების სახით მონტიჩელიტთან ერთად და წარმოადგენს Mn_2SiO_4 და $Ca_2SiO_4(Ca, MgSiO_4)$ მყარ ხსნარს. ტეფროიტის კრისტალებს შორის განლაგებულია ჰაუსმანიტის (Mn_3O_4), გლაუკონიტის, როდონიტის, ბრაუნიტის ნარჩენები, ასევე გრაფიტის ერთეული ნარჩენები, ხოლო მასში მანგანუმის და კალციუმის სულფიდების და მანგანოზიტის მარცვლები (ნახ.1, ნახ.2).



ნახ. 1. ფერომანგანუმის წილის მიკროფოტოგრაფია. გადიდება 45x; პოლარიზაციის გარეშე.



ნახ. 2. ფერომანგანუმის წილის დიფრაქტოგრამა

ნარჩენების ასეთმა მრავალფეროვანმა შემადგენლობამ, მანგანუმის ოქსიდების სიჭარბით, განაპირობა მათი ადვილლობადობა - 1080-1200 °C-ის ფარგლებში ნარჩენები სრულიად გამღვავია, მაგრამ მინის ჰომოგენური მასის მისაღებად ეს არასაკმარისია. საჭირო გახდა მათი კორექტირება SiO_2 -ის რაოდენობის გაზრდით, რაც განხორციელდა კვარცის ქვიშის დამატებით.

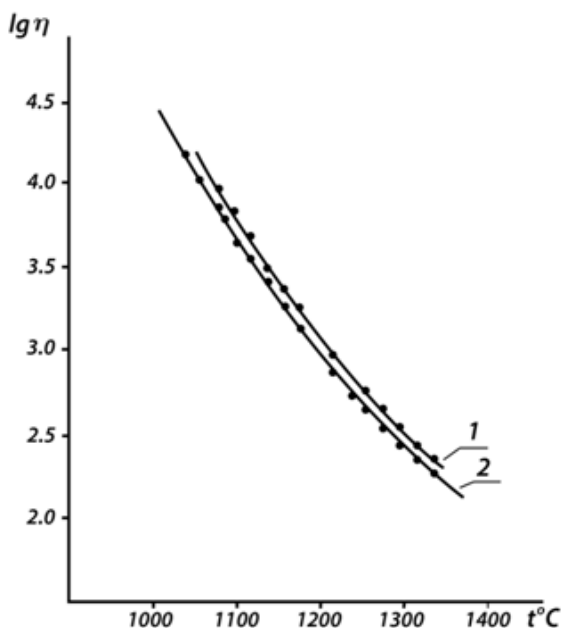
ნარჩენებსა და კვარცის ქვიშას შორის თანაფარდობის ოპტიმალური ვარიანტის ძიებით დადგინდა, რომ მინები ნორმალური სახარში და ამოსამუშავებელი პარამეტრებით ხასიათდებიან SiO_2 -ის 48-59 მას.% შემცველობისას, ხოლო ნარჩენების ეფექტური რაოდენობა განისაზღვრება 40-55 მას.%-ით.

მინის სტრუქტურის განმტკიცების მიზნით, მათი მჟავა - და თერმომედეგობის მაჩვენებლების ასამაღლებლად შემდგომ ეტაპზე ჩატარდა საკვლევი მინების შემადგენლობების ოპტიმიზაცია მათზე სხვადასხვა იონური რადიუსის მქონე ორვალენტური ოქსიდების ერთდროული დამატებით. ვინაიდან მანგანუმშიმცველ ნარჩენებში ორვალენტური ოქსიდები წარმოდგენილია CaO და MgO სახით, დამატებით იქნა შეყვანილი BaO - მუშევანის ბარიტული მადნის გადამხურავი ქანების - კვარც-ადულარიანი მეტასომატიტების საშუალებით. შედეგად, ორვალენტური ოქსიდების შემცველობამ შეადგინა 12-16 მას.%.

BaO -ს დამატებით მიღებული იქნა ერთგვაროვანი, ჰომოგენიზირებული მინის მასა 1450-1520 °C ტემპერატურის ფარგლებში.

მინების პარამეტრების განსაზღვრამ გვიჩვენა, რომ ერთდროულად RO-ს სხვადასხვა სახეობის და მამოდიფიცირებელი დანამატის ერთობლიობამ მინის სტრუქტურის განმტკიცების თვალსაზრისით დადებითი შედეგები მოგვცა - მინების ზედაპირის წინააღმდეგობა აგრესიული გარემოს ზემოქმედების მიმართ გაიზარდა. მიღებული მინები მაღალი მჟავა- და თერმომედეგობით გამოირჩევიან.

სინთეზირებული მინების სიბლანტისა და კრისტალიზაციის უნარის შესწავლით გამოვლინდა მათი დაბალი კრისტალიზაციური აქტივობა 750-1130 °C ტემპერატურის ინტერვალში, ხოლო სიბლანტის ტემპერატურასთან დამოკიდებულების მიხედვით ბოჭკოს ამომუშავების ტემპერატურული ინტერვალი კრისტალიზაციის ზედა ზღვარზე გაცილებით მაღლა მდებარეობს. SiO₂, BaO და MnO-ს შერჩეული თანაფარდობები სიბლანტის ცვლილებაზე უმნიშვნელოდ მოქმედებს (ნახ.3).



ნახ. 3. მინების სიბლანტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

ყოველივე ამან უზრუნველყო ბოჭკოს წარმოქმნისადმი მინების მაღალი უნარი. ბოჭკოს ფორმირების პროცესი ლაბორატორიულ დანადგარზე გამოირჩეოდა მაღალისტაბილურობით, წყვეტის გარეშე, ამომუშავების ფართე დაბალტემპერატურულ ინტერვალში (1320-1440 °C).

ნახ.4-ზე წარმოდგენილია მანგანუმშემცველი ნარჩენებისგან მიღებული უწყვეტი მინის ბოჭკო.



ნახ. 4. მანგანუმშემცველი ნარჩენებისგან მიღებული უწყვეტი მინის ბოჭკო

როგორც ცნობილია, მინაზე და ბოჭკოზე აგრესიული ზემოქმედებისას მიმდინარე პროცესები ანალოგიური ხასიათისაა, მაგრამ ბოჭკოს ზედმიწევნით განვითარებული ზედაპირის გამო მათი მოქმედება ბოჭკოზე უფრო მკვეთრად გამოიხატება. მიუხედავად ამისა, 9-15 მკმდამეტრის მქონე

ელემენტარული ბოჭკოები გამოცდის შედეგად მაღალ მაჩვენებლებს ინარჩუნებენ. 1 ნ H_2SO_4 -ის ხსნარში გამოცდის შედეგად მასის დანაკარგი 5000 სმ^2 ზედაპირიდან არ აღემატება 160 მგ, დიამეტრის შემცირება 8-9 %-ის ფარგლებშია, ხოლო თერმოდამუშავების შედეგად სიმტკიცის ვარდნა 30 %-ს არ აღემატება. მიღებული შედეგების შედარებამ სტანდარტულ "E" მინის ბოჭკოს მონაცემებთან, რომლებიც ანალოგიურ პირობებში გამოიცადა, დაადასტურა ჩვენს მიერ მიღებული შემადგენლობების უპირატესობა, რადგან ცნობილი შემადგენლობის სიმტკიცის ვარდნა თერმოდამუშავების პირობებში 55-70 %-მდე აღწევს [4].

დასკვნა

ამრიგად, ჩატარებული კვლევების საფუძველზე დადგინდა მანგანუმშემცველი ნარჩენების ვარგისიანობა და მათი გამოყენების შესაძლებლობა მინისა და უწყვეტი მინის ბოჭკოს ახალი შემადგენლობების მისაღებად. MnO და SiO_2 შორის ოპტიმალური თანაფარდობის შერჩევამ განაპირობა შემადგენლობების ადვილლღობადობა, მინისა და ბოჭკოს მაღალი ტექნოლოგიური პარამეტრები, ხოლო ორვალენტური იონების სხვადასხვა სახეობების ერთდროულმა თანაარსებობამ მამოდიფიცირებელ დანამატებთან ერთად უზრუნველყო მიღებული ახალი შემადგენლობების მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური მახასიათებლები.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Асланова М.С. Стекланные волокна. Изд. "Химия", М. 1979, с. 255.
2. Лапсинь П.П., Паукш П.Г. Гофман Б. Влияние добавок некоторых оксидов на свойства безборных-бесщелочных стекол и стекловолокон. ТИ "Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе". М. 1987, с. 200-205.
3. Патент США №4363878 С 03 с 13/00. "Щелоче- и термостойкое неорганическое волокно". Публ. 88. 12.14.1025, №2.
4. Житкевич З.В., Колосов Ю.И. "Стекланные волокна с повышенной температурной устойчивостью. Структура, состав, свойства и формование стекланных волокон". Мат. I Всесоюзного симпозиума по стеклянному волокну. ч. 1. М. 1968, с. 87-92.

RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF RECEIVING ACID- AND HEAT-RESISTANT CONTINUOUS FIBER GLASS WITH USE MANGANIFEROUS WASTE PRODUCTS

L.Gabunia, I.Kamushadze, I.Gejadze

Caucasian Alexander Tvalchrelidze Institute of Mineral Resources

SUMMARY

The possibility of receiving compositions of glasses for continuous fiber in the $SiO_2-Al_2O_3-MnO-RO-R_2O$ system characterized by an acid- and heat- stability, for the purpose of their application as the filtering materials working in acidic and hot environments is studied. Application as raw materials of manganese waste of complex structure with quartz sand, has defined existence in glasses along with the increased maintenance of MnO , a combination of different types of bivalent oxides and the modifying additives which betray to glasses high technological and physical and chemical properties.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОУСТОЙЧИВОГО И ТЕРМОУСТОЙЧИВОГО НЕПРЕРЫВНОГО СТЕКЛОВОЛОКНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Л.Габуня, И.Камушадзе, И.Геджадзе

ТГУ, Кавказский институт минерального сырья им. А.А. Твалчрелидзе

РЕЗЮМЕ

Изучена возможность получения составов стекол для непрерывного волокна в системе $SiO_2-Al_2O_3-MnO-RO-R_2O$ характеризующихся кислотоустойчивостью и термоустойчивостью, с целью их применения в качестве фильтровальных материалов, работающих в кислых и горячих средах. Применение в качестве сырья марганецсодержащих отходов комплексного состава с кварцевым песком, определило наличие в стеклах наряду с повышенным содержанием MnO , сочетание различных видов двухвалентных оксидов и модифицирующих добавок, которые придают стеклам высокие технологические и физико-химические свойства.

მცენარეული ნარჩენის ჰიდროლიზი ბუნებრივი ლიგანდების მიღების მიზნით

ლეილა ჯაფარიძე, ციალა გაბელია, ეთერ სალუქვაძე, ნანა ოსიპოვა, თამარ კვერნაძე, სპარტაკ უროტაძე

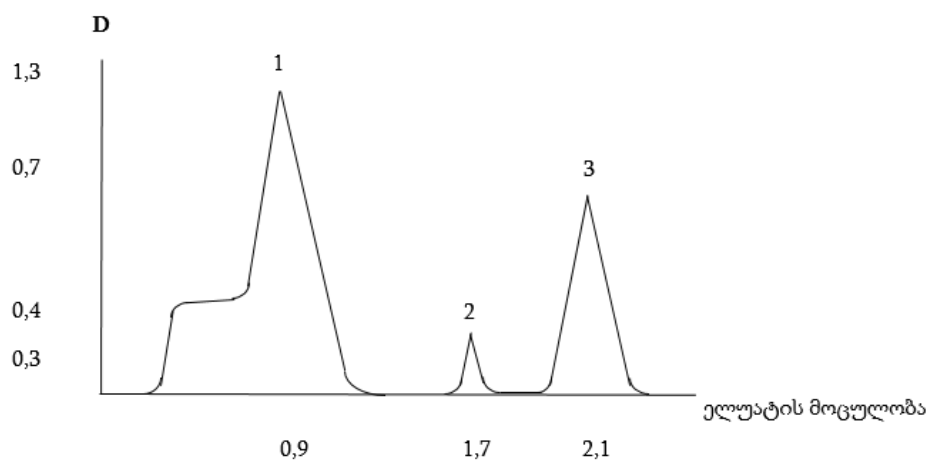
*ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ჩატარებულია ბუნებრივი ლიგანდების შემცველი მცენარეული ნარჩენის - სიმინდის ნაქუჩის მჟავური ჰიდროლიზი. მიღებულ მრავალკომპონენტურ ნარევეში სეკვესტრირების უნარის მქონე მონოშაქრების შემცველობა განსაზღვრულია მოცულობითი (იოდომეტრული) ანალიზის მეთოდის გამოყენებით. ქადალდის ქრომატოგრაფიის და იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფიის საშუალებით დადგენილია, რომ ჰიდროლიზატის ჟანგვის პროდუქტი შეიცავს ხელატური კომპლექსწარმოქმნის უნარის მქონე ნაერთებს.

სასიცოცხლოდ აუცილებელი მიკროელემენტების დეფიციტით განპირობებული პრობლემები სრულად ვრცელდება როგორც ადამიანზე, ასევე აგრარული სექტორის მეცხოველეობის და მემცენარეობის დარგებზეც. აღნიშნული პრობლემის მოგვარების გზას ახალი, ეფექტური, ხანგრძლივი ქმედების, ეკოლოგიურად უსაფრთხო, მიკროელემენტების ოპტიმალური შემცველობის მქონე კომპოზიციური სამკურნალო საშუალებების მიღება და პრაქტიკაში დანერგვა წარმოადგენს. ხელატური კომპლექსწარმოქმნა საშუალებას იძლევა ცოცხალ ორგანიზმში ყველა დეფიციტური ლითონი ადვილათვისებადი და ხელმისაწვდომი სახით იქნას შეტანილი. ხელატური კომპლექსების საფუძველზე მომზადებული პროფილაქტიკურ/სამკურნალო საშუალებების გამოყენების პოტენციალს მნიშვნელოვნად განსაზღვრავს ბუნებრივი ლიგანდების (ხელატწარმოქმნელი აგენტების) შერჩევის ოპტიმალურობა, მათისი აფე და ხელმისაწვდომობა [1-3]. აღნიშნული თვალსაზრისით ყურადღებას იმსახურებენ მცენარეული ნედლეულის სხვადასხვა ნარჩენები (სიმინდის ნაქუჩი, მზესუმზირის ჩენჩო, ჩაის თესლი და ა.შ.), რომლებიც შესაძლოა ბიოლოგიურად აქტიური ლიგანდების წყაროდ იქნას გამოყენებული. მცენარეული ქსოვილის ძირითადი შემადგენელი ნაწილია უხსნადი ცელულოზა და ხსნადი ჰემიციელოლოზა. ჰემიციელოლოზა თავის მხრივ შეიცავს პოლიმერულ შაქრებს - პენტოზანებს და ჰექსოზანებს. მჟავური ჰიდროლიზის პირობებში ადგილი აქვს აღნიშნული ნაერთების დახლეჩას შუალედურ პროდუქტებად, საბოლოოდ კი მიიღება ჰიდროლიზატი, რომელიც შეიცავს უმარტივეს შაქრებს - მონოზებს (ჰიდროლიზური შაქრები), აქროლად ნაერთებს (ორგანულ მჟავებს, სპირტებს) და მყარ ნაშთს - ჰიდროლიზურ ლიგნინს. პოლიმერული შაქრების ჰიდროლიზის სიჩქარე დამოკიდებულია ტემპერატურაზე და ხსნარში წყალბადიონების კონცენტრაციაზე, რაც განპირობებს კატალიზატორად ძლიერი მინერალური მჟავის გამოყენებას. კვლევის ფარგლებში ხელატწარმოქმნელ აგენტად შერჩეული იყო ხელმისაწვდომი მცენარეული ნარჩენი - სიმინდის ნაქუჩი. კვლევის მიზანია ჰიდროლიზატში შემავალი მრავალფუნქციონალური ნაერთების შემცველობის განსაზღვრა, მათი ხელატური კომპლექსწარმოქმნის აქტივობის შეფასება, საბოლოოდ კი ბუნებრივი ლიგანდების წყაროდ სიმინდის ნაქუჩის გამოყენების შესაძლებლობის დადგენა. სიმინდის ნაქუჩის ჰიდროლიზი ჩატარებული იყო მრგვალიძირა კოლბაში, წყლის აბაზანაზე, მექანიკური სარეველას გამოყენებით, ჰიდრომოდული 1:4 (სიმინდის ნაქუჩი : 1N H₂SO₄), ტემპერატურა 95-97°C, ჰიდროლიზის ჩატარების ხანგრძლიობა 2სთ. ჰიდროლიზატი გაიფილტრა უხსნადი ნაწილის (ლიგნინის) მოსაცილებლად, განეიტრადა CaCO₃-ით pH= 4,0 – 4,5 მდე, ხელმეორედ გაიფილტრა ბიუხნერის ძაბრზე, შემოწმდა SO₄ იონებზე, დაკონცენტრირდა ვაკუუმის პირობებში (70°C), შედეგად მიღებული იყო მოყვითალო - გამჭვირვალე სიროპი. ჰიდროლიზატში მონოშაქრების შემცველობის განსაზღვრისათვის გამოყენებული რაოდენობრივი ანალიზის მეთოდი (იოდომეტრია) ემყარება შაქრების მიერ ორვალენტური სპილენძის იონების აღდგენას ფელინგის ხსნარის გამოყენებით, რომელიც თავის მხრივ შედგება სპილენძის სულფატისა და ღვინის მჟავის კალიუმის და ნატრიუმის მარილისაგან, გამოიყოფა ერთვალენტური სპილენძის ოქსიდის - Cu₂O მოწითალო ნალექი, რომლის რაოდენობიდან გამომდინარე შეიძლება განისაზღვროს შაქრების შემცველობა ჰიდროლიზატის საკვლევ ნიმუშში (ბერტრანის მეთოდი). აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ Cu₂O ჰაერზე სწრაფად იჟანგება, რამაც შეიძლება შედეგებში ცდომილება გამოიწვიოს, ამის თავიდან ასაცილებლად მიღებულ Cu₂O -ის ნალექს დაემატა კალიუმის იოდიდის ხსნარი და აღდგენილი თავისუფალი იოდი გაიტიტრა ნატრიუმის თიოსულფატის ხსნარით. გატიტრებაზე დახარჯული თიოსულფატის მოცულობიდან გამომდინარე განისაზღვრა (შესაბამისი ცხრილის მიხედვით) ჰიდროლიზატში არსებული შაქრების

რაოდენობა აღწერილ პირობებში მიღებულ ჰიდროლიზატში მაკენ-შოორლემის მეთოდით [4] განსაზღვრულმა შაქრების შემცველობამ შეადგინა 8,5-10%.

