

პეტრე მელიქიშვილის გიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
PETRE MELIKISHVILI INSTITUTE OF PHYSICAL AND ORGANIC CHEMISTRY  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. П.Г.МЕЛИКИШВИЛИ

---

პეტრე მელიქიშვილის გიზიკური და ორგანული  
ქიმიის ინსტიტუტის

## ჟ რ ტ ა ბ ა ბ ი

**T R A N S A C T I O N S**  
**of Petre Melikishvili Insitute**  
**of Physical and Organic Chemistry**

## Т Р У Д Ы

**Института физической и органической химии**  
**им. П.Г.Меликишвили**

**2010**

**თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ**

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
PETRE MELIKISHVILI INSTITUTE OF PHYSICAL AND ORGANIC CHEMISTRY  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. П.Г.МЕЛИКИШВИЛИ

---

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის  
ინსტიტუტის

## ჟ რ მ ა გ ბ ი

მიძღვნილი ინსტიტუტის საპატიო დირექტორის  
საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის  
აკადემიკონის ბიორბი ციციშვილის  
დაბადების 95 წლისთავისადმი

## TRANSACTIONS of Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Dedicated to 95<sup>th</sup> anniversary of Giorgi Tsitsishvili  
Honorary Director of Institute  
Member of Georgian National Academy of Sciences

## Т Р У Д Ы

Института физической и органической химии  
им. П.Г.Меликишвили

посвященные 95-летию почётного директора Института  
академика Национальной Академии наук Грузии  
Георгия Владимировича Цицишвили

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

2010

პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ქიმიის ინსტიტუტში შრომათა კრებულების გამოცემა მიმდინარეობდა 1935-63 წლებში, სულ გამოვიდა 17 ტომი, 21 წიგნი. 2009 წელს, ინსტიტუტის დაარსებიდან 80 წლის იუბილესთან დაკავშირებით, მიღებული იყო გადაწყვეტილება ინსტიტუტის შრომათა კრებულის გამოცემის განახლების შესახებ. 2010 წლის პირველი განახლებული კრებული ეძღვნება ინსტიტუტის საპატიო დირექტორის, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსის გიორგი ციციშვილის დაბადების 95 წლისთავს.

რედაქტორები ვლადიმერ ციციშვილი, ინსტიტუტის დირექტორი  
ავთანდილ დოლიძე, სამეცნიერო საბჭოს თავმჯომარე

შემდგენლები ნანული დოლაბერიძე, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი  
მანანა ბურჯანაძე, ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი  
ქეთევან ებრალიძე, ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
0186 თბილისი, ა.პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 54-15-68

Transactions of the Petre Melikishvili Institute of Chemistry have been published in 1935/63, in total – 17 volumes (21 books). Jubilee of 80<sup>th</sup> anniversary of the Institute was held in 2009, and decision was passed to resume edition of transactions. First renewed collection of 2010 is dedicated to 95<sup>th</sup> anniversary of Giorgi Tsitsishvili, Honorary Director of the Institute, Member of the Georgian National Academy of Sciences.

Editors Vladimer Tsitsishvili, Director of the Institute  
Avtandil Dolidze, Head of the Scientific Council

Compilers Nanuli Dolaberidze, Doctor of Chemical Sciences  
Manana Burjanadze, Candidate of Chemical Sciences  
Ketevan Ebralidze, Candidate of Chemical Sciences

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
5 A.Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 54-15-68

Институт химии им. П.Г.Меликишвили в 1935-63 годах издавал сборники трудов, всего вышло 17 томов, 21 номер. В 2009 году, в связи с 80-тилетием образования Института, было принято решение возобновить выпуск сборников. Первый обновлённый сборник 2010 года посвящен 95-летию почётного директора Института, академика Национальной Академии наук Грузии Г.В.Цицишили.