ნაქუჩის ჰიდროლიზატი მრავალლიგანდიან რთულ ნარევეს წარმოადგენს, ამიტომ მისიკვლევა (კომპლექსწარმომქმნელი ფაზის იდენტიფიცირება) დიდ სირთულეებთან არის დაკავშირებული. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ მცენარეული ნედლეულის ძირითად შემადგენელ კომპონენტს გლუკოზა წარმოადგენს. სავარაუდოა, რომ ნარევეში შემავალი მინოშაქრების და მოდელად აღებული მონოშაქრის D-გლუკოზის ერთგვაროვან რეჟიმში ჩატარებული ჟანგვით იდენტური ქიმიური სტრუქტურები მიიღება (გლუკოზის შემთხვევაში ეს ნაერთებია მონო და დი კარბონის მჟავები, ჰუმინოვანი ნაერთები, ორგანული მჟავები და ა. შ). ჰიდროლიზატის დაჟანგვისათვის გამოყენებული იყო აზოტმჟავა ($d = 1,37$), თანაფარდობა 1:1, ტემპერატურული რეჟიმი 92 – 95°C, რეაქცია საწყის ეტაპზე აზოტის ოქსიდების პიკური გამოყოფით მიმდინარებდა და დამთავრდა 30 წუთში. პოლიოქსიმჟავების გამოწვლილვა სარეაქციო არედან განხორციელდა სპირტ- ეთერის ნარევეთ (4:1), გამოყოფილი ლაბისებური ნალექი ჭარბი აზოტმჟავისაგან განცალკევდა გამყოფი ძაბრის საშუალებით, გაშრა ექსიკატორში. მიღებული მყარი ფაზის კომპლექსწარმომქმნის უნარი შემოწმდა ქალაღის ქრომატოგრაფიის (აღმავალი) მეთოდის გამოყენებით. აღნიშნული მეთოდი საშუალებას იძლევა განისაზღვროს როგორც ინდივიდუალური, ასევე რთულ ნარევეში შემავალი ნაერთების კომპლექსწარმომქმნელი აქტივობამათი ნარევიდან გამოყოფის გარეშე. დაჟანგული პროდუქტი გადატანილი იყო ქალაღზე, ქრომატოგრაფირება ჩატარდა გამხსნელების სისტემაში - ნ - ბუთანოლი - ეთანოლი - ჭიანჭველმჟავა - წყალი (4:1:1:5), ქრომატოგრაფიაზე შესხურებული იყო რკინის სამვალენტანი ქლორიდის, შემდეგ კი კალიუმის ტუტის ხსნარები (რეაქცია საკვლევ ხსნარში შემავალ ნაერთებსა და ლითონის იონებს შორის მიმდინარეობს ქალაღზე, ტუტე არეში). გარეცხვისა და გაშრობის შემდეგ ქრომატოგრაფია დამუშავდა რკინის იონების რეაქტივით - სისხლის ყვითელი მარილის ხსნარით. ნაერთები, რომლებიც შედიან D- გლუკოზის ჟანგვის პროდუქტში და წარმომქმნიან კომპლექსებს, ქალაღზე ფიქსირდებიან უმეტესწილად უფერო ლაქების სახით ცისფერ ფონზე.



ნახ.1. გლუკოზის ჟანგვის პროდუქტების იონიზაციით დაყოფა AB-17“Cl”ანიონიტზე.
1 - 0,01NHCl-ით ელუირებული კომპლექსწარმომქმნელი პოლიოქსიმჟავები, 2 და3 - (0,1-1) N HCl- ით ელუირებული გვერდითი პროდუქტები

აქტიური კომპლექსწარმომქმნელი ფაზის არსებობა გლუკოზის ჟანგვის პროდუქტში და აქედან გამომდინარე სიმინდის ნაქუჩის ჰიდროლიზატში დასტურდება ჟანგვის პროდუქტების დაყოფით ქრომატოგრაფიულ სვეტზე, ძლიერფუმიანი მონოფუნქციონალური ანიონიტის- AB-17-ის გამოყენებით. 0,2 გ ჟანგვის პროდუქტის შემცველი 5 მლ საანალიზო ხსნარი, განეიტრალებული NaOH-ით $pH = 7,5$ -მდე, ტარდებოდა სვეტში (10 · 500 მმ), AB- 17 „Cl”ნაწილაკის ზომა 0,5 მმ. მჟავური ბუნების ნაერთების ელუირება ხორციელდებოდა მარილმჟავით, რომლის კონცენტრაცია თანდათან მალდებოდა 0,01- დან 1,0 N- მდე. როდესაც ორგანული მჟავების PK-ს აჭარბებდა მარილმჟავას კონცენტრაციას, იწყებოდა მათი ელუირება. ელუირება მიმდინარეობდა 12 მლ/სთ სიჩქარით. გროვდებოდა 3 მლ მოცულობის ფრაქციები. პროცესი კონტროლდებოდა სპექტროფოტომეტრულად, (ნახ. 1). ამასთან თითოეული პიკის შესაბამისი ფრაქცია მოწმდებოდა კომპლექსწარმომქმნაზე

რკინასთან. როგორც ნახ.1-დან ჩანს, კომპლექსწარმომქმნელი პოლიოქსიმჟავების ელუირება მიმდინარებს 0,01 N მარილმჟავის ხსნარით. მე-2 ეტაპზე ელუირდებიან გლუკოზის ჟანგვის გვერდითი პროდუქტები, რომლებიც მოცემულ პირობებში უფრო მჭიდროდ უკავშირდებიან ანიონიტს და გამოირეცხებიან სვეტიდან 0,1- 1,0 N მარილმჟავის ხსნარით .

ამრიგად ქაღალდის ქრომატოგრაფიის და იონმიმოცვლითი ქრომატოგრაფიის მეთოდების გამოყენების საშუალებით დადგინდა, რომ სიმინდის ნაქურის მჟავური ჰიდროლიზატი შეიცავს ბიოლოგიურად აქტიურ კომპლექსწარმომქმნელ ფაზას, თუმცა აღნიშნული ფაზის შემადგენელი კომპონენტების იდენტიფიცირება კვლევის მოცემულ ეტაპზე ვერ მოხერხდა. კვლევები სიმინდის ნაქურის ჰიდროლიზის ტექნოლოგიური რეჟიმის დახვეწისა და მიღებული პროდუქტის შესწავლის მიზნით გრძელდება.

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს შოთა რუსთაველის
ეროვნული სამეცნიერო ფონდის მიერ დაფინანსებული
გრანტის FR/436/6-480/14 ფარგლებში

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства 15- е изд.,перераб.,испр.,и доп. – М.: „Новая Вольна“, 2006, - 751с.
2. Ц.Габелиა, Э.Слуквадзе, Л.Джараридзе, Н.Ломтадзе, Г.Чимакадзе, С.Уротадзе Антианемическая активность железо- кобальт содержащего комплекса, Известия НАН Грузии,сер. хим . 2013, т. 39, №1 – 2, с. 78 – 79.
3. Williams D.R. The Metals of Life, London: Van NostrandReingold, 1971, p. 235.
4. Практикум по химии углеводов (моносахариды), изд.” Высшая школа”, Москва,1973.

HYDROLYSIS OF THE PLANT WASTES TO OBTAIN NATURAL LIGANDS

Leila Japaridze, Tsiala Gabelia, Eter Saluqvadze, Nana Osipova, Tamar Kvernadze, Spartak Urotadze
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Acid hydrolysis of corn wastes containing bioactive ligands have been carried out. Quantitative content of sugars in the product of hydrolysis has been established. Possibility of separation of the complex forming components and by-products has been shown.

ГИДРОЛИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИРОДНЫХ ЛИГАНДОВ

Л.Джапаридзе, Ц.Габелиа, Э.Салуквадзе, Н.Осипова,Т.Квернадзе, С.Уротадзе
Институт физической и органической химии П.Г. Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. И.Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Проведен кислотный гидролиз отходов кукурузы, содержащих биологически активные лаганды. Присутствие моносахаридов в гидролизате доказано методом объёмного анализа. Установлено, что гидролизат содержит секвестрирующие вещества. Установлена возможность изолирования комплексообразующих компонентов от побочных продуктов окисления.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУР ИЗ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МАРГАНЦЕВЫХ ОТХОДОВ ТЕХНОЛОГИЕЙ СВС – МЕТАЛЛУРГИИ

Г.В.Захаров, Г.Ф.Тавадзе, З.Г.Асламазашвили, Г.Ш.Ониашвили, Г.В.Микаберидзе,
А.А.Чиракадзе*

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Тавадзе, Тбилиси, Грузия.

**Грузинский технический университет, Тбилиси, Грузия.*

algar12@mail.ru

В результате интенсивной деятельности человека в связи разработками, в частности, месторождений марганцевых руд в различных странах и их переработка в специальных ферросплавных печах приводит к непрерывному загрязнению соединениями марганца окружающей среды. Большое количество загрязнений создаваемых промышленностью в виду малого количества в них ценных элементов, сложности и нерентабельности их переработки день ото дня пополняются и создают довольно сложную экологическую проблему.

Для выделения металлов из таких твердых отходов применяют методы пирометаллургии, микробиологического выщелачивания, гидрометаллургии, электрохимического выщелачивания [1], экстрагирования [2], импульсный электролиз [3]. Все эти методы становятся малоэффективными, когда необходимо переработать мелкозернистые отходы с размерами частиц менее 100 мкм. Это связано с тем, что переработка таких отходов становится дорогой, требует больших расходов энергии, производственных площадей, сложного оборудования, значительной численности обслуживающего персонала и что самое главное все эти технологии также загрязняют окружающую среду.

Поэтому утилизация отходов, а по возможности получения из отходов ценных продуктов является актуальной задачей. Такие задачи успешно решает СВС технология [4]. В работе [5] показано, что с помощью СВС – металлургии, возможно, получать ферросплавы и лигатуры с такими параметрами как новизна, качество, выход и извлечение продукта, улучшение экологической ситуации, которые невозможно получить традиционными способами.

Целью настоящей работы является получение лигатур из мелкодисперсных частиц отходов производства и продуктов переработки силикомарганца технологией СВС – металлургии, анализ полученных результатов, обоснование и выбор экономически наиболее рентабельного технологического направления в зависимости от типа используемого отхода.

Исследования проводились на СВС – центробежной машине. Методика эксперимента стандартная, которая описана в работе [6]. Для получения материалов использовали отходы производства силикомарганца в виде «пыли» и переработанную «пыль» полученную хлор - аммонийной технологией с применением СВЧ нагрева [7,8], а также металл - восстановитель алюминий (дисперсностью от 8 до 100 мкм), и различные энергетические добавки. Эксперименты проводили на лабораторной центробежной машине, при перегрузках не более 1700 а/г. Синтез конечных продуктов проводили в графитовых реакционных стаканах, с внутренним диаметром Φ 40мм и высотой 120 мм.

В экспериментах определяли выход и разброс конечного продукта. Полученные продукты исследовали химическим, рентгеноспектральным, атомно-эмиссионным спектральным и микро - спектральными методами.

Обоснование и выбор экономически наиболее рентабельного технологического направления сопоставление экспериментальных данных и оценку технико-экономических показателей полученных результатов проводили на примере получения СВС - металлургией литого технического марганца.

Эксперименты проводили, изменяя составы и технологические параметры синтеза материалов (центробежная сила, дисперсность и др.). Сопоставление осуществляли с учетом цен на сырье, энергоносители и т.п. на момент написания данной статьи.

Содержание марганца в «пыли» колеблется в пределах 10 - 14 %, а в переработанной «пыли» 62-70%. При этом марганец в обоих компонентах присутствует в виде MnO_2 .

В таблице № 1 приведены экспериментальные данные получения целевого продукта под действием центробежной силы из разных типов, содержащих марганец компонентов, химический состав полученных продуктов и технологические параметры синтеза материалов. Для простоты отходы производства силикомарганца в виде «пыли» назвали как компонент «А», а

переработанную «пыль» хлор - аммонийной технологией с применением СВЧ нагрева как компонент В.

Таблица № 1

Тип отхода	Металл-восстановитель, Al		Технологические параметры				Хим. состав конечного продукта	Извлечение, марганца, % масс
	Дисперсность, мкм	Частичная замена алюминией стружкой в кол-ве, %	Разброс ос. гр. (%)	Выход, η				
				Расчет гр.	Эксперимент			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Компонент «А»	50-100	0	14,0	17,88	17,4	97,3	Mn Si Al Сплав: 57,5 13,28 9,3 Шлак: 1,75 0,41 43,47	78,9
	50-100	20	13,5	17,88	17,7	99,	Сплав: 57,5 12,94 5,75 Шлак: 1,75 0,45 44,48	78,9
	50-100	40	15,0	17,88	17,2	96,2	Сплав: 55,0 25,04 7,6 Шлак: 2,05 1,5 34,2	75,4
	8-10	0	14,0	17,88	16,4	91,7	Сплав: 57,5 13,4 5,58 Шлак: 1,65 0,44 45,16	80,2
Компонент «В»	50-100	0	1,5	43,3	39,7	91,7	Сплав: 90,4 1,9 1,1 Шлак: 14,5 - ост	76,63
	8-10	0	1,0	43,3	43,2	99,8	Сплав: 88,9 2,7 2,4 Шлак: 9,7 - ост	85,3
	8-10	20	2,0	43,3	42,5	98,2	Сплав: 89,0 2,7 1,7 Шлак: 4,8 - ост	93,43

По расчету, для синтеза материалов, доля алюминиевого порошка для компонента «А» составляет ~ 41%, а для компонента «В» ~ 54%. В виду того, что в компоненте «В» содержание марганца выше то проведенные эксперименты показали, что доля получаемого сплава как минимум на 40% выше количества получаемого сплава из компонента типа «А». При этом извлечение марганца также на 6 % выше.

В таблице № 2 представлены показатели насыпной плотности компонентов «А» и «В». С точки зрения повышения производительности важным является то, что насыпная плотность компонента «В» выше настолько, что позволяет на 25% больше загрузить реакционную емкость шихтой.

Таблица № 2

Проба	Компонент «А»		Компонент «В»	
	Исходное количество, кг	Насыпная плотность, кг/м ³	Конечный продукт, в кг	Насыпная плотность, в кг/м ³
№1	39,2	1,5	5,6	2,2
№2	45,0	1,7	6,1	2,3

В сводной таблице №3 приведены технико-экономические показатели расходов для получения целевого продукта из разных типов марганцевых компонентов при получении 1 кг продукции.

Из таблицы следует, что максимальные расходы, которые в основном влияют на себестоимость целевого продукта это алюминиевый порошок (китайского производства).

При этом расходы алюминиевого порошка, остальных компонентов и показателей фиксировали исходя из цен, за которые они были приобретены. В результате расходы по получению металлического марганца из компонентов «А» и «В» составляют 11,15\$ и 4,94\$ соответственно.

Таблица №3

Наименование расходов, при получении технического марганца СВС – технологией		Компонент	
		«А»	«В»
Расход воды на 1 кг отходов, л		30	30
Стоимость воды, в \$		0,0034	0,0034
Обработка MnO и его перевод в MnO ₂	Расход эл. энергии на сушку и, в кВт/ч	1,5	1,5
	Суммарный	0,10	0,10
Расход эл. энергии при получении. MnO под воздействием СВЧ, требуемого для изготовления 1 кг шихты	кВт/ч	Нет	0,4
	в \$	Нет	0,03
Таким образом, для получения 1 кг шихты			
Сумма расходов для получения основного компонента, в \$		0,1034	0,13
необходимое кол-во Al, кг		0,281	0,315
при стоимости Al 6 \$/кг, расход составляет		1,69	1,89
необходимое кол-во энергетической добавки, кг		0,243	Для получения MnO - 0,3
При стоимости 1 кг. энергетических добавок, равном NaNO ₃ -0,74\$ и (NH ₄ Cl 0,63\$) расход составляет		0,18	0,19
Общая сумма расходов, в \$		1,9734	2,21
Целевой продукт получаемый из 1 кг шихты	Кол-во, в кг	0,177	0,425
	Рыночная стоимость металлического технического Mn, марки Mn95 составляет	~ 1,6/кг\$	
Стоимость мет. марганца получаемого из отходов, в \$		11,15	5,2

Таблица № 4

Наименование расходов, при получении марганца, СВС – металлургией	Компонент	
	«А»	«В»
Ожидается, что при собственном производстве порошка Al стоимость 1 кг может составить ~1,5\$, в этом случае стоимость порошка на 1 кг шихты составит, в \$	0,42	0,47
Общая сумма расходов с учетом поправки на стоимость порошка Al, в \$	1,9734-1,69+0,4=0,703	2,21-1,89+0,47=0,6
Ориентировочная стоимость 1кг. мет. марганца, который возможно получать из отходов с учетом применения Al собственного производства, \$	0,703·1000/177=3,97	0,6·1000/425=1,41

Однако, эти расходы можно значительно сократить, за счет:

1. поиска более дешевого алюминиевого порошка, с учетом стоимости, например:

- производитель Россия г. Самара поставщик АвиаМеталл, марка АП-4 основная масса частиц 140 мкм (по ГОСТ 6058-73), стоимость 3,81 \$/кг;
- производитель Китай поставщик Hunan Jinhao Aluminum Industrial Co., Ltd., стоимость 2,7- 5,9\$ /кг (в зависимости от количества поставки).

2. наиболее эффективным является организации собственного производства алюминиевого порошка по месту переработки отходов (включает закупку дешевого алюминия, например, производитель Россия г. Челябинск, фирма Анмет) марки АК 9п в виде чушек составляет 90

руб./кг или 1,37\$ (на 17.11.2015г). Это позволяет предположить, что уже стоимость алюминиевого порошка не будет превышать 1,5 \$/кг.

Кроме того, технология также позволяет сократить расходы при частичной замене алюминиевого порошка на алюминиевую стружку, в количестве 20-40% вес. (стоимость, которой не превышает 0.9\$/кг).

Подводя предварительные итоги можно сказать, что при рыночной стоимости марганца, марки Mn95, равной ~1,6\$ расходы по получению металлического марганца из компонентов «А» и «В» могут составить 3,97\$ и 1,41\$ (это без учета замены части алюминиевого порошка на его стружку) соответственно, см. таблицу №4.

Конечно, что себестоимость конечного продукта с учетом всей суммы показателей расходов будет выше. Реальные расходы и себестоимость продукции можно будет установить только с учетом реализации вышеперечисленных способов сокращения расходов, которые будут удешевлять конечный продукт. Можно предположить, что стоимость металлического марганца в самом худшем случае может незначительно превышать промышленный образец.

Однако целью настоящих исследований не является получение металлического технического марганца, а получение специальных лигатур на основе марганца. Это позволит уже организовать рентабельное производство продукции, на основе проведенного анализа и в силу следующих доводов.

На основе проведенного анализа и в силу доводов приводимых ниже, возможно организовать рентабельное производство продукции.

СВС-процесс позволяет в течение очень короткого промежутка времени получать совершенно новые по составу лигатуры и ферросплавы с широким спектром элементного состава, т.к. технология позволяет вводить одновременно тугоплавкие и легкоплавкие исходные продукты в широком интервале составов. В то время как из-за длительного процесса выплавки и высокого угара легкоплавких элементов ввиду различных температур плавления не возможно получение лигатур обычным промышленным способом. Одновременное участие тугоплавких и легкоплавких оксидных исходных компонентов позволяет синтезировать целевые продукты с широким и регулируемым набором элементов. Стоимость таких лигатур значительно выше металлического марганца, при этом расходы металл-восстановителя для всех типов лигатур практически одинаковые. Стоимость остальных дополнительных компонентов входящие в виде окислов в состав лигатур не влияют на расходы, так как они ниже их порошковых металлических аналогов. Для подтверждения этих доводов возьмем в качестве примера промышленную лигатуру медь-марганец марки ЛММн50. При ее получении технологией СВС входящую в состав медь восстанавливают из оксида меди (CuO), которая имеет следующую рыночную стоимость:

- Российский поставщик фирмы **ООО "ПромСнабКомплект"** продает медь (II) окись марки "ЧДА" порошковый 385 р/кг, что составляет 5,68 \$/кг.

- Китайский поставщик Taian Health Chemical Co., Ltd. продает порошок оксида меди (CuO) за 600-1000 \$/т (или 0,6-1,0\$/кг)

Видно, что стоимость Китайского производителя (CuO) значительно ниже стоимости алюминиевого порошка.

В свою очередь, фирма ООО Лигатуры и Сплавы Россия, г. Екатеринбург, продает (за 02 декабря 2015) лигатуру медь-марганец марки ЛММн50 со стоимостью 605 000 руб./т или 8887,27\$/т. В то время, как по самым грубым подсчетам стоимость СВС лигатуры, аналога промышленного, не будет превышать 5000 \$/т. Таким образом, при организации производства по выпуску, лигатуры типа медь-марганцевой ЛММн50, даже для случая применения компонента «А» доход налицо.

Надо также особо отметить, что получаемый побочный продукт не токсичен, основа которого корунд, из которого возможно изготовление, например, абразивных материалов.

Для получения вышеуказанных лигатур возможно также использование, как марганцевых концентратов, так и мелкодисперсных продуктов переработки рудных отходов содержащих оксиды марганца.

В заключении особо надо отметить важность того, что, предлагаемое решение позволит глобальном масштабе вернуть в промышленный оборот десятки миллионов тонн отходов рудного и ферросплавного производства и таким образом освободить для реабилитации миллионы гектаров земли, заваленных этими отходами.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.В.Баймаков, А.И.Журин. Электролиз в гидрометаллургии. Metallurgizdat, 1963.
2. Г.М.Вольдман. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. Изд-во: Metallurgiya, 1982.
3. Н. А. Костин, В. С. Кублановский, А. В. Заблудовский. Импульсный электролиз. Изд-во: Наук. думка, 1989.
4. А.Г.Мержанов,И.П.Боровинская,В.М.Шкиро. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций. Государственный реестр открытий №287, 1984.
5. Г.В.Захаров, З.Г.Асламазашвили, Г.Ш.Ониашвили, Г.Ф.Тавдзе, А.Чиракдзе, Г.Микаберидзе, Г. Урушдзе. Научные и прикладные эксперименты по получению методом СВС- металлургии новых материалов и изделий из них. II международная конференция. Современные технологии и методы неорганического материаловедения. 20-24апрель, 2015г., Тбилиси, Грузия.
6. 6. Захаров Г.В. Получение материалов в системе Cr-Ni-Ni-C-Al₂O₃ центробежной СВС- технологией, их структура и свойства. – Канд. дисс.Тбилиси., 1988.
7. Wireman M., Chirakadze A., Khomeriki., Buachidze Z., Khutsishvili D., Bibiluri D. Sharikadze L., Sikmashvili Z. 2011. Development of Novel Environmental Methods Facilitating the Sustainable Development and Byproduct Synergy in Georgia and South Caucasian Countries: Further Progress. International Conference related to the 90th anniversary of the foundation of Georgian Technical University, Proceedings: pp. 390-400.
8. Chirakadze A., Buachidze Z., Gigineishvili A., Gurchumelia L., Kervalishvili G., Wireman M., Chichua T., Gvakharia V., Basghadze I., Geleishvil I. Combined processing of waste organic polymers and manganese bearing waste/low-grade ores into fuels and low-carbon manganese alloys. 2014. Complex processing of manganese bearing waste and low-grade ores by autoclaving method.13th International Conference on Clean Energy, June 8-12, Istanbul, Turkey, Proceedings: 1425-1436.

თმს-მეტალურგიის ტექნოლოგიით მანგანუმის წვრილდისპერსული ნარჩენებიდან ლიგატურების მიღება
 გ.ზახაროვი, გ.თავაძე, ზ.ასლამაზაშვილი, გ.ონიაშვილი, გ.მიკაბერიძე, ა.ჭირაქაძე
 ფ.თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი
რეზიუმე

დადგენილია სინთეზის ტექნიკური და ტექნოლოგიური პარამეტრები, მანგანუმის წვრილდისპერსული ნარჩენებიდან, თმს-მეტალურგიის ტექნოლოგიით ლიგატურების მისაღებად. ჩატარებულია მიღებული შედეგების ანალიზი. მანგანუმის ნარჩენების ტიპისგან დამოკიდებულებით, დასაბუთებულია ეკონომიური თვალსაზრისით განსაკუთრებით რენტაბელური ტექნოლოგიური მიმართულების არჩევანი. დადგენილია საბოლოო პროდუქტის თვითღირებულების შემცირების ოპტიმალური მიმართულებები. შემოთავაზებული ტექნოლოგიური გადაწყვეტილების რეალიზაცია საშუალებას მოგვცემს მივიღოთ პროდუქცია ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუარესების გარეშე. გლობალური მასშტაბით ეს საშუალებას მოგვცემს მრეწველობაში დავაბრუნოთ ათობით მილიარდი ტონა ნარჩენები და გავანთავისუფლოდ ათეული ჰექტარი მიწა ნარჩენებისგან და გავაუმჯობესოთ ეკოლოგიური მდგომარეობა.

OBTAINING LIGATURES FROM FINE GRAINED PARTICLES OF MANGANESE WASTE BY TECHNOLOGY-SHS METALLURGY

G.Zakharov, G.Tavadze, Z.Aslamazishvili, G.Oniashvili, G.Mikaberidze, A.Chirakadze
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

Is established the technical and technological parametres of synthesis for reception of ligatures from fine grained particles of manganese waste by SHS-Metallurgy. The analyses of obtained results are carried out. Economically the most profitable technological direction depending on type of used wastes is proved. Optimum ways for decreasing the price of final product are determined. The application of proposed technological solution allows to obtain products which is not threat for the ecology. It allows to return, in global scale, in an industrial cycle of ten billions tons of extracted and enriched wastes, manganese ores and to free million hectares of the land for rehabilitation which have been filled up with the waste.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСИ ХАЛЬКОПИРИТНЫХ И ОКСИДНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПОСЛЕ СОВМЕСТНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Л.В.Багатурия, Б.Х.Пурцеладзе
Тбилисский Государственный университет
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р. Агладзе

В работе приводятся результаты термогравиметрического исследования смесей халькопиритных и оксидных марганцевых концентратов - без помола, после помола и индивидуального помола. В температурном интервале, соответствующем вибропомолу в этих образцах не происходит фазовых превращений.

Механоактивирование смеси халькопиритных и оксидных марганцевых концентратов является эффективным средством извлечения меди и марганца из трудновскрываемых концентратов. В основе действия этого способа лежит значительное измельчение частиц веществ, а также введение в них большого количества кристаллических дефектов. В результате механоактивации достигается практически полное вскрытие халькопирита и диоксида марганца в разбавленной серной кислоте при температуре 95-100°C [1,2].

Проведенные термогравиметрические исследования (помимо других методов) ставили своей целью получить некоторые представления о механизме механоактивирования смесей халькопиритного и марганцевого концентратов .

Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы выполнялись на дериватографе Θ -1000 на воздухе при атмосферном давлении. Скорость нагрева 10 град/мин.

Термогравиметрический анализ выполнен для следующих образцов:

- I. смесь халькопиритных и марганцевых концентратов - без помола;
- II. смесь халькопиритных и марганцевых концентратов - после глубокого помола;
- III. смесь индивидуально молотых концентратов.

На дериватограмме совместно молотой смеси (рис.1) фиксируются эндо - (при 290, 470°C) и экзо - (при 330°C) эффекты, которые соответствуют превращениям халькопирита (рис.2).

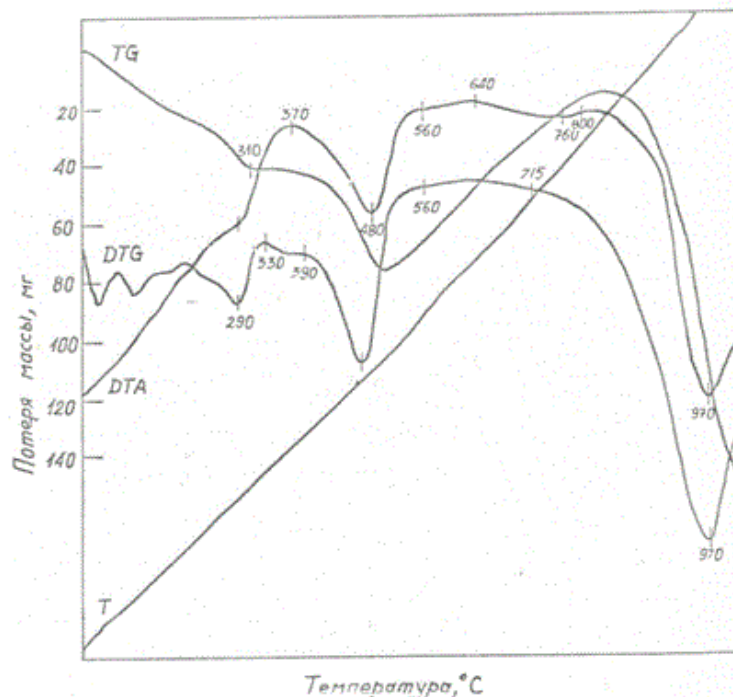


Рис.1. Дериватограмма совместно молотой смеси халькопиритных и оксидных марганцевых концентратов

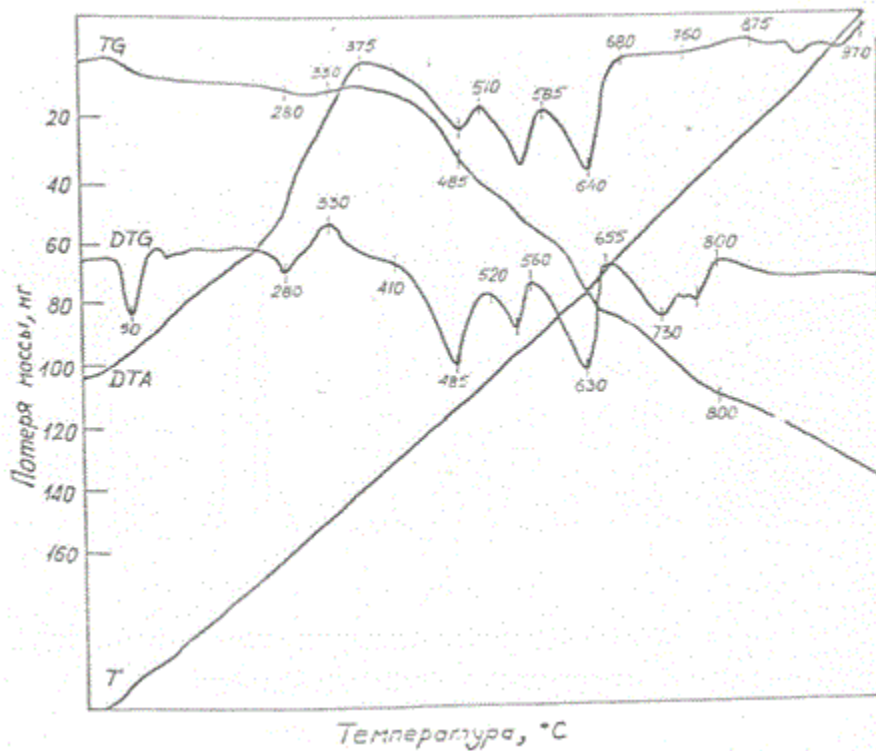


Рис. 2. Дериватограмма халькопиритного концентрата

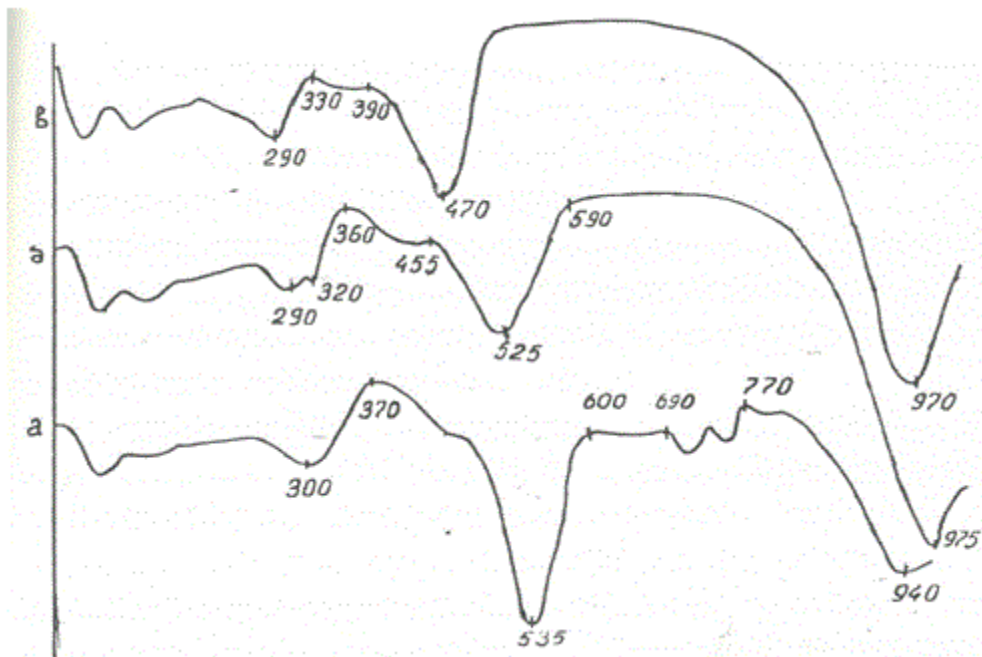
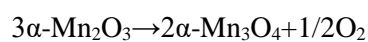


Рис. 3. Дериватограмма смесей:

- а – без помола,
- б – индивидуального помола,
- в – совместного помола

Выше 600°C наблюдается резкое увеличение веса (ТГ) без заметных изменений на ДТА и DTG. На дифрактограмме образца, обожженного при 700°C, наблюдаются рефлексии, соответствующие α - и γ -Fe₂O₃. Выше 840°C экзотермический эффект переходит в эндотермический эффект (970°C), что можно объяснить превращением:



Если сопоставить ДТА-кривые (рис.3) смесей без помола (образец 1), индивидуального помола (образец 3) и совместного помола (образец 2), можно судить о сдвиге в меньшую сторону температуры начала превращений.

Однако, необходимо отметить, что в наблюдаемом температурном интервале (от 80 до 200°C – предполагаемая температура вибропомола) во всех этих трех образцах никаких фазовых превращений не происходит. Следовательно, при механоактивировании не имеет место появления новых фаз, что и подтверждаются рентгенографическими исследованиями смесей халькопиритных и оксидных марганцевых концентратов [4].