Редакторы В.Г.Цицишили, директор Института  
А.В.Долидзе, председатель Учёного Совета

Составители Н.М.Долаберидзе, доктор химических наук  
М.Бурджанадзе, кандидат химических наук  
К.Эбралидзе, кандидат химических наук

Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили  
0186 Тбилиси, ул. А.Политковской 5; тел. 54-15-68

## შინაარსი

<b>თ.ანდრონიკაშვილი.</b> აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის ცხოვრება და მოღვაწეობა	9
<b>გ.ცინცაძე.</b> გიორგი ციციშვილის მოღვაწეობა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიაში	14
<b>ა.დოლიძე.</b> გიორგი ციციშვილი და ქიმიის ინსტიტუტი	17
<b>ვ.ციციშვილი.</b> აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის შრომები ცეოლითების დარგში	19
<b>ს.უროტაძე, თ.კვერნაძე, ნ.ოსიანვა, ი.ყარალაშვილი, ნ.კლარჯევშვილი.</b> ორგანულ პროცესებში ზოგიერთი კატიონების კონცენტრაციის განსაზღვრა*	25
<b>თ.ანდრონიკაშვილი, თ.კორძახია, ლ.ეპრიკაშვილი, ნ.ფირცხალავა, მ.ზაუტაშვილი, მ.ძაგანია.</b> სპირტიანი სასმელების ქრომატოგრაფიული ანალიზის ოპტიმიზაცია	26
<b>თ.ანდრონიკაშვილი, ი.რუბაშვილი, ლ.ეპრიკაშვილი.</b> მყარი სარჩულის ბუნების გავლენა უძრავი თხევადი ფაზის ქრომატოგრაფიულ დაყოფით თვისებებზე	31
<b>გ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი, ნ.დოლაბერიძე, ნ.მირძევლი, მ.ნიუარაძე, მ.ალექლიშვილი.</b> საქართველოს ფილიპსიტშემცველი ტუფების აღსორბციული თვისებები	40
<b>ნ.დოლაბერიძე, ნ.ხაზარაძე, ნ.მირძევლი, მ.ნიუარაძე, მ.სულაძე.</b> მანგანუმის იონმიმოცვლითი სორბცია ბუნებრივ ფილიპსიტებზე	43
<b>კ.ამირხანაშვილი, ნ.ნადირაძე, რ.ვარდაშვილი, ნ.სიღამონიძე, შგავუა, ქვამყრელიძე.</b> რაცემატული ამინომჟავების აქროლადი ნაერთების მიღება და მათი დაყოფის კვლევა კაპილარულ ქრომატოგრაფიული მეთოდით*	48
<b>ლ.ჯაფარიძე, ც.გაბელია, ე.სალუქვაძე, ს.უროტაძე.</b> ასკანგელის კარბონიზირება ორგანულ ნაერთებში	49
<b>დ.ოსელიანი, ნ.ყალაბეგაშვილი, თ.შატაკიშვილი.</b> ტოქსიკური აირადი და ორგანული ნაერთების ღრმა დაუანგვა მოდიფიცირებული ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას	51
<b>ც.რამიშვილი, ვ.ციციშვილი.</b> მიღწევები ჰეტეროგენულ კატალიზში ჰეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში ბოლო 20 წლის (1990-2009 წწ) განმავლობაში	56
<b>გ.წინწკალაძე, ვ.ციციშვილი, რ.სხვიტარიძე, ბ.ჯელავა, თ.შარაშენიძე, მ.ბურჯანაძე.</b> ნანომოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის გამოყენების შესაძლებლობა საშენ მასალათა დანამატებად	61
<b>ო.ლომთაძე, ქ.ებრალიძე, ნ.ლომთაძე.</b> პოლიმერების აქტიური შემავსებლების მიღება ბუნებრივი კლინოპტილოლიტიდან	64