Основные результаты сернокислотного выщелачивания достигается значительным измельчением частиц этих веществ, а также введением в них большого количества кристаллических дефектов. Во время механической активации происходит постоянное обновление реагирующих поверхностей и генерация дефектов в кристаллической решетке.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Багатурия Л., Гаприндашвили В., Джаниманов Т., Цвенишвили В. Совместная гидрометаллургическая переработка медносульфидного и окисленного марганцевого концентратов. Сообщения АН Грузии, 142, № 1, 1991, с.85 – 88
2. ლ.ბალათურია, ვ.გაფრინდაშვილი. ქალკობირიტისა და ოქსიდური მანგანუმის კონცენტრატის ერთობლივი ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავება. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ტომი 19, №3-4, 1993, გვ.308-313
3. ლ. ბალათურია, ვ. გაფრინდაშვილი, ნ. ბარნოვი, თ. ლეჟავა, მ. გველესიანი ქალკობირიტისა და მანგანუმის ოქსიდური კონცენტრატების ერთობლივად გააქტივებული ნარევის გოგირდმჟავური გამოტუტვა წინაღი დენის პრინციპით. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, ტ.11, №2, 2011, გვ.135-137.
4. Багатурия Л., Гаприндашвили В., Джаниманов Т., Могилянский Д., Харашвили О. Рентгенографическое исследование смеси халькопиритных и окисных марганцевых концентратов после совместной механоактивации. Сообщения АН Грузии, 143, №2. 1991.

ქალკობირიტისა და ოქსიდური მანგანუმის კონცენტრატის ერთობლივად მექანიკური აქტივაციის შემდეგ ნარევის თერმოგრაფიული გამოკვლევა

ლამზირა ბალათურია, ბორის ფურცელაძე
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რ. ავლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ნაშრომში მოტანილია ქალკობირიტისა და ოქსიდური მანგანუმის კონცენტრატების დაუფქველი, დაფქული და ინდივიდუალურად დაფქული ნარევის თერმოგრაფიული კვლევის შედეგები. ვიბროდაფქვის შესაბამის ტემპერატურულ ინტერვალში (80 – 200°C) ფაზურ გარდაქმნას ადგილი არა აქვს.

THERMOGRAVIMETRIC STUDY OF THE MIXTURE CHALCOPYRITE AND MANGANESE OXIDE CONCENTRATE AFTER THE JOINT MECHANICAL ACTIVATION

Lamzira Bagaturia, Boris Purtseladze
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
I. Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

The paper presents the results of thermogravimetric studies of mixtures chalcopyrite and manganese oxide concentrates - without grinding, after grinding and grinding individual. In the temperature interval corresponding to vibropomiar in these samples does not occur phase transformations.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА МАРГАНЦА ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Г.А.Цагарели, Н.Г.Майсурадзе, Л.И.Бацанадзе, Ш.М.Махатадзе, М.В.Соселия
*Тбилисский государственный университет им. Иване Джавахишвили
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе*

В условиях высоких концентраций сульфата марганца и серной кислоты, низкой температуры раствора электролита и высокой плотности анодного тока, диоксид марганца (ДМ) получают в объеме раствора в виде мелкодисперстного порошка. Этот способ имеет существенные преимущества по сравнению с ныне существующим способом получения ДМ в виде компактного осадка на аноде. Однако, порошок ДМ не обладает активностью, необходимой для источников тока. С целью получения в объеме раствора активного порошка ДМ для источников тока нами было исследовано влияние целого ряда органических добавок в растворе электролита на его электрохимические свойства. Активность полученных порошков изучали в модели щелочного элемента. Было показано, что ряд добавок существенно увеличивает электрическую емкость элемента.

Промышленным способом диоксид марганца во всём мире получают, главным образом, электрохимическим методом. Его осаждают на аноде из растворов, содержащих сравнительно низкую концентрацию серной кислоты (20-40 г/л.) при температуре 90° и низкой плотности анодного тока (60-100 А/м²). В этих условиях диоксид марганца образуется в виде плотного крупнокристаллического осадка. В качестве анодов, чаще всего, используют титан или материалы на его основе. Осадок снимают с поверхности, размалывают в мельнице и уже в виде порошка используют в источниках тока [1,2].

Электрохимическое получение марганца – это сложный, многоступенчатый процесс, который до сих пор является предметом изучения [3,4]. Были предложены различные механизмы. Большинство исследователей считают, что на первой стадии электрохимическим путём генерируется промежуточная частица Mn^{3+} и затем происходит химическая стадия (диспропорционирование и гидролиз) образования и осаждения диоксида марганца на поверхности анода



Известен и другой электрохимический способ получения диоксида марганца в виде порошка в объёме раствора [5]. При высокой температуре раствора, низкой концентрации серной кислоты и низкой плотности анодного тока реакция (2) протекает быстро вблизи поверхности анода и на нём образуется крупнокристаллический компактный осадок диоксида марганца. При комнатной температуре раствора и, что самое главное, высокой концентрации серной кислоты равновесие реакции (2) сдвинуто в левую сторону, промежуточная частица Mn^{3+} становится стабильной, успевает продифундировать в глубь раствора и уже в объёме электролита происходит диспропорционирование, гидролиз и кристаллизация мелкодисперсного порошка диоксида марганца. Этим способом в небольшом масштабе производили порошок диоксида марганца в бывшем Советском Союзе и Чехословакии. Полученный продукт использовали в качестве сорбента, катализатора, окислителя в органическом синтезе, в производстве стекла и т.д. Однако он был непригоден для источников тока из-за низкой электрохимической активности.

Диоксида марганца является нестехиометрическим соединением. Это название объединяет множество его разновидностей, которые обусловлены существованием различных кристаллических форм или аморфного состояния, наличием примесей различных металлов, адсорбированной или структурной воды, вакансий, пористостью и т.д. [6]. Поэтому, выбирая способ и условия синтеза диоксида марганца, можно получать продукт с нужными свойствами.

В нашей работе с целью получения порошка диоксида марганца, пригодного для использования в источниках тока, был подобран следующий режим электролиза: 200 г/л $MnSO_4$ + 300 г/л H_2SO_4 (рабочий раствор), плотность тока – 800 А/м², температура – 35°. Электролиз вели на свинцовых анодах и графитовых катодах. Было изучено влияние целого ряда модифицирующих добавок, в основном органического характера, на электрохимическую активность получаемого

порошка диоксида марганца. Часть из них приведена в Таблице 1, которая показывает результаты электролиза и активность полученного продукта.

Таблица 1. Зависимость выхода по току диоксида марганца и время разряда щелочного элемента от состава электролита

Добавка к электролиту	Концентрация, г/л	Выход диоксида марганца по току, %	Время разряда, мин.
-	-	57,5	90
(NH ₄) ₂ CrO ₄	5,0	42,3	100
ПВС	1,0	57,1	120
(NH ₄) ₂ CrO ₄ + ПВС	5+1	58,0	110
FeSO ₄	0,7	57,0	90
Анилин	1 мл/л	43,8	120
Желатин	0,5	24,2	150
Крахмал	0,5	54,0	160
Глицерин	0,5	55,2	150
Этиленгликоль	1мл/л	51,4	80
Сахароза	0,75	70,4	160
Глюкоза	0,5	71,0	170

Активность порошка диоксида марганца изучали в модели щелочного элемента. Катодом служил электрод, приготовленный на основе порошка диоксида марганца, а анодом порошок цинка. Разряд элемента происходил в гальваностатическом режиме током 50 мА до 0,9 В [7]. Об электрохимической активности судили по времени затрачиваемом на разряд элемента. Концентрации добавок в растворе электролита, приведенные в таблице, соответствуют наибольшей ёмкости элемента для данной добавки. Как видно из таблицы ряд органических веществ, в основном содержащих гидроксильную группу (крахмал, глицерин, сахароза, глюкоза), существенно улучшает электрохимическую активность порошка диоксида марганца. Порошок диоксида марганца, полученный без добавок, разряжался в течение 90 мин., тогда как время разряда лучших образцов, полученных нами составляло 150-170 мин. В работе [8] были приведены вольтамперные кривые окисления Mn²⁺ на платиновом микроэлектроде в рабочем растворе без добавки и с добавкой сахарозы, из которых следовало что в присутствии сахарозы кривая сдвинута в катодную сторону. По всей видимости поверхность платины содержала микроскопические следы диоксида марганца, который облегчает окисление иона Mn²⁺. На тщательно очищенной поверхности платинового анода вольтамперные кривые снятые в рабочем растворе в присутствии сахарозы, глюкозы и крахмала, а также без добавок практически совпадают. Таким образом, присутствие в растворе указанных веществ не оказывает влияния на электрохимическую реакцию (1). Можно предположить, что их влияние распространяется на химическую стадию процесса (2) и кристаллизацию диоксида марганца в объёме раствора.

В заключение следует перечислить ряд преимуществ получения порошка диоксида марганца в объёме раствора: не затрачивается энергия на нагревание раствора, он интенсивно не испаряется и не загрязняет окружающую среду, отсутствует трудоёмкая операция снятия осадка с поверхности анодов, что часто повреждает их механически и, наконец, нет необходимости размалывать полученные куски диоксида марганца. К недостаткам можно отнести необходимость разделения анодного и катодного пространств и сравнительно низкий выход продукта по току. Эти проблемы будут изучены в следующих работах.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Джапаридзе Л.Н. Электролитический диоксид марганца, Тбилиси, 1987, с.43.
2. Фиошин М.Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений, Москва, 1974, с.113.
3. Fleishman H.R., Thirsk M.R. and Tordesillas I.M. Trans. Faraday Soc., 1962, v.58, p.1865.
4. S. Nijjer, J. Thonstad, G.M. Haarberg, Electrochim. Acta, 2000, v.46, p.395.
5. Зарецкий С.А., Антоновская Э.И., Электрохимия марганца, Тбилиси, 1967, с.232.
6. Daniel Belanger, Thierry Brousse, and Jeffrey W. Long, Interface, 2008, v.17, p.49.
7. Г.А. Цагарели, Н.Г. Маисурадзе, Л.Г.Бацანадзе, А.Г. Шакаришвили, Ш.М. Махатадзе, Известия НАН Грузии, 2010, т.36, с.19.
8. Г.А.Цагарели, Н.Г.Маисурадзе, Л.Г.Бацანадзе, А.Г.Шакаришвили, Ш.М.Махатадзе, Известия НАН Грузии, 2013, т.39, с.281.

მანგანუმის დიოქსიდის მიღების ელექტროქიმიური მეთოდი დენის წყაროებისათვის

გ. ცაგარელი, ნ. მაისურადე, ლ. ბაცანადე, შ. მახათაძე, მ. სოსელია
*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ. ი. აგლაძის სახელობის
 არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

მანგანუმის სულფატის და გოგირდმჟავის მაღალი კონცენტრაციის პირობებში, ელექტროლიტის ხსნარის დაბალ ტემპერატურაზე და მაღალი ანოდური დენის სიმკრივის პირობებში, მანგანუმის დიოქსიდი მიიღება ხსნარში წვრილდისპერსიული ფხვნილის სახით. ამ მეთოდს აქვს მნიშვნელოვანი უპირატესობები ამჟამად არსებულ ანოდზე კომპაქტური ნალექის სახით მდ-ს წარმოებასთან შედარებით. თუმცა, ასეთ მდ-ს ფხვნილს არ გააჩნია დენის წყაროებისათვის საჭირო აქტიურობა. დენის წყაროებისთვის საჭირო აქტიურობის მქონე მდ-ს ფხვნილის მიღების მიზნით ელექტროლიტის ხსნარში იყო შესწავლილი რიგი ორგანული დანამატების გავლენა მდ-ს ელექტროქიმიურ თვისებებზე. მანგანუმის დიოქსიდის აქტიურობა შევისწავლეთ ტუტე ელემენტის მოდელში. ნაჩვენებია იქნა, რომ რიგი დანამატი შესამჩნევად ზრდის ელემენტის ელექტრულ ტევადობას.

AN ELECTROCHEMICAL METHOD OF OBTAINING OF THE ACTIVE MANGANESE DIOXIDE POWDER FOR CURRENT SOURCES

G.Tsagareli, N.Maisuradze, L.Batsanadze, Sh.Makhatadze, M.Soselia
TSU, R.Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

Under conditions of high concentrations of manganese sulfate and sulfuric acid, at the low temperature of electrolyte solution and high anodic current density, the manganese dioxide (MD) is obtained in the solution in the form of fine powders. This method has significant advantages over currently existing process for preparing MD as a compact sediment at the anode. However, such MD powder has no activity required for the power sources. In order to obtain the active MD powder for current sources in the solution, we studied the influence of number of organic additives in the electrolyte solution on MD's electrochemical properties. The activity of the obtained powders was studied in the alkaline battery model. It has been shown that a number of additives significantly increase the electrical capacity of the cell.

РАСШИФРОВКА ПРИРОДЫ И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОПАЛОВИДНОЙ ОТОРОЧКИ АГАТ-ХАЛЦЕДОНОВЫХ ОБОСОБЛЕНИЙ И ВЫЯВЛЕНИЕ В НЕЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ЦЕОЛИТИЗАЦИИ

Г.А.Магалашвили

Грузинский Технический Университет, Грузия, Тбилиси, Костава 77
maggeo31@gmail.com

Впервые в агат-халцедоновых обособлениях на границе с вмещающей породой установлена опаловидная оторочка, которая образуется при взаимодействии гидротермального кремнеземистого раствора с щелочами вмещающей породы. В автоклаве воспроизведено моделирование данного процесса и получены аналогичные природным результаты. Таким образом, при заполнении гидротермальным кремнеземистым раствором микроразрывов, во вмещающих породах возникают условия "природного автоклава". Помимо опала, α -кristобалита, образующихся при взаимодействии гидротермального кремнеземистого раствора с минералами вмещающей породы, в оторочке агат-халцедоновых обособлений впервые установлена гидротермально-метасоматическая цеолитизация (клиноптилолит, морденит). Опал, занимая значительно больший объем, провоцирует возникновение центростремительных сил в кремнеземистом геле, давая тем самым толчок к образованию ритмических реакций (соответственно автоволновой теории распада геля), что приводит к распаду геля и формированию своеобразных, неповторимых по рисунку зонально-концентрических «агатовых» структур. Таким образом, найден ключ к разгадке феномена агатов и ониксов.

Вопросы образования концентрических (или плоскопараллельных) слоев в агатовых обособлениях являлись предметом исследований на протяжении более ста лет [11, 12, 10, 7, 8, 9, 4, 6, 3].

Вместе с тем следует отметить, что никто из исследователей не обратил внимания на внешнюю белую, иногда морковно-красную и других цветов оторочку (кайму), которая нередко наблюдается на границе агатовой жеоды с вмещающей её породой (рис. 1). Мы, очевидно, также не обратили бы внимания на эту оторочку, если не интересный факт, имевший место в строительной практике.

По окончании Второй мировой войны во многих разрушенных городах Чехословакии, Польши, Украины, Белоруссии развернулись широкомасштабные восстановительные работы. Однако, прошло 10-20 лет и отдельные строительные конструкции стали разрушаться. Были изучены свойства и марки бетонов и использованного в нём цемента, однако причина разрушения бетона оказалась в ином.

Исследованиями Международной комиссии, в том числе работами А.М.Викторова и В.М.Медведева [1,2] было установлено, что разрушению подвергался бетон, в котором в качестве наполнителя использовался реакционноспособный кремнезем (кремень, кислое вулканическое стекло). Что же происходило в таком бетоне?

Известно, что в цементе в том или ином количестве присутствуют щёлочи, которые в условиях контрастной среды на контакте кремнеземистого наполнителя и щёлочсодержащего цемента взаимодействуют и образуется опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Экспериментально установлено, что образующийся опал занимает в шесть раз больший объём, нежели кремнистый наполнитель, что приводит к образованию в цементе трещин (рис. 2).

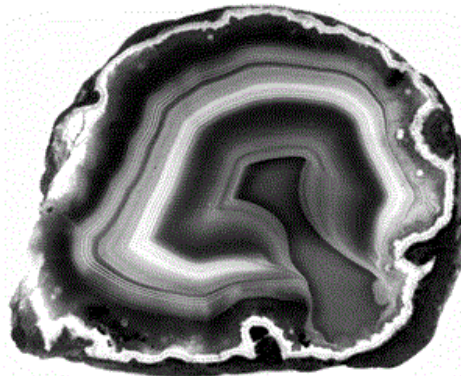


Рис. 1. Белая фарфоровидная оторочка агатовой жеоды на границе с вмещающей породой. Полиз. срез. Увел. 2^x.

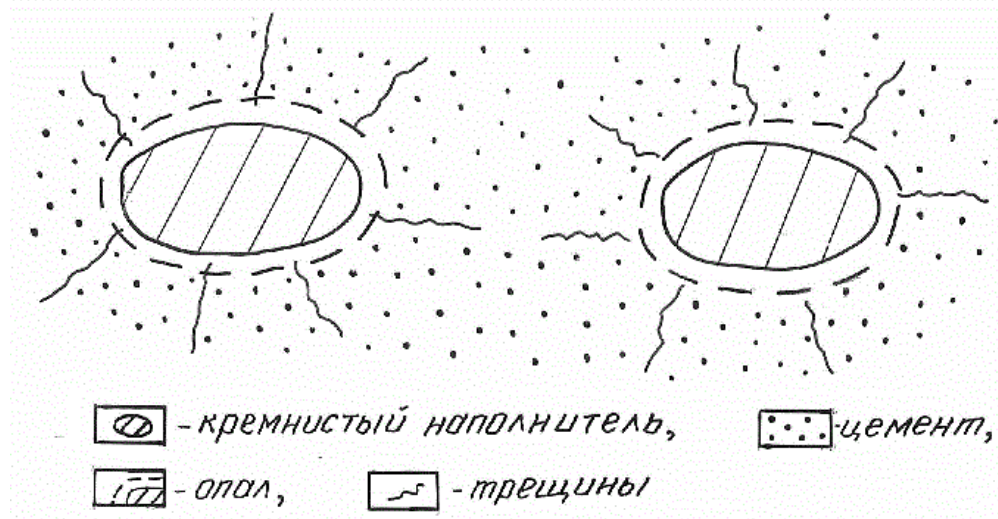


Рис. 2. Бетон с кремнистым наполнителем

Такие трещины образуются вокруг соседнего кремнистого наполнителя, трещины соединяются меж собой, что в конечном итоге приводит к разрушению бетонной конструкции. В силу этого в 60-е - 70-е годы прошлого столетия Государственным стандартом было запрещено использование реакционноспособного кремнистого наполнителя и строго лимитировалось содержание щелочей в породах, используемых при изготовлении цемента.