\* რეზიუმე

<b>მგურგენიშვილი, ი.ჩიტრექაშვილი, გ.პაპავა, ზ.მოლოდინაშვილი, ნ.ხოტენაშვილი,</b>	67
<b>ზ.თაბუკაშვილი, ნ.დოხტურიშვილი, ნ.გელაშვილი, ნ.მაისურაძე, ე.გავაშელიძე.</b>	
<b>შერეული ოლიგომერების სინთეზი ნალღობში</b>	
<b>მგურგენიშვილი, ი.ჩიტრექაშვილი, გ.პაპავა, ზ.მოლოდინაშვილი, ნ.ხოტენაშვილი,</b>	70
<b>ზ.თაბუკაშვილი, ნ.დოხტურიშვილი, ნ.გელაშვილი, ნ.მაისურაძე, ე.გავაშელიძე.</b>	
<b>ნოვოლაქის ტიპის თანაოლიგომერების სინთეზი ნალღობში</b>	
<b>ს.უროტაძე, ი.ბეჭენაძე, ნ.ქორქოლიანი, მ.ვოგალაძე, ლ.ვოგუა.</b> მიკროელემენტების	73
<b>შემცველი კოორდინაციული ნაერთები და მათ საფუძველზე შექმნილი</b>	
<b>ფიტორეგულატორები</b>	
<b>ლ.სამხარაძე, გ.ბალარჯიშვილი, ქ.ებრალიძე, თ.შატაკაშვილი.</b> ციკლოპენტილფოსფოროვანი	80
<b>მჟავები და მათი გარდაქმნა ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებად*</b>	
<b>ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, რ.ურიდა, ნ.ბარბაქაძე, ა.დოლიძე.</b> მდგრადი ორგანული	81
<b>დამაბინძურებლების (POPs) შემცველი გაუგარგისებული პესტიციდების ნარევების გაუვნებელყოფის შესახებ</b>	
<b>გ.ხიტირი, ლ.თოფურიძე, თ.გაბუნია.</b> ნავთობური ნარჩენების რაციონალური გამოყენების	85
<b>გზები</b>	
<b>ვ.ციციშვილი, ე.ლექვეიშვილი, ნ.ხეცურიანი.</b> ნავთობიდან მაღალმდუღარე არომატული	93
<b>ნახშირწყალბადების გამოყოფის მეთოდები*</b>	
<b>თ.გაბუნია, ქ.გოდერძიშვილი, ნ.ხეცურიანი.</b> მიკროლემენტების კვლევა საქართველოს	94
<b>ნავთობებსა და ბიტუმებში</b>	
<b>ნ.ხეცურიანი, ე.უშარაული, ქ.გოდერძიშვილი, მ.ჩხაიძე, გ.შავულიძე.</b> მანავისა და	97
<b>ნინოწმინდის ახალი ჭაბურღილების ნავთობების კვლევა</b>	
<b>ე.უშარაული, ლ.კორტავა, ე.თოფურია, ი.მჭედლიშვილი, ნ.ხეცურიანი.</b> ნავთობის	101
<b>მაღალმდუღარე ნახშირწყალბადების არომატული სტრუქტურების შესწავლა</b>	
<b>ნ.ხეცურიანი, ე.უშარაული, მ.ბურჯანაძე.</b> ნავთობის ქიმიის ლაბორატორია	107
<b>ელისაბედ ბენაშვილი</b>	112
<b>პეტრე ცისპარიშვილი</b>	114
<b>აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის იუბილე საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნულ აკადემიაში</b>	117