Знакомство с описанным фактом из строительной практики (техногенная модель) натолкнуло нас на мысль о возможном существовании и природной модели аналогичного процесса и мы мысленно представили агат-халцедоновую жеоду, заключённую во вмещающей породе. Последняя, как известно, почти всегда содержит в том или ином количестве щелочи. И действительно, исследование первого же полированного среза образца агата показало наличие аналогичной опаловой оторочки, как продукта реакции гидротермального кремнеземистого раствора с щелочами вмещающей породы (рис. 1).

Согласно микроскопическим и рентгенометрическим исследованиям (табл. 1), данная оторочка представляет собой смесь опала, α -кристобалита ($4,07 \text{ \AA}$) и клиноптилолита ($9,0 \text{ \AA}$).

Она непосредственно подстилается изменённой цеолитизированной (клиноптилолит) вмещающей жеоду породой (смоляно-черные андезиты Ахалцихского месторождения агата).

На первый взгляд, оторочка представляется "первым" или начальным слоем, с которого происходило наращивание жеоды и другого объяснения природы этого слоя исследователями не приводилось [7, 8].

Экспериментальные исследования, проведённые в лаборатории гидротермальных процессов и синтеза минералов Кавказского института минерального сырья [6], подтвердили образование опала по кускам халцедона в условиях автоклава. Серия экспериментов осуществлена при следующих условиях. Куски халцедона выдерживались в автоклавах в растворе NaOH в течение 10 суток при двух температурных режимах и при различных концентрациях раствора. В результате осуществленных экспериментов внешняя часть образцов была замещена белым опаловидным веществом различной толщины (рис. 3, табл. 2).

Таблица 1. Результаты рентгенометрического анализа белого фарфоровидного материала оторочки агатовых обособлений (Ахалцихское месторождение, участок Памач) (Рентгеновский дифрактометр УРС-50ИМ. Аналитики: Н.П.Вяхирев, Л.Г.Гуджабидзе)

D	J	Определение
9,000 Å	30	Цеолит (клиноптилолит)
4,240 Å	72	Кварц (халцедон)
4,070 Å	100	α-кristобалит
3,697 Å	44	Кварц
3,340 Å	91	Кварц
2,488 Å	23	α-кristобалит
1,810 Å	10	Кварц
1,530 Å	7	Кварц

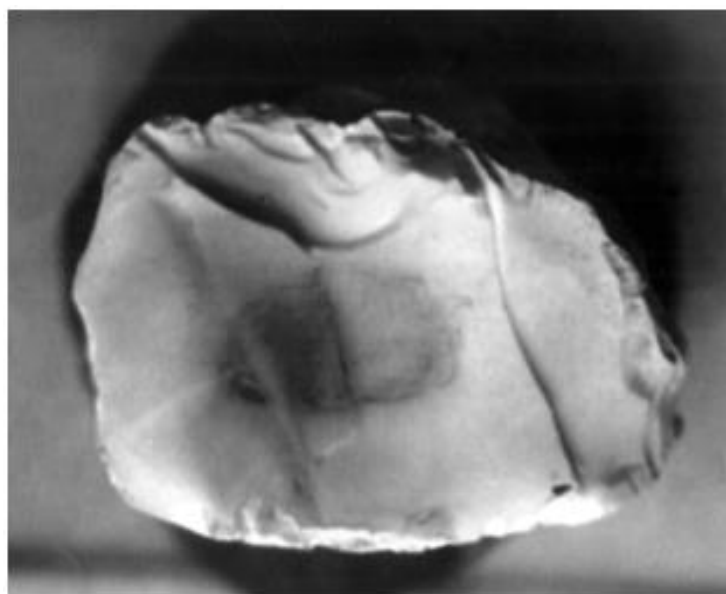


Рис. 3. Образование опала (белое) по куску халцедона в автоклаве после выдержки в щелочном растворе в течение 10 суток.

Таблица 2. Условия и результаты эксперимента

Серия экспериментов	Концентрация раствора NaOH	Заполнение автоклава, %	T°C	Толщина слоя новообразования, мм
1	1 N	50	130	12
2	0,5 N	50	130	3
3	0,1 N	50	130	1
4	1 N	50	180	8
5	0,1 N	50	180	2
6	2 N	50	180	полное замещение

Примечание: несколько большая толщина новообразования при 130° (эксп. 1), чем при 180° (эксп. 4) объясняется наличием микротрещин в образце и большей угловатостью куска халцедона.

Исследования новообразования показали, что оно состоит из опала, незначительного количества кварца и метасиликата натрия (жидкое стекло), который переходит в раствор. Кварц в виде зёрен размером 0,03 - 0,06 мм отмечается как под микроскопом, так и рентгенометрически (1,530 Å; 1,810 Å; 3,340 Å; 3,697 Å; 4,240 Å).

В другом образце рентгенометрически и под микроскопом, в морковно-красного цвета оторочке агата зафиксирован и морденит - 3,215 Å; 3,460 Å; 4,12 Å; 9,07 Å; 13,60 Å (табл. 3; аналитики Е.А.Хучуа, Р.А.Ахвледиани).

Факт наличия в оторочках агатовых жеод цеолитов (клиноптилолит, морденит) указывает на гидротермально-метасоматическое их происхождение в условиях закрытой системы ("природного автоклава", когда миароловая полость во вмещающих породах заполняется гидротермальным кремнеземистым агатобразующим раствором и закупоривается).

Таблица 3. Результаты рентгенометрического анализа морковно-красного материала оторочки агатовой жеоды

D	J	Определение
2,331 Å	38	Морденит
2,42 Å	37	Морденит
3,215 Å	28	Морденит
3,340 Å	27	Кварц
3,460 Å	26	Морденит
3,980 Å	23	Морденит
4,120 Å	19	Морденит
9,070 Å	10	Морденит
13,600 Å	7	Морденит

Выводы:

1. Впервые обращено внимание на опаловидную оторочку агат-халцедоновых обособлений и установлено, что она является продуктом взаимодействия гидротермального кремнеземистого раствора, заполняющего пустотные полости во вмещающих породах, и щелочами этих пород. В случае закупорки полости процесс протекает в условиях закрытой системы ("природный автоклав").
2. В реакционных оторочках впервые установлено образование гидротермально-метасоматических цеолитов (клиноптилолита, морденита). При заполнении пустотных полостей вмещающих пород гидротермальным кремнеземистым раствором происходит гидротермально-метасоматическое замещение минералов вмещающих пород с образованием цеолитов). Аналогично получали синтетические цеолиты в Черноголовке (Московская область), в Институте гидротермального синтеза минералов с той лишь разницей, что при искусственном получении цеолитов автоклав заполняют раствором щёлочи при твёрдой фазе, представленной кислым вулканическим стеклом - обсидианом, а в "природном автоклаве" наоборот, жидкая фаза представлена гидротермальным кремнеземистым раствором, воздействующим на минералы вмещающих пород.
3. Выявление реакционной природы и расшифровка условий образования оторочки (каймы) агат-халцедоновых обособлений может дать толчок к познанию и процесса формирования причудливой формы концентрических, а также плоско-параллельных ("уругвайского" типа) слоев агатовых жеод. Мы склонны рассматривать их в качестве продукта распада кремнеземистого геля, протекающего на фоне ритмических реакций (автоволновая теория распада геля). Толчком такой реакции, очевидно, служит взаимодействие гидротермального кремнеземистого раствора с щелочами вмещающей жеоду пород.

4. Если в техногенной модели, в бетоне образовавшаяся по причине реакционной способности желвака кремня (наполнителя бетона) опаловидная оторочка, расширяясь в объеме при поглощении воды цемента, создает центробежные силы, что вызывает образование трещин в окружающем его цементе (ибо цемент- по крепости слабее, чем кремь), то в природной модели же вмещающая порода (базальт, смоляно-черный порфирит, пехштейн и др.) с пустотой, заполненной агатобразующим кремнеземистым гелеобразным раствором, значительно более крепкая, чем гель. Образующаяся опаловидная оторочка, расширяясь в объеме, вызывает центростремительные силы, направленные внутрь геля, что дает толчок для возникновения ритмических реакций (автоволевая теория распада геля).

Этот процесс и приводит к формированию своеобразных неповторимых по рисунку «агатовых структур» зонально-концентрического строения. Таким образом, найден ключ к разгадке феномена агатов и ониксов.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность видным ученым: академику РАН Д.В.Рундквисту, академикам Национальной академии наук Украины Е.А.Кулишу и Е.В.Шнюкову, член.-корр. Национальной академии наук Азербайджана профессору. В.Баба-заде, академику Национальной академии наук Армении Р.Т.Джрбашяну и член.-корр. Р.Л.Мелконяну, профессору Института экспериментальной минералогии РАН В.С.Балицкому, профессору Университета г.Клермон-Ферран Ж.Борже, академику-секретарю физико-математических наук Национальной академии наук Грузии Дж.С.Ломинадзе и академику отделения химии и химической технологии К.Джапаридзе, а также доктору геол.-минералог. наук В.З.Ярошевичу за доброе отношение и высокую оценку результатов исследований.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Викторов А.М., Медведев В.М. (1959)-Способ определения вредной примеси аморфного кремнезёма, например, опала, в минеральных заполнителях (щебне, гравии) для бетона. Автор. свид. № 119004. Бюлл. изобр. № 7. М.
2. Викторов А.М.(1973)-Способ определения реакционной способности заполнителей бетона. Автор. свид. № 371513. Бюлл. изобр. № 12. М.
3. Герчиков А.Г. (1983)-Агаты и кинетика. Химия и жизнь, № 8. Москва, с.18-24.
4. Каргаретели Ц.Ш., Татишвили М.Г., Гугушвили В.И. (1973)-Агат-халцедоновая минерализация в эоценовых породах Месхети. Минералогия, геохимия, рудные месторождения. Изд. АН ГССР. Тбилиси, с.7-13.
5. Ковнурко Г.М. (1972)-Конкреции кремня зонального строения. Вестник Ленинград. Ун-та, Геол., географ., вып.4, № 24. Ленинград, с.68.
6. Магалашвили Г.А., Урушадзе В.В. (1976)-К вопросу о природе и условиях образования белых оторочек вокруг агатовых и халцедоновых выполнений. Зап. Всес. Минерал. Об-ва, вторая сер., ч.105, вып.1. Ленинград, с.93-95.
7. Пилипенко П.П. (1934)-К вопросу о генезисе агата. Бюлл. Моск. Об-ва испыт. природы, т.ХII. М., с.14-22.
8. Шаронов Б.П. (1963)-Трубчатый агат и условия его образования. Зап. Всес. Минерал. Об-ва, ч.92, вып.3. Ленинград, с.261-292.
9. Шаронов Б.П. (1965)-Роль вмещающих пород при формировании некоторых месторождений технического агата. Зап. Ленингр. Горн. института, т. XIX, вып.2. Ленинград, с.171-179.
10. Heinz H., Linck A. (1930)-Chemic der Erde. Bd.4, n.4, p.501-525.
11. Liesegang R. (1915)-Die Achate.
12. Nacken R. (1917)-Naturwissenschaften.

აქატ-ქალცედონის ჟეოდებში ოპალისებური არშიის ფორმირების პირობების გაშიფვრა და მასში ჰიდროთერმულ-მეტასომატური ცეოლითიზაციის დადგენა

გ. მაღალაშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, კოსტავას ქ. 77, თბილისი, საქართველო
maggeo31@gmail.com

რეზიუმე

პირველად დადგენილია აქატ-ქალცედონის ჟეოდების ირგვლივ ოპალისებრი არშია, რომელიც კაჟმიწა ჰიდროთერმული ხსნარის და შემცველი ქანის ტუტეებს შორის რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება. ავტოკლავში განხორციელებულია ამ პროცესის მოდელირება და მიღებულია ანალოგიური შედეგები. ამრიგად შემცველ ქანებში არსებული ნუშისებრი (ან სხვა ფორმის) სიცარიელებში კაჟმიწა ჰიდროთერმული ხსნარის შევსებისას წარმოიქმნება „ბუნებრივი ავტოკლავის“ პირობები. შემცველ ქანების ტუტეებსა და კაჟმიწა ხსნარის ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნა ოპალის, α -კრისტობალიტის გარდა, პირველად დადგინდა ასევე ჰიდროთერმულ-მეტასომატური ცეოლითები (კლინოპტილოლიტი, მორდენიტი). წარმოქმნილი ოპალის არშია იკავებს გაცილებით უფრო დიდ მოცულობას, რის შედეგადაც იგი კაჟმიწა გელში პროვოცირებას უკეთებს ცენტრისკენულ ძალებს. ამ ძალების ზემოქმედების შედეგად ვითარდება რითმული რეაქციები (გელის დაშლის ავტოკატალური თეორიის თანახმად), რომლებიც იწვევენ გელის დაშლას, რის შედეგადაც წარმოიქმნება დამახასიათებელი ზონალურ-კონცენტრული სტრუქტურები. ამრიგად შეიძლება დავასკვნათ, რომ ჩატარებული კვლევების შედეგად შესაძლებელი გახდა „აქატების ფენომენის“ წარმოქმნის მექანიზმის გაშიფვრა.

INTERPRETATION OF CONDITIONS OF OPAL-LIKE MARGIN FORMATION IN AGATE-CHALCEDONY GEODES AND REVEALITION OF HYDROTHERMAL METASOMATIC ZEOLITIZATION WITHIN IT

G.A.Magalashvili

Georgian Technical University, 77 Kostava Str., Tbilisi, Georgia
maggeo31@gmail.com

SUMMARY

For the first time, around agate-chalcedony geodes, the opal-like margin has been found out; it has been formed by the interaction between hydrothermal silicic acid solution and alkalines of the enclosing rock. Modeling of this process has been carried out under autoclave conditions, and similar results have been obtained. Thus, when amygdaloidal cavities (or other forms) being in enclosing rocks, are filled with hydrothermal silicic acid solution, "natural autoclave" conditions come into existence. Besides opal and α -cristobalite, formed in the result of the interaction between hydrothermal silicic acid and minerals of the enclosing rocks, hydrothermal-metasomatic zeolites have been also found out for the first time (clinoptilolite, mordenite). Formation of opal margin (brigade) requires more volume(capacity), in the result of which it creates centrifugal forces. Influence of these forces forms rhythmic reactions (according to the auto waved theory on breakdown of gel), which in Heir Wang, cause breakdown (failure) of gel; and zonal – concentrating structures, are characterized for “agate peculiar”, various pauerns (pictures) are formed. Thus, we can conclude, that it has become quite possible to interpreted the mechanism of “agate” formation phenomenon.

РЕАКЦИЯ МИКРОЦИРКУЛЯЦИИ И ГЕМОРЕОЛОГИИ КРОВИ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ НА БЕМИПАРИН

М.Манцкава

Общество реологов, Грузия, Тбилиси, rheology@gmail.com

*Центр экспериментальных исследований биомедицины им. И.Бериташвили,
mantskava@lifescience.org.ge*

Коагуляция и гемореология играют значительную роль в циркуляции крови. Во всех физиологических и патфизиологических процессах задействованы коагуляционная и гемореологическая системы организма. В данной работе мы исследовали влияние бемипарина на экспериментальный стаз. Оказалось, что бемипарин оказывает положительное влияние не только на коагуляцию, но также на реологические свойства крови и микроциркуляторное русло в целом.

Ключевые слова: бемипарин, агрегируемость, деформируемость, гематокрит, эритроцит, микроциркуляция

Введение

Отлаженная работа коагуляционной/антикоагуляционной и реологической систем организма обеспечивают движение и циркуляцию крови, обеспечивая трофическую функцию крови [1,2]. Кровь, являясь суспензией со взвешенными в ней кровяными клетками, имеет особое структурирование. Изменения в коагуляционной и реологической системах вызывает изменение структурирования, замедление потока, стазирование и тромбирование сосудов, и как следствие, генерализированное нарушения кровотока. Нормальное структурирование кровотока связано с адекватностью реологических свойств крови и с равновесием процессов коагуляции и антикоагуляции. Какие бы патологические процессы не возникали в организме, всегда задействован механизм изменения скорости кровотока. Эффективность кровотока зависит от внутрисосудистых факторов и сосудистых реакций. Сосудистые реакции, реологические и коагуляционные свойства крови определяют интенсивность микроциркуляции, что в свою очередь обеспечивает адекватные потребности кровоснабжения тканей [3]. С одной стороны изменения циркуляции крови поддерживает развитие патологии, а с другой стороны, нарастанием патологических изменений стимулируется процесс замедления кровотока. Отсюда видно, как важно нормализовывать все аспекты (коагуляционно-антикоагуляционные, реологические, сосудистые), обеспечивающие нормальный кровоток на уровне макро- и микро кровообращения. Однако, особое внимание заслуживает коагуляционная система, гиперпотребление и истощение которой может наблюдаться даже при физиологических условиях, которая в дальнейшем способна спровоцировать сбой в реологической системе организма и микроциркуляции. Целью нашей работы было исследование нового антикоагуляционного препарата бемипарин на гемореологическую систему крови и микроциркуляцию. Бемипарин натрия был получен путем щелочной деполимеризации НФГ (гепарина натрия из слизистой оболочки кишечника свиньи). Препарат имеет среднюю молекулярную массу 3600 Да. Каждый НМГ отличается от других средней молекулярной массой, распределением цепей и соотношением анти-Ха/анти-Па-активности, что обусловлено различиями методов производства. Соотношение анти-Ха/анти-Па-активности у бемипарина составляет 8:1 [4], что выше, чем у дальтепарина, эноксапарина и надропарина. Максимальный плазменный анти-Ха-эффект профилактических доз – 2500 и 3500 МЕ наступает через 2–3 ч после подкожного введения, достигая пика активности при концентрации 0,34 и 0,45 МЕ/мл плазмы соответственно. Анти-Па-активность при этих дозах не обнаруживается. Считается, что антитромботический эффект бемипарина преимущественно зависит от анти-Ха-активности, но может модулироваться и другими эффектами, например, освобождением ингибитора пути тканевого фактора (ИПТФ) из эндотелиальных клеток [5]. Также есть данные, что бемипарин в меньшей степени связывается с макрофагами и белками опухолевых клеток, чем другие НМГ или НФГ, что, вероятно, предотвращает снижение антикоагулянтного потенциала и обеспечивает более предсказуемый дозозависимый эффект. В исследовании *in vitro* было продемонстрировано подавление опухолевого ангиогенеза под действием бемипарина [6]. В исследованиях выявлено 3–5-кратное увеличение содержания в крови свободного ИПТФ [7,8]. Однако непосредственное влияние бемипарина на микроциркуляцию и гемореологические свойства крови не изучены.

Материалы и методы

Исследование микроциркуляции

Опыты проводились на 30 крысах обеих полов (1:1) со средним весом - 200 ± 23 г. Исследуемое вещество – бемипарин мы использовали в концентрациях 0,01; 1 и 0,1 МЕ / мл, которые охватывают терапевтический диапазон доз. Для сравнения действия бемипарина мы выбрали макромолекулярный гепарин (слепое исследование: бренды, торговые марки и точный молекулярный вес не указывается). Для наркоза мы использовали хлоралгидрат (1 мл 4%-ного раствора на 100 г массы тела). Анестезия делалась при помощи 0,02 мл 2% раствора промедола на 100 г массы тела. Хирургическим путем мы изолировали брыжейку и размещали на специальной столике с температурой 37°C под микроскопом "Ortoplan, 170 / - Plaro ($\times 6,3$)" со специальной камерой Vario-Ortomat"Leitz", Германия. Капилляры брыжейки стазируются путем аппликации микрокристалла NaCl на здоровый капилляр.

Исследование гемореологии

Гемореологические параметры крови – это агрегируемость эритроцитов, деформируемость эритроцитов, вязкость плазмы, гематокрит (местная концентрация эритроцитов). Агрегируемость эритроцитов мы рассчитывали при помощи аппарата текстурного анализа (Tas-plus, Leitz), как отношение агрегируемых эритроцитов к их общему числу при помощи "Georgian technique"[3]. Из хвостовой вены брали кровь и помещали в стандартный меланжер до отметки 0.5. С целью отделения плазмы крови и форменных элементов друг от друга оставшуюся кровь центрифугировали в течение 10 минут (3000 об/мин). В соотношении 200:1 плазмой разбавляли заранее помещенную в меланжер до 0.5-ой отметки кровь. Для хорошего перемешивания крови и плазмы меланжер взбалтывали в специальном устройстве в течение трех минут. Исследуемую каплю крови вводили в плоскую четырехугольную камеру (15мм \times 15 мм \times 0.2 мм), изготовленную из высококачественного покровного стекла, накрывали покровным стеклом и заделывали парафином. Все покровные стекла обрабатывали 5% лимонно-кислым натрием или силиконом. Для исследования агрегации эритроцитов в пробах крови мы пользовались системой текстурного анализа фирмы "Leitz" которая включала в себе микроскоп "Ortoplan" $\times 630$ и телевизию телевизионную камеру. Компьютерная обработка данных производилась при помощи существующих в машине стандартных подпрограмм обработки изображения. Деформируемость эритроцитов мы рассчитывали запатентованной методикой (1462201, G 01 N 33/49, 1989). Через лавсановые фильтры с размером пор 4,9-5,1 мкм пропускали специальную суспензию эритроцитов. Способ изготовления суспензии: из 0,02 мл эритроцитов изготовили 5% суспензию эритроцитов в солевом буфере с концентрацией ионов, близкой к таковой в плазме крови, фильтровали суспензию эритроцитов через микропористую мембрану без воздействия внешней силы в течение 1 мин, спектрофотометрически определяли количество гемоглобина в профильтрованной суспензии и в суспензии до фильтрации, рассчитывая показатель деформируемости эритроцитов [11]. Вязкость плазмы крови мы исследовали в капиллярном вискозиметре при 37 ° С (диаметр - 1,8 мм). Движение плазмы в капилляре индуцировано действием силы тяжести, которое связано с *niveaux* разностью исследуемой плазмы. Для оценки вязкости плазмы в сантипуазах (ср) мы определили коэффициент калибровки (F). Вязкость плазмы крови была рассчитана путем умножения времени смещения плазмы через капилляр а коэффициент калибровки прибора. Системной гематокрита оценивали с помощью центрифугирования пробы крови, в стандартной центрифуге при 8000 оборотах в минуту, в течение 10 мин. Статистическая обработка данных производилась статистической программой Origin 4.1 (США). Эксперименты проходили в соответствии с Страсбургской декларацией. Было получено разрешение Этического комитета на эксперимент.

Результаты

Влияние бемипарина на микроциркуляцию схематически показано на рисунке 1. Оказалось, что в экспериментально стазированом капилляре после орошения раствором бемипарина минимальной концентрации, кровоток восстанавливался. Результаты исследований воздействия растворов бемипарина различных концентраций на реологические свойства крови приведены в таблице 1.

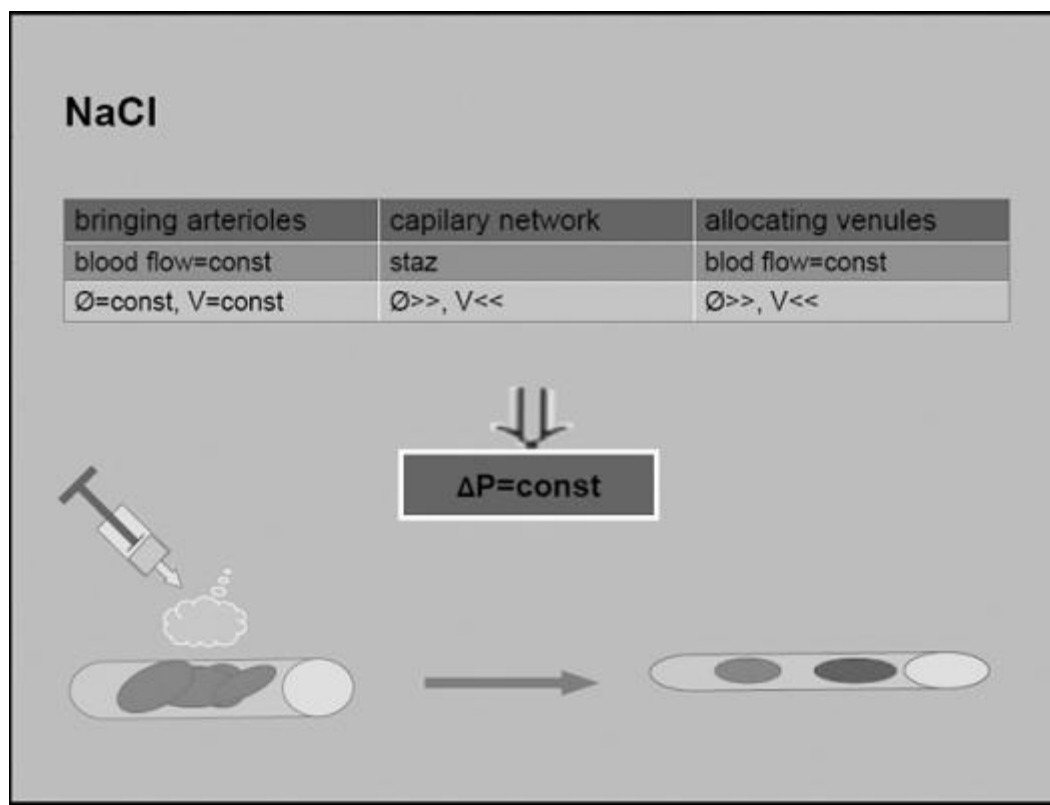


Рисунок 1. Схема влияние бемипарина на микроциркуляции

Таблица 1. Влияние рас творов бемипарина на гемореологические свойства: агрегируемость эритроцитов, деформируемость эритроцитов, гематокрит, вязкость плазмы, $M\pm m$, * $p<0,01$

Концентрация раствора бемипарина, МЕ / мл	Агрегация эритроцитов, %	Деформация эритроцитов	Гематокрит, %	Вязкость плазмы, сП	n	p
0,01	18±2,2	2,1± 0,05	31±2,4	1,4±0,05	5	*
0,1	22 ±1,9	2,1±0,05	29±2,6	1,1±0,05	5	*
1	15±2,2	2,2±0,05	29±3,0	1,2±0,05	5	*
контроль	25±2,5	2,2±0,05	32± 1,0	1,5±0,05	5	

Дискуссия

Если учесть, что ухудшение интенсивности кровотока в равной степени может быть вызвано изменениями в коагуляционной и гемореологической системах, и стать основой для многих заболеваний [12,13], моделирование тромбоза и стаза очень важна с точки зрения оценки бемипарина, как фармакопрепарата, улучшающего работу микроциркуляционного русла. Результаты нашего эксперимента показали, что бемипарин оказывает положительное влияние на микроциркуляцию и реологические свойства крови. Эти данные помогут определить роль бемипарина в качестве превентивных мер при многих хронических патологиях, при острых нарушениях в системах организма, в пред- и постоперационном периодах. Изучение реологических особенностей в экспериментах *in vivo* под воздействием бемипарина даст возможность проецирования и обобщения наших результатов с существующей литературой [13,14,15], что в свою очередь послужит основой мониторинга и оптимизации интенсивности кровотока в клинической практике. Нарушение кровотока часто является центральным звеном в формировании

ряда болезней и их осложнений [14]. Важная роль отводится сосудистому фактору [13,15], но тромбоциты, эритроциты и плазма крови являются ведущими в развитии патофизиологических процессов и становлении нозологий. Сердечно-сосудистые заболевания, онкологические болезни, диабет – эта триада болезней, которая приводит большому проценту летальности и инвалидизации среди всех популяционных групп. Диагностика, лечение и профилактика этих болезней подразумевает улучшение трофики крови путем повышения интенсивности микроциркуляции. Инфаркты, инсульты, диабетические ангиопатии, атеросклеротические явления, нарушение лимфоциркуляции на фоне химиотерапии и облучения, проявления синдрома Рейно и ряд других болезней требуют экзогенное вмешательство, направленное на улучшение кровотока [13,16,17,18]. Реологические свойства крови обеспечивают адекватность кровообращения. Нормализация состояния свертывания крови является основным и наиболее важным фактором стимулирования и обогащения микроциркуляционной сети и кровообращение в целом. При изменении реологической системы крови иной раз не наблюдается генерализованный кризис коагуляционной системы. Именно в таких случаях возрастает клиническая значимость влияния бемипарина. Продолжение исследований в этом направлении прольет свет на не до конца исследуемую связь между гемореологией и коагуляцией организма. Проведение исследований, описанных в данной статье является очень важным и значимым для того, чтобы выявить ранее неизвестные особенности бемипарина. На основании наших исследований, проведенных в предыдущие годы, были получены и представлены для обсуждения нашей исследовательской группой многие положения и постулаты, что в дальнейшем положило начало перехода наших фундаментальных предложений в практическую медицину. В настоящее время многие клиники Грузии и восточной Европы руководствуются нашими рекомендациями. Надеемся, что изучения бемипарина как антиагрегационного препарата повысит интерес к антикоагулянтам не только специалистов коагулологов, но и терапевтов и хирургов общей практики у нас в стране и зарубежом.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Kamensky A. and Kamkin A Fundamental and Clinical Physiology. Academia, Moscow 2004, ISBN 5-7695-1675-5
2. Hoffman M., Monroe D. Coagulation: A Modern View of Hemostasis. Hematology/Oncology Clinics of North America 2006, 21 (1): 1-11. doi:10.1016/j.hoc.2006.11.004. PMID 1725811
3. Mchedlishvili G. Basic Factors Determining the Hemorheological Disorders in the Microcirculation. Clinical Hemorheology and Microcirculation 2004, 30, 179-180.
4. Богачев В.Ю. Бемипарин (Цибор®) – низкомолекулярный гепарин нового поколения. Cons. Med. Хирургия. 2011; 1: 3–6.
5. Vignoli A, Marchetti M, Russo L et al. LMWH bempiparin and ULMWH RO-14 reduce the endothelial angiogenic features elicited by leukemia, lung cancer, or breast cancer cells. Cancer Invest 2011; 29 (2): 153–61.
6. Ройтман Е.В. Современная гемостазиология. Подходы, средства, инновации, экономика. Наследственная и приобретенная патология свертывания крови – тромбозы и кровотечения: диагностика, профилактика, лечение, экономика. Тезисы докл. научно-практического семинара. Саратов, 14–15 сентября 2011; с. 5–33.
7. Володин Н.Н., Ройтман Е.В., Румянцев А.Г., Шнейдер М.М. Тромбозы у новорожденных: нерешенные проблемы патогенеза, диагностики и лечения. Вопр. практической педиатрии. 2012; 7 (4): 34–43.
8. <http://best-doctors.ru/preparat?id=17777>.
9. Xu Y., Masuko S., Takiuddin M. Et al., Chemoenzymatic Synthesis of Homogeneous Ultralow Molecular Weight Heparins. Science. 2011, 334 (6055): 498–501. doi :10.1126/science.1207478. PMC 3425363. PMID 22034431.
10. Mchedlishvili G. and Maeda N. Blood Flow Structure Related to Red cell Flow: A Determinant of Blood Fluidity in Narrow Microvessels. Japanese J. of Physiology, 2001, 51, 19-30.
11. <http://www.findpatent.ru/patent/220/2204137.html>

12. Bhatt DL, Steg PG, Ohman EM, et al; REACH Registry Investigators. International prevalence, recognition, and treatment of cardiovascular risk factors in outpatients with atherothrombosis. JAMA. 2006 ;295(2):180-189
13. Gayraud M., Raynaud's phenomenon. Joint Bone Spine. 2007, Jan;74 (1): e1-8. PMID:17218139.
14. Negrean V., Suci I., et al., Rheological changes in diabetic microangiopathy. Rom J Intern Med. 2004, 42(2):407-13.
15. Румянцев А.Г, Мороз В.В., Плавунин Н.Ф. и др. Тромбоэмболия легочной артерии: диагностика, клиника, лечение. Методические рекомендации для студентов, клинических ординаторов, аспирантов и врачей. М.: Гемостаз и Реология, 2012.
16. Diehm C, Stammler F, Amendt K. Die Liefe Venenthrombose: Diagnostik and Therapie. Dtsch Aerztebl 1997; 94 (6): A301–A311.
17. Божкова С.А. Особенности выбора антикоагулянтов для профилактики венозных тромбозов и эмболий после крупных ортопедических операций: взгляд клинического фармаколога. Травматология и ортопедия России. 2011; 1 (59): 138–43.
18. Bhatt DL, Steg PG, Ohman EM, et al; REACH Registry Investigators. International prevalence, recognition, and treatment of cardiovascular risk factors in outpatients with atherothrombosis. JAMA. 2006 ;295(2):180-189.

ბემიპარინის ზემოქმედება მიკროცირკულაციაზე და ჰემორეოლოგიაზე ექსპერიმენტის დროს

მ.მანცკავა

რეოლოგთა საზოგადოება, საქართველო, თბილისი, rheology@gmail.com
ბერიტაშვილის ექსპერიმენტული მედიცინის ცენტრი, საქართველო, თბილისი,
mantskava@lifescience.org.ge

რეზიუმე

სისხლის მიმოქცევის თვალსაზრისით სისხლის შედედება და ჰემორეოლოგია თამაშობენ მნიშვნელოვან როლს. ყველა ფიზიოლოგიურ და პათოფიზიოლოგიურ პროცესში ჩართულნი არიან კოაგულაციის ჰემორეოლოგიის სისტემები. ნაშრომში აღწერილია ბემიპარინის ზემოქმედება ექსპერიმენტულ სტაზზე. აღმოჩნდა, რომ ბემიპარინს გააჩნია დადებითი ზემოქმედება არა მხოლოდ სისხლის შედედების სისტემაზე, არამედ რეოლოგიურ თვისებებზე და მიკროცირკულაციაზე.

საკვანძო სიტყვები: ბემიპარინი, აგრეგალობა, დეგორმალობა, ჰემატოკრიტი, ერიტროციტი, მიკროცირკულაცია

THE REACTION OF THE MICROCIRCULATION AND HEMORHEOLOGY IN THE BEMIPARIN DURING EXPERIMENTS

M.Mantskava

Society of Rheology, Georgia, Tbilisi, rheology@gmail.com
Beritashvilis center of Experimental biomedicine, Georgia, Tbilisi, mantskava@lifescience.org.ge

SUMMARY

The coagulation and hemorheology play a significant role in the circulation of the blood. Coagulation and hemorheological systems of the body are involved in all physiological and pathophysiological processes. In this study, we investigated the effect of bemiparin to an experimental stasis. It appeared that bemiparin has a positive effect not only on the coagulation, but also on the blood rheological properties and microcirculation vessels.

Keywords: bemiparin, aggregability, deformability, hematocrit, RBC, microcirculation.