\* რეზიუმე

---

**CONTENTS**

<b>T.Andronikashvili.</b> Life and Work of Giorgi Tsitsishvili*	13
<b>G.Tsintsadze.</b> Activity of Giorgi Tsitsishvili in Georgian Academy of Sciences*	16
<b>A.Dolidze.</b> Giorgi Tsitsishvili and Insitute of Chemistry*	18
<b>V.Tsitsishvili.</b> Works of Giorgi Tsitsishvili in Zeolite Science*	23
<b>S.Urotadze, T.Kvernadze, N.Osipova, I.Karalashvili, N.Klarjeishvili.</b> Ermination of Concentration of Some Cations in Organic Products*	25
<b>T.Andronikashvili, T.Kordzakhia, L.Eprikashvili, N.Pirtskhalava, M.Zautashvili, M.Dzagania.</b> Optimization of Cromatographic Analysis of the Alcoholic Bevereges*	30
<b>T.Andronikashvili, I.Rubashvili, L.Eprikashvili.</b> The Effect of the Origin of Solid Support on the Separation Properties Liquid Stationary Phase*	39
<b>G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili, N.Dolaberidze, M.Nijaradze, N.Mirdzveli, M.Alelishvili.</b> Adsorption Properties of Phillipsite-Containing Tuffs of Georgia*	42
<b>N.Dolaberidze, N.Khazaradze, N.Mirdzveli, M.Nijaradze, M.Suladze.</b> Ion-Exchange Sorption of Manganese Over Natural Phillipsites *	45
<b>K.Amirkhanashvili, N.Nadiradze, R.Vardiashvili, N.Sidamonidze, Sh.Gagua, K.Gamkrelidze.</b> The Method of Esterification of Some Amino Acids for Separation by Capillary Gas-Chromatography	46
<b>L.Japaridze, Ts.Gabelia, E.Salukvadze, S.Urotadze.</b> Process of Carbonization of Askangel in Organic Area *	50
<b>D.Ioseliani, N.Kalabegashvili, T.Shatakishvili.</b> Deep Oxidation of Toxic Gas and Organic Compounds on Modified Zeolite Catalysts*	55
<b>Ts.Ramishvili, V.Tsitsishvili.</b> Achievements of Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry in Heterogeneous Catalysis Over Past 20 Years (1990-2009)*	60
<b>G.Tsintskaladze, V.Tsitsishvili, R.Skhvitaridze, B.Keshelava, T.Sharashenidze, M.Burdjanadze.</b> Possibility of Application of Nano-Modified Clinoptilolite as an Additive to the Building Materials*	63
<b>O.Lomtadze, K.Ebralidze, N.Lomtadze.</b> Active Fillers from Natural Clinoptilolite for Polymers*	66
<b>M.Gurgenishvili, I.Chitreakashvili, G.Papava, Z.Molodinashvili, N.Khotenashvili, Z.Tabukashvili, N.Dokhturishvili, N.Gelashvili, N.Maisuradze, E.Gavashelidze.</b> Synthesis of Mixed Olygomers in Melt*	69

---

\* Summary

<b>M.Gurgenishvili, I.Chitreakashvili, G.Papava, Z.Molodinashvili, N.Khotenashvili, Z.Tabukashvili, N.Dokhturishvili, N.Gelashvili, N.Maisuradze, E.Gavashelidze.</b> Novolac-Type Co-Polymers Synthesis in Melt*	72
<b>S.Urotadze, I.Beshkenadze, N.Zhorzhiani, M.Gogaladze, L.Gogua.</b> Microelement Containing Coordination Compounds and Phyto-Regulators Created on Their Basis*	75
<b>L.Samkharadze, G.Balarjishvili, K.Ebralidze, T.Shatakishvili.</b> Cyclopentyl- phosphonous Acccids And Their Conversion In Biologically Active Compounds*	80
<b>I.Mikadze, N.Kavtaradze, L.Dolidze, R.Uridia, N.Barbakadze, A.Dolidze.</b> About Neutralization of Mixtures of Obsolete Pesticides Containing Persistent Organic Pollutants (POPs)*	84
<b>G.Khitiri, L.Topuridze, T.Gabunia.</b> Utilization of Rational Methods For Processing of Oil Residues*	86
<b>V.Tsitsishvili, E.Lekveishvili, N.Khetsuriani.</b> Methods of Separation of High-Boiling Aromatic Hydrocarbons From Oils *	93
<b>T.Gabunia, K.Goderdzishvili, N.Khetsuriani.</b> Investigation of Microelements Contained in Georgian Oils and Bitumens*	96
<b>N.Khetsuriani, E.Usharauli, K.Goderdzishvili, M.Chkhaidze, G.Shavgulidze.</b> Investigation of New Wells of Manavi and Ninotsminda Outfields*	100
<b>E.Usharauli, L.Kortava, E.Topuria, I.Mchedlishvili, N.Khetsuriani.</b> Investigation of Aromatic Fragments of High Boiling Hydrocarbons of Oils *	106
<b>N.Khetsuriani, E.Usharauli, M.Burjanadze.</b> Laboratory of Oil Chemistry*	111
<b>ELIZABETH BENASHVILI</b>	113
<b>PETRE TSISKARISHVILI</b>	116
<b>JUBILEE of GIORGI TSITSISHVILI at GEORGIAN NATIONAL ACADEMY of SCIENCES</b>	118