УЛЬТРАЗВУК В МЕДИЦИНЕ, БИОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ

В.Б.Акопян, М.Б.Мирцхулава*, Жорж Нассар**, А.Д.Цибадзе*

*АО «ГосНИИСинтезбелок», Москва***Национальный центр по контролю заболеваний в Тбилиси****IEMN - DoAE Université de Valenciennes, France*

Ультразвуковые методы давно нашли свое место в медицине, и широко применяются в диагностике, терапии, хирургии. В последнее время, медицинская ультразвуковая техника стала такой же рутинной и в ветеринарии, где его в ряде случаев ультразвук применяют даже шире, чем в медицине. Однако возможности ультразвука далеко не исчерпаны. Развитие электроники и акустики, а также понимание механизмов биологического и физико-химического действия ультразвука стимулируют развитие новых инвазивных и неинвазивных методов. Фокусирование ультразвука с применением фазированных решеток позволяет разрушать новообразования в организме, без нарушения покровных тканей, и количественно оценивать чувствительность нервных окончаний на коже и в глубине организма. Способность ультразвук увеличивать проницаемость клеточных мембран легла в основу метода адресной доставки лекарственных веществ, в частности цитостатиков в опухолевые ткани. В биотехнологиях микробиологического синтеза антибиотиков и других биологически активных веществ ультразвук низких интенсивностей используют для стимуляции роста и развития культур микроорганизмов. Используя ультразвук, получают суспензии нерастворимых в воде смол и других веществ, обладающих мощным лечебно-профилактическим действием и применимых для детей. Ультразвуковые методы внедряются в технологии получения специальных препаратов для 3D печати костных имплантатов. Полученные с помощью ультразвука лаки из янтаря, не подвергшегося биодеградации за десятки миллионов лет, нашли применение для защиты от инфекционно-опасных биообрастаний съемных зубных протезов и урологических катетеров. К сожалению, далеко не все достижения медицинской акустики нашли свое применение. Известны разработки ультразвуковых протезов для слепых, ультразвуковые протезы звукопроводящих путей для некоторых заболеваний, приводящих к глухоте.

Ключевые слова: ультразвук, терапия, диагностика, хирургия, аэрозоли, защитные покрытия

Сегодня ультразвуковые методы в медицинской практике настолько популярны, что практически ни одна поликлиника не обходится без ультразвукового сканера (УЗИ), в любом физиотерапевтическом отделении есть аппараты для ультразвуковой терапии, хирурги не сомневаются в преимуществах ультразвукового хирургического инструмента, а ультразвуковые небулайзеры – генераторы аэрозолей прочно заняли свое место на аптечных полках. В последнее время ультразвуковые технологии стали такими же рутинными в ветеринарии и биотехнологии, где в ряде случаев ультразвук применяют даже шире, чем в медицине.

Интенсивному развитию ультразвуковой техники способствовали успехи ученых в исследовании механизмов биологического и физико-химического действия ультразвука. Большой вклад в эти исследования внесли сотрудники экспериментального отдела НИИ курортологии и физиотерапии Грузии, где под руководством З.В. Кобахидзе прямыми опытами было показано увеличение проницаемости клеточных мембран под действием ультразвука и выявлено основное различие между введением лекарственных веществ сквозь неповрежденную кожу при электрофорезе и фонофорезе [1]. Позже, способность ультразвука увеличивать проницаемость клеточных мембран легла в основу разрабатываемого в настоящее время, метода адресной доставки лекарственных веществ, в частности цитостатиков в опухолевые ткани. Метод чрезкожного фонофореза противоопухолевых препаратов, очевидно, непригоден для лечения новообразований, лежащих в глубине тканей. В этом случае для доставки препарата к опухоли можно использовать липосомы, которые, будучи доставленные током крови к прогретой ультразвуком опухоли, именно здесь высвободят противоопухолевый препарат, и этот препарат, благодаря повышенной за счет ультразвукового воздействия проницаемости клеточных мембран, будет депонироваться, в основном, в опухолевой ткани [2]. Результаты этих и других исследований позволили создать эффективные ультразвуковые физиотерапевтические методы и современные приборы для их реализации.

Диагностические аппараты пришли в медицину из ветеринарии, где в середине прошлого века был создан ультразвуковой прибор для измерения толщины сала у свиней. Вскоре появились и медицинские ультразвуковые сканеры. Успехи в акустике, в электронике, в способах обработке информации позволили уменьшить размеры ультразвуковых диагностических сканеров до переносного и даже карманного формата (Рис.1), и при этом повысить информативность получаемых изображений, наблюдать движение структур в организме, например, сокращение сердечной мышцы, скорость и направление потоков в кровеносных сосудах и даже «улыбку» плода в утробе матери в режиме *online* (Рис.2).



Рис. 1. Карманный ультразвуковой диагностический сканер.

Рис. 2. Ультразвуковое изображение плода в утробе матери в режиме *online*.



В диагностике, помимо визуализации внутренних органов, измерения скоростей потоков крови и характера движения границ отдельных органов, ультразвук может быть использован для измерения вязкоупругих свойств покровных и глубоко лежащих тканей, характеризующих изменение их структуры. Акустические измерения дают возможность померить распределение температур в глубине тканей и органов и мониторить водный баланс организма, следовательно, судить о кровоснабжении той или иной области в организме, об интенсивности метаболизма в этих областях [3,4].

Поиск методов снижения травматичности, кровопотери и болевых ощущений при хирургических операциях, позволяющих ускорить заживление послеоперационных ран и рассасывание рубцов, а также методов, облегчающих труд хирурга-оператора привел к развитию инструментальной ультразвуковой хирургии нашедшей широкое применение во многих областях, от микрохирургии глаза [5] до косметологических операций по удалению жировых отложений [6].

Второе направление в ультразвуковой хирургии - локальные разрушения в глубине тканей с помощью мощного фокусированного ультразвука. Фокусирование ультразвука с применением фазированных решеток позволяет разрушать новообразования в организме, без нарушения покровных тканей, и количественно оценивать чувствительность нервных окончаний на коже и в глубине организма. Интенсивное изучение особенностей распространения мощных фокусированных ультразвуковых (HIFU) полей в биологических средах, позволили создать аппаратуру, способную фокусировать ультразвук в заданном объеме тканей, в том числе и через ребра грудной клетки, неинвазивно разрушать рак простаты, подойти к лечению других форм злокачественных новообразований без нарушения целостности покровных тканей [7].

Еще одно направление использования ультразвука в медицине – генерирование лекарственных аэрозолей [8,9]. Здесь используются не только синтетические препараты, но и натуральные бактерицидные вещества, весьма полезные для решения задач деконтаминации, медицинских, лабораторных, офисных и др. помещений. Натуральные природные вещества оказываются в большинстве случаев достаточно эффективными, и не оказывают при этом негативного влияния на организм человека и животных, не требуют увеличения дозировки со временем, т.к. не приводят к повышению резистентности микроорганизмов к этим препаратам. В частности, известная своей противомикробной активностью смола сосны, отличается повышенной биологической активностью. Прямое применение смолы сосны, как, впрочем, и других смолоподобных природных соединений, затруднительно, поскольку они, как правило, отличаются низкой растворимостью в воде, а их растворы в органических растворителях в ряде случаев противопоказаны для применения в медицине. Эти трудности можно обойти ультразвуковым трансформированием смолы сосны, а также других природных смолоподобных веществ, таких как, например, пчелиный воск или прополис, в водные суспензии [10], весьма перспективные для использования в виде лечебных ванн, трансформированием суспензий в аэрозоли, обладающие высокой антимикробной активностью.

Применение аэрозолей смолы сосны дает возможность моделировать микроклимат например соснового леса в условиях больничной палаты.

Полученные с использованием ультразвука лаки из янтаря, не подвергшегося биodeградации за десятки миллионов лет, нашли применение для защиты от инфекционно-опасных обрастаний биопленками, например урологических катетеров и съемных зубных протезов[11,12].

В биотехнологиях микробиологического синтеза антибиотиков, консервантов для кормов сельскохозяйственных животных[13], других биологически активных веществ и лекарственных веществ [14] ультразвук низких интенсивностей используют для стимуляции роста и развития культур микроорганизмов.

Внедряются ультразвуковые методы и в технологии получения специальных препаратов для 3D печати костных имплантов.

К сожалению, далеко не все достижения медицинской акустики нашли свое применение. Известные разработки ультразвуковых протезов для слепых, ультразвуковые протезы звукопроводящих путей для некоторых заболеваний, приводящих к глухоте, лабораторный метод оценки механической резистентности клеток в суспензии и некоторые другие пока так и остались невостребованными.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Кобахидзе З.В., Закарая А.П.О специфических особенностях действия некоторых высокочастотных физических факторов на ткани Изв. АН ГССР. Сер Биология.1975. 1, N 2. с. 126-133.
2. Акопян В.Б., Ершов Ю.А. Основы взаимодействия ультразвука с биологическими объектами М. Изд-во Юрайт 2016, 223 С.
3. Sarvazyan A. Diversity of biomedical applications of acoustic radiation force. *Ultrasonics* 2010. 50(2). P. 230-234, Ostrovsky L., Sutin A., Il'inskii Y., Rudenko O., Sarvazyan A. **Radiation force and shear motions in inhomogeneous media.** *J Acoust Soc Am.* 2007. 121(3). p. 1324-1331.
4. Сарвазян А.П., Цюрюпа С.Н., Калхун М., Аттер А. Акустический метод мониторинга водного баланса организмов. *Акустический журнал*, 2016, 62, 4, С. 513-522
5. Паштаев Н.П., Батьков Е.Н., Никитин В.П. Формирование вертикальных борозд в ядре хрусталика при проведении ультразвуково-вой фактоэмульсификации. *Офтальмохирургия.* 2007. №3. с.38-41.
6. Jewell M.L. Lipoplasty. In: M. Eisenmann-Klein, Constance Neuhann-Lorenz, eds. *Innovations in Plastic and Aesthetic Surgery.* Springer, Berlin Germany., 2006, p. 439- 444.
7. Гаврилов Л.Р. Фокусированный ультразвук высокой интенсивности в медицине М., Из—во ФАЗИС, 2013., 656 стр.
8. Anderson P.J. History of aerosol therapy: liquid nebulization to MDIs to DPIs *Respir Care.* 2005. V. 9. P. 1139–1150.
9. Акопян В.Б., Бамбура М.В., Давидов Е.Р., Ступин А.Ю., Чубатова О.И. Изменение свойств водных растворов при их ультразвуковом распылении. *Акустический журнал.* 2009. 55. 4-5. С. 684 – 688.
10. Акопян В. Б., Ступин А. Ю., Бамбура М. В., Ультразвук в формировании водных суспензий тугоплавких биологически активных веществ. Сборник трудов XXII сессии Российского акустического общества и Сессии научного совета по акустике РАН, 2010, том 3, 125-127.
11. Акопян В.Б., Бамбура М.В. Защитное покрытие съемных протезов. Патент РФ № 2523002, 2013
12. Акопян В.Б., Бамбура М.В., Курбатов Д.Г., Сорокин И.А. Защитное покрытие катетеров патент РФ № 2580281, 2016.
13. Акопян В.Б., Ступин А. Ю., Сергеева А. В., Способ получения механо-зависимого фактора роста человека Патент РФ № 2523908 , 2012
14. D. A. Durnikin, M. M. Silantyeva, O. V. Ereshchenko. Ultrasound -enhanced cell production of lactic and propionoc acid bacteria under submerged cultivation for industrial purposes. *Biological Bulletin of BogdanChmelnytskyiMelitopol State Pedagogical University* 2016, 6,2, p. 287-293.

ულტრაბგერა მედიცინაში, ბიოლოგიაში, ბიოტექნოლოგიაში

ვ.ბ.აკოფიანი, მ.ბ.მირცხულავა*, ჟ.ნასარი**, ა.დ.ციბაძე*

ცილის ბიოსინთეზის ინსტიტუტი, მოსკოვი

*დაავადებათა კონტროლის ეროვნული ცენტრი, თბილისი

**ვალენსიენეს უნივერსიტეტი, საფრანგეთი

რეზიუმე

ულტრაბგერითი ტექნიკა დიდი ხანია საკუთარ ადგილს იკავებს მედიცინაში, და ფართოდ გამოიყენება დიაგნოზის დასმის, მკურნალობისა და ქირურგიული ოპერაციების დროს. ბოლო წლების განმავლობაში, სამედიცინო ულტრაბგერითი ტექნოლოგია გახდა გამოყენებადი ვეტერინარიაშიც, სადაც ზოგიერთ შემთხვევაში უფრო ფართო გამოიყენება აქვს ვიდრე მედიცინაში. თუმცა, ულტრაბგერის გამოყენება ამით არ ამოწურება. განვითარდა ბიოლოგიური და ფიზიკურ-ქიმიური ეფექტის ულტრაბგერითი სტიმულირება, აგრეთვე ახალი ინვაზიური და არაინვაზიური მეთოდების მექანიზმების შესწავლა. ახლა ულტრაბგერის გამოყენების აქცენტი სწარმოებს ეტაპობრივი კოლექტორების საშუალებით სიმსივნეების განადგურება ზესხეულში, მოიცავს ქსოვილების და რადენობრივად ნერვის დაბოლოების მგრძობიარობის ზრდას კანისა და ორგანოთა სიღრმეში. ულტრაბგერითი გამტარიანობის გაზრდის უნარი უჯრედის მემბრანას მიზნობრივ მიწოდების საფუძველს უქმნის მეთოდი ნარკოტიკების, კერძოდ ციტოტოქსიკური ნარკოტიკების სიმსივნური ქსოვილებისთვის მიწოდებას ხელს უწყობს. ბიოტექნოლოგია მიკრობული სინთეზის ანტიბიოტიკების და სხვა ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებებისთვის დაბალი ინტენსივობის ულტრაბგერა გამოიყენება, იწვევს სტიმულირების, ზრდის და მიკრობული კულტურების განვითარებას. ულტრაბგერის გამოყენება წყლის უხსნად ფისების შეჩერებისთვის და სხვა ნივთიერებებზე მოქმედებს, რომელსაც თერაპიული ძლიერ პროფილაქტიკური ეფექტს იწვევს და მოქმედებს ბავშვებზე. ულტრაბგერითი მეთოდები გამოიყენება წარმოების სპეციალური პროდუქტების 3D ბეჭდვის დროს. მიღებულია ულტრაბგერითი ლაქი, რომელიც არ ექვემდებარება ბიოდეგრადაციას ათობით მილიონობით წლის განმავლობაში, და უკვე გამოიყენება კბილის საშიში პროტეზებისა და უროლოგიური კათეტერების დასაცავად ინფექციებისაგან. სამწუხაროდ, სამედიცინო აპუსტიკის ყველა ულტრაბგერითი განვითარების მიღწევა (სხვადასხვა ულტრაბგერითი პროტეზი) ჯერ გამოყენებული არ არის.

საკვანძო სიტყვები: ულტრაბგერა, თერაპია, დიაგნოსტიკა, ქირურგია, საიზოლაციო დამცავი.

ULTRASOUND IN MEDICINE, BIOLOGY, BIOTECHNOLOGY

V.B.Akopyan, M.B.Mirtskhulava*, George Nassar**, A.D.Tsibadze*

*Institute of protein biosynthesis, Moscow***The National Center for Disease Control, Tbilisi****IEMN - DoAEU universite de Valenciennes, Valenciennes, France***SUMMARY**

Ultrasound techniques have long found their place in medicine, and are widely used in the diagnosis, treatment, surgery. In recent years, medical ultrasound technology has become a routine in veterinary medicine, where it is in some cases even the used ultrasound wider than in medicine. However, abilities of ultrasound is far from exhausted. The development of electronics and acoustics, as well as the understanding of the mechanisms of biological and physico-chemical effects of ultrasound stimulates the development of new invasive and non-invasive methods. Focusing the ultrasound using phased arrays allow to destroy tumors in the body, without disturbing the covering tissues, and allow too quantify the sensitivity of nerve endings in the skin and in the depths of the body. The ability of ultrasound to increase the permeability of cell membranes forms the basis for a method for targeted delivery of drugs, in particular for cytotoxic drugs in tumor tissues. In biotechnology of microbial synthesis of antibiotics and other biologically active substances the low intensity ultrasound is used to stimulate the growth and development of microbial cultures. Using ultrasound is possible to receive a suspension of water-insoluble resins and other substances having potent therapeutic and prophylactic effect and applicable for children. Ultrasonic methods are introduced in the technology of producing special products for 3D printing bone grafts. Obtained by ultrasonic technics varnish from amber, which was not subjected to the biodegradation of the tens of millions of years, have been used to protect dentures and urological catheters against infectious and dangerous biofouling. Unfortunately, not all the advances in medical acoustics have been applied. It is well known ultrasonic prostheses for blinds, ultrasound prostheses of sound-conducting pathways for some diseases that cause deafness.

Key words: ultrasound, diagnostics, therapy, surgery, aerosols, protective covering.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ОКСИДОВ BaO И SO₃ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Е.В.Шапакидзе, В.Н.Майсурадзе, М.Э.Надирашвили
*Тбилисский Государственный Университет им. Иванэ Джавахишвили
Кавказский Институт Минерального Сырья им. Александра Гвалчрелидзе*

Изучено влияние малых добавок BaO и SO₃ на спекаемость, минеральный состав и механическую прочность цементного клинкера. BaO и SO₃ вводились в сырьевую смесь припомощи вулканической породы - кварц-адуляровых метасоматитов (КАМ). Показано, что присутствие BaO в клинкере в количестве от 0.3 до 0.7 и SO₃ от 0.4 до 0.6 масс. %, способствуют снижению температуры спекания на 50 - 70 °С, модифицируют минеральный состав клинкера и повышают как раннюю, так и марочную прочность цемента.

Ключевые слова: барийсодержащий клинкер, минерализатор, модификатор, легирующая добавка, вулканическая порода

Введение

Применение в цементной сырьевой смеси минерализующих, модифицирующих и легирующих добавок, т.к. P₂O₅, Cr₂O₃, SO₃, Na₂O, K₂O, BaO, MnO, TiO₂, FeO, MgO и др. оксидов, является эффективным методом снижения энергозатрат при обжиге клинкера. Вышеперечисленные добавки в малых количествах входят в состав клинкера и механизм их влияния на свойства цемента часто остается неустановленным. К тому же, одновременное присутствие нескольких оксидов осложняет изучение влияния микродобавок на свойства конечного продукта.