---

\* Summary

---

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Т.Г.Андроникашвили.</b> Жизнь и деятельность академика Г.В.Цицишвили*	13
<b>ГВ..Цинцадзе.</b> Деятельность Г.В.Цицишвили в Академии наук Грузии*	16
<b>А.В.Долидзе.</b> Академик Г.В.Цицишвили и Институт химии*	18
<b>В.Г.Цицишвили.</b> Труды академика Г.В.Цицишвили в области цеолитов*	23
<b>С.Л.Уротадзе, Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова, И.А.Каралашвили, Н.А.Кларджес- шивили.</b> Определение концентрации некоторых катионов в органических продуктах	24
<b>Т.Г.Андроникашвили, Т.Н.Кордзахия, Л.Г.Эприкашвили, Н.В.Пирцхалава, М.Г.Зауташвили, М.А.Дзагания.</b> Оптимизация хроматографического анализа спиртных напитков	30
<b>Т.Г.Андроникашвили, И.М.Рубашвили, Л.Г.Эприкашвили.</b> Влияние природы твёрдого носителя на разделительные свойства неподвижной жидкой фазы*	39
<b>Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили, Н.М.Долаберидзе, М.О.Нижарадзе, Н.А.Мирдзели, М.В.Алелишвили.</b> Адсорбционные свойства филлипситсодержащих туфов Грузии*	42
<b>Н.М.Долаберидзе, Н.Т.Хазарадзе, Н.А.Мирдзели, М.О.Нижарадзе, М.Б.Суладзе.</b> Ионообменная сорбция марганца на природных филлипситах*	45
<b>К.Амирханашвили, Н.Надирадзе, Р.Вардиашвили, Н.Сидамонидзе, Ш.Гагуа, К.Гамкрелидзе.</b> Получение летучих соединений некоторых рацематных аминокислот и их разделение методом капиллярной хроматографии*	48
<b>Л.К.Джапаридзе, Ц.С.Габелиа, Е.Ш.Салуквадзе, С.Л.Уротадзе.</b> Карбонизование аскангеля в органических соединениях*	50
<b>Д.К.Иоселиани, Н.Г.Калабегашвили, Т.Н.Шатакишвили.</b> Глубокое окисление токсических газовых и органических соединений на модифицированных цеолитных катализаторах*	55
<b>Ц.М. Рамишвили, В.Г. Цицишвили.</b> Достижения Института физической и органичес- кой химии им. П.Г.Меликишвили в области гетерогенного катализа за последние 20 лет (1990-2009)*	60
<b>Г.П.Цитцкаладзе, В.Г.Цицишвили, Р.Е.Схвитаридзе, Б.Ф.Кешелава, Т.В.Шарашенидзе, М.Н.Бурджанадзе.</b> Возможность использования наномодифицированного клиноптилолита в виде добавки стройматериалов*	63

---

\* Резюме

<b>О.Г.Ломтадзе, К.Г.Эбралидзе, Н.О.Ломтадзе.</b> Активные наполнители полимеров из природного клиноптилолита*	66
<b>М.Б.Гургенишвили, И.А.Читрекашвили, Г.Ш.Папава, З.Р.Молодинашвили, Н.З.Хотенашвили, З.Ш.Табукашвили, Н.С.Дохтуришвили, Н.С.Гелашвили, Н.А.Маисурадзе, Э.Ш.Гавашелидзе.</b> Синтез смешанных олигомеров в расплаве*	69
<b>М.Б.Гургенишвили, И.А.Читрекашвили, Г.Ш.Папава, З.Р.Молодинашвили, Н.З.Хотенашвили, З.Ш.Табукашвили, Н.С.Дохтуришвили, Н.С.Гелашвили, Н.А.Маисурадзе, Э.Ш.Гавашелидзе.</b> Синтез сополимеров новолачного типа в расплаве*	72
С.Л.Уротадзе, И.А.Бешкенадзе, Н.Б.Жоржолиани, М.А.Гогаладзе, Л.Д.Гогуа. Координационные соединения, содержащие микроэлементы и фиторегуляторы созданные на их основе*	75
<b>Л.О.Самхарадзе, Г.И.Баларджишвили, К.Г.Эбралидзе, Т.Н.Шатакишвили.</b> Циклопентилфосфонистые кислоты и их превращения с получением биологически активных веществ*	76
<b>И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе, Р.З.Уридия, Н.Г.Барбакадзе, А.В.Долидзе.</b> Об обезвреживании смесей непригодных пестицидов, содержащих стойкие органические загрязнители (СОЗ)*	84
<b>Г.Ш.Хитири, Л.Ф.Топуридзе, Т.И.Габуния.</b> Использование рациональных методов обработки нефтяных остатков*	86
<b>В.Г.Цицишвили, Э.Г.Леквейшвили, Н.Т.Хецуриани.</b> Методы выделения высококипящих ароматических углеводородов из нефтей	87
<b>Т.И.Габуния, К.Г.Годердзишвили, Н.Т.Хецуриани.</b> Исследование микроэлементов в нефтях и битумах Грузии*	96
<b>Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушараули, К.Г.Годердзишвили, М.Н.Чхайдзе, Г.Г.Шавгулидзе.</b> Исследование новых скважин месторождений Манави и ниноцминда*	100
<b>Э.А.Ушараули, Л.М.Кортава, Э.Н.Топурия, И.Дж.Мчедлишвили, Н.Т.Хецуриани.</b> Изучение ароматических фрагментов высококипящих углеводородов нефти*	106
<b>Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушараули, М.Бурджанадзе.</b> Лаборатория химия нефти*	111
<b>Елизатета Михайловна БЕНАШВИЛИ</b>	113
<b>Пётр Дмитриевич ЦИСКАРИШВИЛИ</b>	116
<b>ЮБИЛЕЙ академика Г.В.ЦИЦИШВИЛИ в НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ</b>	119

---

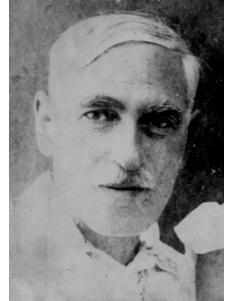
\* Резюме

აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის ცხოვრება და მოღვაწეობა

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი თემურაზ ანდორონიშვილი

ღვაწლმოსულ ქართველ მეცნიერს, ცნობილ ქიმიკოსს, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსს, საქართველოს მეცნიერების დამსახურებულ მოღვაწეს გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილს დაბადებიდან 95 წელი უსრულდება.