Разными авторами [1] зафиксировано положительное влияние BaO на активность клинкера. Известно, что BaO является легирующим и модифицирующим оксидом в процессе формирования клинкерных минералов во время высокотемпературного обжига. Ионы Ba⁺², будучи более активными, чем ионы Ca⁺², вытесняют последние из кристаллических решеток клинкерных минералов. В свою очередь освобожденные ионы Ca⁺², насыщают двухкальциевый силикат - белит до образования трехкальциевого силиката - алита, который и является основным носителем прочностных показателей клинкера. Отсюда и фиксируется в барийсодержащих клинкерах повышенное фактическое содержание алита по сравнению с расчетным.

В работах известных ученых [2] в процессе изучения минерализующих свойств BaO применяли, в основном, дефицитный материал - витерит (BaCO₃), или же бариевую руду с высоким содержанием бария, что экономически не целесообразно.

Известны, также работы [3], когда для получения барийсодержащих клинкеров применялись отходы Кутаисского литопонного завода с содержанием BaSO₄ до 60 %. По мнению этих авторов, 0.3 - 0.6 % BaO это то количество, когда достигается максимальное снижение температуры обжига и повышение активности клинкера.

В настоящее время упомянутый завод перестал существовать и естественно не существуют и те самые отходы.

Основная часть

Для получения барийсодержащих клинкеров наш интерес привлекли кварц-адуляровые метасоматиты (КАМ)- вскрышные породы баритовой руды Давид-Гареджского месторождения, который находится в юго-восточной Грузии. Ранее эта порода изучалась Кавказским Институтом Минерального Сырья в качестве сырьевого компонента стекольной шихты и были получены положительные результаты [4].

По данным геологических исследований, вскрышные породы баритовой руды представлены обломочными туфами вулканического происхождения. Метасоматически измененные туфы состоят из эффузивов, обломков пемзы, калиевого шпата и плагиоклазов. Фрагменты эффузивов представлены риолитами разных составов, основная масса которых замещена мелкоагрегатным кварцем.

Вскрышные породы покрывают баритовую руду, от чего процесс баритизации распространен повсюду в более или менее интенсивной форме. Содержание BaSO₄ в КАМ колеблется в пределах 5 - 20 %, что соответствует от 3 до 12 % BaO и от 1.6 до 7 % SO₃, который, в свою очередь, также

является минерализующим оксидом. По содержанию остальных оксидов (Таблица 1) эти породы близки к составу глины, применяемой в цементной промышленности, поэтому применение КАМ в этом направлении является вполне закономерным [5]. Следует учитывать, что содержание SiO_2 в КАМ выше, чем в глине, что обеспечивает повышение силикатного модуля и, соответственно, улучшение физико-механических показателей цемента.

Таблица 1. Химические составы КАМ разных локаций

№ КАМ	Состав оксидов, % по массе								
	П.П.П.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	BaO	R_2O
1	0.21	79.00	7.93	0.56	0.13	1.32	1.92	3.28	5.36
2	0.48	76.80	6.80	0.43	0.22	1.02	3.42	5.69	5.11
3	0.15	72.80	8.32	0.56	0.15	0.54	4.05	7.75	5.41
4	0.11	71.52	7.22	0.49	0.17	1.21	5.11	9.79	4.33
5	0	68.06	7.12	0.46	0.22	0.31	6.31	12.09	5.42

В таблице 2 приведены вещественные составы сырьевых смесей. Смесь №1 контрольная - классическая, а смеси №№2, 3, 4, 5, 6 составлены с добавлением в них барийсодержащих КАМ разных составов (по Таблице 1).

Таблица 2. Вещественные составы сырьевых смесей

№ смеси	Соотношения сырьевых компонентов, % по массе			
	Известняк	Глина	Железные огарки	КАМ
1	68.70	28.84	2.45	—
2	70.97	22.41	2.29	4.34
3	70.73	22.78	2.26	4.23
4	70.88	21.79	2.31	5.02
5	70.64	22.29	2.28	4.79
6	70.51	22.10	2.28	5.11

Обжиг клинкеров проводился в лабораторной высокотемпературной печи с карборундовыми нагревателями. Об окончании процесса спекания судили по количеству свободного CaO (Рис. 1).

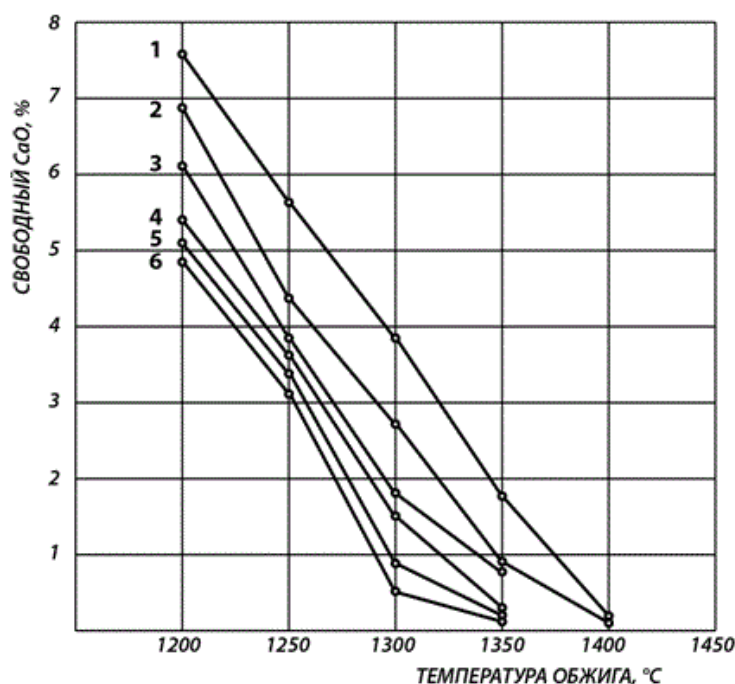


Рис. 1. Кинетика связывания CaO в зависимости от температуры обжига и содержания BaO в клинкере

Химические составы сырьевых смесей и клинкеров даны в Таблице 3.

Таблица 3. Химические составы сырьевых смесей / клинкеров

№	Содержание оксидов, % по массе											
	П.П.П.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	BaO	R ₂ O	КН	N	ρ
1	33.35	13.63	4.47	3.45	42.85	1.37	0.13	-	0.76	0.9	1.7	1.29
	-	20.45	6.70	5.18	64.30	2.05	0.19	-	1.13			
2	33.35	14.14	3.90	3.01	43.05	1.34	0.21	0.14	0.86	0.9	2.05	1.29
	-	21.22	5.84	4.51	64.60	2.02	0.31	0.21	1.28			
3	33.32	14.12	3.89	3.00	42.98	1.33	0.27	0.24	0.85	0.9	2.05	1.29
	-	21.18	5.83	4.51	64.46	2.00	0.40	0.36	1.27			
4	33.22	14.10	3.88	3.00	42.90	1.30	0.33	0.39	0.88	0.9	2.05	1.29
	-	21.11	5.81	4.49	64.25	1.95	0.49	0.58	1.32			
5	33.19	14.08	3.88	3.00	42.86	1.34	0.37	0.47	0.83	0.9	2.05	1.29
	-	21.07	5.80	4.48	64.15	2.00	0.55	0.70	1.24			
6	33.10	14.05	3.87	2.99	42.75	1.29	0.44	0.62	0.89	0.9	2.05	1.29
	-	20.99	5.78	4.47	63.90	1.93	0.66	0.92	1.33			

При лабораторных исследованиях, температура обжига контрольной смеси №1 составила 1400°C, тогда как присутствие BaO в смесях, снизила температуру обжига от 50 до 70 °C, в зависимости от количества BaO.

Как видно из Таблицы 3, силикатный модуль клинкеров с содержанием КАМ **2.05** и он выше, чем у контрольного №1 - **1.7**, что приводит к увеличению количества силикатов кальция в барийсодержащих клинкерах и, соответственно, должно повысить прочность цементов. Кроме того, BaO и SO₃ являясь минерализаторами и модификаторами, внедряются в кристаллическую решетку алита и образуют твердые растворы, о чем свидетельствует диффузный характер диагностических рефлексов алита (Рис. 2); при этом стабилизируется высокотемпературная, более активная модификация алита - триклинная форма.

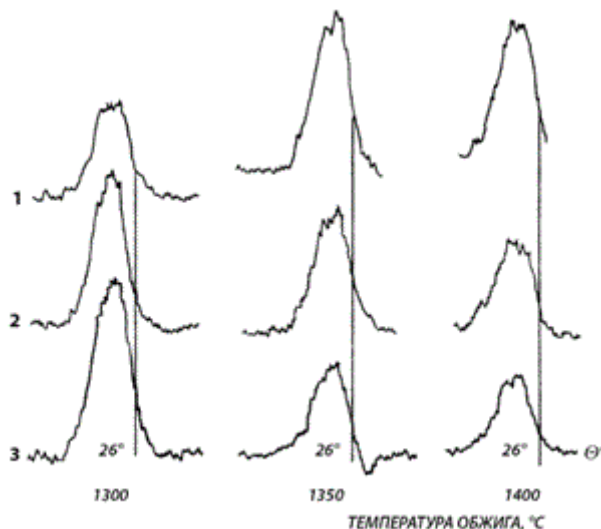


Рис. 2. Диагностические рефлексы алита в клинкерах №№ 1, 3 и 4 в зависимости от температуры обжига

Из вышеизложенного следует, что несколько теоретических факторов предопределяет высокую механическую активность цементов, содержащих BaO и SO₃, полученных с использованием КАМ, что было подтверждено экспериментально.

Клинкеры молоты в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 2700 – 3000 см²/г и из теста нормальной густоты готовились опытные образцы. В Таблице 4 приведены результаты физико-механических испытаний опытных цементов.

Таблица 4. Результаты физико-механических испытаний цементов

№	Нормальная густота теста, %	Сроки схватывания, час.мин		Предел прочности при сжатии, МПа		
		Начало	Конец	3 сут.	7 сут.	28 сут.
1	28	2 - 20	3 - 45	56	61	95
2	28	2 - 20	3 - 30	55	69	98
3	28	2 - 30	3 - 55	62	78	110
4	27.5	2 - 15	4 - 05	68	83	112
5	27.5	2 - 25	3 - 55	65	80	109
6	28	2 - 20	3 - 50	57	67	99

Как видно из результатов проведенных исследований, сырьевые смеси №№3, 4 и 5 имеют наилучшие результаты как по снижению температуры обжига, так и по физико-механическим показателям.

Заклучение

В заключении, по данным лабораторных исследований можно констатировать, что присутствие BaO в клинкере в количестве от 0.3 до 0.7 и SO₃ от 0.4 до 0.6 масс. % способствует снижению температуры обжига на 50 – 70 °C, повышению прочности цемента как на ранней стадии твердения (3 сут.), также и марочной (28 сут.) прочности.

При этом, для получения барийсодержащих клинкеров применялись недефицитные природные материалы - кварц-адуляровые метасоматиты (**КАМ**) - вскрышные породы баритовой руды.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Холин И.И., ЭнтинЗ.Б., Малинин Ю.С. О взаимодействии βC₂S и C₃S с окисью бария. – Научные труды Ниицементы, М., Госпланиздат, 1961, №10(41), с.24-29.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Осокин А.П. Механизм процессов образования клинкера и модифицирования его структуры. – В кн.: Шестой международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1976, с.132-153.
3. Тандилова К.Б., Сычев М.М., Минкина В.Н. Барийсодержащие отходы – минерализующая добавка при производстве клинкера. Цемент, 1982, №3.
4. Габуния Л.В., Надареишвили Г.Ш., Геджадзе И.В., Шапакидзе Е.В., Мачавариани О.Н., Ткемаладзе М.В., Кавтарадзе С.И. Вскрышные породы Давид Гареджи-Мушеванского месторождения, как сырье для стекольной промышленности Грузии. Материалы 2-ой Международной Конференции Керамической Ассоциации Грузии. Тбилиси, 2009 г. стр.151-154.
5. Шапакидзе Е.В., Надареишвили Г.Ш., Майсурадзе В.Н., Надирашвили М.Р., Ткемаладзе М.В. Перспективы использования вскрышных пород баритовой руды Давид Гареджского месторождения. - Собрание Трудов КИМС (Юбилейный выпуск). Тбилиси, 2009. стр.412-415.

კლინკერის თვისებებზე მამოდიფიცირებელი ოქსიდების BaO და SO₃ გავლენის კვლევა

ე.შაფაკიძე, ვ.მაისურაძე, მ.ნადირაშვილი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
კავკასიის ალექსანდრე თვალჩრელიძის მინერალური რესურსების ინსტიტუტი
რეზიუმე*

შესწავლილია BaO და SO₃ მცირე დანამატების გავლენა ცემენტის კლინკერის შეცხოვაზე, მინერალურ შემადგენლობასა და მექანიკურ სიმტკიცეზე. BaO და SO₃ ნედლეულის კაშში ემატებოდა ვულკანური ქანის - კვარც-ადულარმეტასომატიტის (კამ) საშუალებით. დადგენილია, რომ კლინკერში BaO-ს შემცველობა 0.3-დან 0.7 მას.%-მდე და SO₃ - 0.4-დან 0.6 მას.%-მდე უზრუნველყოფენ შეცხოვის ტემპერატურის შემცირებას 50 - 70 °C-ით, ახდენენ კლინკერის მინერალების მოდიფიცირებას და ზრდიან ცემენტის როგორც ადრეულ, ასევე სამარკო სიმტკიცეს.

RESEARCH OF INFLUENCE OF THE MODIFYING BaO AND SO₃ OXIDES ON PROPERTIES OF CEMENT CLINKER

E.Shapakidze, V.Maisuradze, M.Nadirashvili

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Caucasian Alexander Tvalchrelidze Institute of Mineral Resources

SUMMARY

The influence of small additives of BaO and SO₃ on agglomeration, mineral composition and mechanical strength of cement clinker is studied. BaO and SO₃ were added into raw mix by means of volcanic rock - the quartz-adularmetasomatites (QAM). It is shown that presence of BaO at clinker in amount from 0.3 to 0.7 and SO₃ from 0.4 – up to 0.6 masses. %, promote decrease the temperature of agglomeration on 50 - 70 °C, modify mineral composition of clinker and increase both the early, and branded durability of cement.

ინფორმაცია ავტორებისათვის

ჟურნალი “საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია” აქვეყნებს სტატიებს ქიმიური მეცნიერების დარგში ქართულ, ინგლისურ და რუსულ ენებზე; მიმოხილვებისა და ინფორმაციული ხასიათის მასალების წარმოდგენა შესაძლებელია სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებით. გამოსაქვეყნებელი მასალის მოცულობა, ფორმატი და მისი წარმოდგენის სხვა პირობები შეთანხმებული უნდა იყოს პასუხისმგებელ მდივანთან, ავტორებმა ტექსტი უნდა წარმოადგინონ ელექტრონულ ფორმაში, Microsoft Word ფაილის (*.doc ან *.rtf) სახით, ნახაზები და სურათები – შავ-თეთრი გრაფიკული (*.bmp, *.dib, *.jpg, *.gif და სხვ.) ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება. Chemical Abstracts-სა (ინგლისურ ენაზე) და საქართველოს რეფერატულ ჟურნალში (ქართულ და ინგლისურ ენებზე) სტატიის რეფერირებისათვის ავტორი ვალდებულია გაითვალისწინოს შინაარსობრივი რეზუმეების მომზადება ორივე ენაზე.

სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებული საფასური უნდა იყოს გადარიცხული სსიპ საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ანგარიშზე, მიმღები ბანკი – სახელმწიფო ხაზინა, მიმღების დასახელება – ხაზინის ერთიანი ანგარიში, ბანკის კოდი – TRESGE22, მიმღების სახაზინო კოდი – 708777499, დანიშნულება – ჟურნალ “მაცნე” ქიმიის სერიაში სტატიის გამოქვეყნების ჰონორარი. აუცილებელია მიეთითოს ავტორის გვარი ვინც იხდის თანხას.

INFORMATION for AUTHORS

The journal “**Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series**” is publishing articles in a field of chemical sciences in Georgian, English, and Russian, reviews and informational/advertising materials may be submitted after consultations with the Editorial Board. Volume, format, and other details of contribution are to be discussed with the Executive Secretary; Authors submit texts of articles in a form of Microsoft Word files (*.doc or *.rtf), figures and pictures – as monochrome (*.bmp, *.dib) or black/white (*.jpg, *.gif, etc.) files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support. For references of the article in the Chemical Abstracts (in English) and in the Georgian Abstracts Journal (in Georgian and in English) authors are obliged to foresight substantial summaries in both languages. Agreed with the Editorial Board publishing expenses are to be paid at the Treasury of Georgia (bank code TRESGE22) on the account of the Georgian National Academy of Sciences (receiver code 708777499).

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал “**Известия Национальной Академии наук Грузии. Серия химическая**” публикует статьи и краткие сообщения в области химических наук на грузинском, английском и русском языках; обзорные статьи и материалы информационного характера публикуются по предварительному согласованию с редакционной коллегией. Объем, формат и условия представления материала для публикации следует согласовать с ответственным секретарем; авторы должны представить тексты в виде файлов Microsoft Word (*.doc или *.rtf), а рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде черно-белых графических (*.bmp, *.dib, *.jpg, *.gif и др.) файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку. Для реферирования статьи в Chemical Abstracts (на английском языке) и Грузинском реферативном журнале (на английском и грузинском языках) авторам следует предусмотреть содержательные резюме на обоих языках.

Оплата расходов по публикации производится перечислением согласованной с коллегией суммы на счёт Национальной Академии наук Грузии в Казначействе Грузии (код банка TRESGE22, код получателя 708777499).