გიორგი ციციშვილი დაიბადა 1915 წლის 24 ოქტომბერს თბილისში, ცნობილი ექიმის თავად ლადო და მუსიკოსის ქანია ციციშვილების ოჯახში. საქართველოს ისტორიაში კარგად ცნობილია გიორგი ციციშვილის წინაპრები – ზაზა ფანასკერტელ-ციციშვილი, XV საუკუნის მეცნიერი, სამეცნიერო წიგნი „კარაბადინის“ ავტორი, და პოლიტიკური მოღვაწე, რომელიც იძრმდა საქართველოს ერთიანობისათვის; მისი შვილიშვილი ზაზა, მეფე ლუარსაბ II-ს საღროშოს მეთაური, რომელიც 1609 წელს გმირულად დაიღუპა ქართლში შემოჭრილ ყირიმელებთან ბრძოლაში; ზაზას შვილიშვილი ნოდარი, რომელიც აჯანყდა მეფე როსტომის წინააღმდეგ, მარცხი განიცადა, თუმცა ისტორიაში დარჩა სათავეა დასავლო პოემა „ბარამგურიანის“ ავტორად; ნოდარის შვილიშვილი, სარდალი ალექსანდრე, მეფე თეიმურაზ II-ს რუსეთში წასვლის დროს საელჩოს ხელმძღვანელი, მან თავი დასდო ასპინძის ბრძოლაში; ალექსანდრეს შვილიშვილი დავითი, თბილისის მოურავი, მეფე ერეკლე II-ს სიძე; დავითისა და ბატონიშვილ მარიამის შვილი ესტატე, თბილისის უკანასკნელი მოურავი, მასაც მოუწია რუსეთში წასვლა ბიძასთან, კათალიკოს ანტონ II-თან ერთად; ესტატეს შვილი, მწერალი დავითი, რომელმაც ქართულად თარგმნა მრავალი ევროპული ავტორის, მათ შორის ვოლტერის ნაწარმოებები. თავად დავით ციციშვილის შვილიშვილმა ლადომ მე-XX საუკუნის დასაწყისში მიიღო უმაღლესი სამედიცინო განათლება ხარკოვის უნივერსიტეტში და მთელი ცხოვრების მანძილზე ზრუნავდა საქართველოში სამედიცინო დარგის ამაღლებაზე – სამეცნიერო და პროფესიულებრივი დაწესებულებების ჩამოყალიბებასა და სპეციალისტების მოშზადებაზე; ლადო ციციშვილი იყო იმ ექიმთა კოპორატივის პირველად მიენიჭა საქართველოს დამსახურებული ექიმის წოდება.



მისმა შვილმა გიორგიმ 1931 წელს 16 წლის ასაკში დაამთავრა თბილისის №107 გერმანული სკოლა, წარმოებაში მოიპოვა სამუშაო სტაჟი და 1932 წელს გახდა საქართველოს ინდუსტრიული ინსტიტუტის, 1935 წლიდან – თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის სტუდენტი. სწავლასთან ერთად იგი მუშაობდა უნივერსიტეტის ფიზიკის ინსტიტუტის კოსმიური სხივების ლაბორატორიაში.

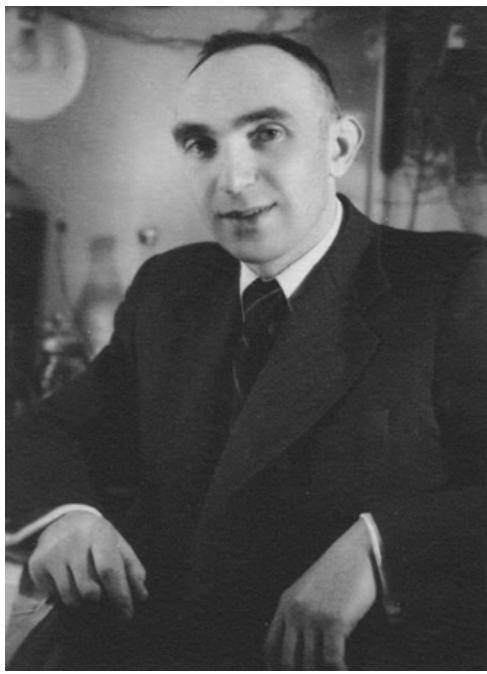
1937 წელს გიორგი ციციშვილმა წარმატებით დაამთავრა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტი, ჩაირიცხა ასპირანტურაში და 1938 წლის დასაწყისში მივლინებული იყო ქ. მოსკოვში, ლეკარპოვის სახ. სამეცნიერო-კვლევით ფიზიკურ-ქიმიურ ინსტიტუტში, სადაც ცნობილი მეცნიერის, პროფესორ ალექსანდრე უზბოვიცკის ხელმძღვანელობით მოამზადა და 1940 წელს დაიცვა საკანდიდატო დისერტაცია. საქართველოში დაბრუნებისთანავე, 1940 წელს გიორგი ციციშვილი მუშაობას იწყებს თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე, 1941 წლიდან – საქართველოს მუნიციპალიტეტის ქიმიის ინსტიტუტში.

II მსოფლიო ომის დროს გიორგი ციციშვილი ასრულებდა სახელმწიფო დავალებებს ქვეყნის თავდაცვითი უნარიანობის ასამაღლებლად, 1944 წელს დაჯილდოვდა მედლით “კავკასიის დაკავისათვის”.

ომის დამთავრების შემდეგ გიორგი ციციშვილმა გააგრძელა კვლევები თეორიული და ექსპრიმენტული ქიმიის დარგში და 1947 წელს დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია. ენციკლოპედიაში “მსოფლიოს გამოჩენილი ქიმიკოსები” (მოსკოვი, 1991) აღნიშნულია გიორგი ციციშვილის ამ პერიოდის ფუნდამენტური შრომების ჩამონათვალი ნივთიერების აღნავობის შესწავლის დარგში – მოლეკულათაშორისი წყალბადური ბმის წარმოქმნის დროს წყალბადშემცველი



ჯგუფის პოტენციური მრუდის ცვლილება და ვალენტური რხევების სისტერის შემცირება (1939-42), ჰალოგენწყალადების ასოციაციის თეორიული დასაბუთება და მათი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების განაგარიშება (1942-50), მოლეკულებს შორის განზიდვაზე პოლარობის გავლენის შესახებ ამოცანის ჩამოყალიბება და მისი გადაწყვეტის კვანტურ-ქიმიური მეთოდის შემუშავება (1944-47).



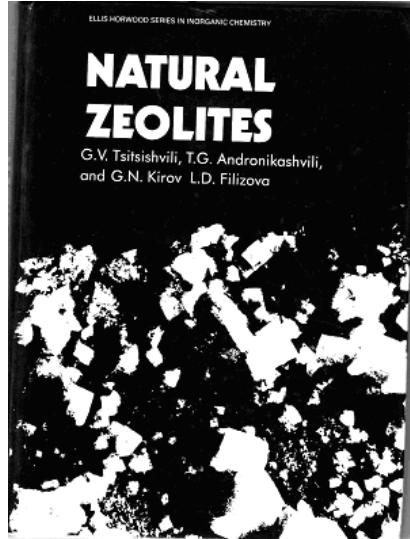
გამოკვლევის ობიექტებს ჯერ წარმოადგენდა საქართველოს მონტმორილონიტური თიხები, ხოლო 1960-იანი წლების დასაწყისიდან – სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითები, ცეოლითმაგვარი და სხვა მასალები. მონტმორილონიტური თიხების კვლევის შედეგად მიღებულია ახალი მონაცემები მათი აღნაგობის, მჟავური აქტივაციის პროცესის, სორბციული ჰისტერიზის ხასიათის, ორთქლის სორბციული კინეტიკის, ულტრაფორიანობის ეფექტის, თიხებზე რადიოაქტიური იონების სორბციისა და სხვა თვისებების შესახებ. ამ მონაცემების თანახმად მონტმორილონიტები გვევლინება როგორც არაერთგვაროვანი სორბენტები მიკროფორებით და გარდამავალი ფორებით, ეს უკანასკნელები განაპირობებენ სორბციულ მოცულობას, ასევე მნიშვნელოვანია ნაწილაკების გარე და შიგა ადსორბციული სივრცის განსხვავება.

გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით ინსტიტუტის ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიის მირითადი სამეცნიერო მიმართულება გახდა სორბციული პროცესების კვლევა. ცნობილი მეცნიერი, აკადემიკოსი მიხეილ დუბინინი 1976 წელს წერდა – “გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილმა შექმნა საქართველოს ადსორბციული სკოლა”. გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით აღიზარდა მაღალკვალიფიციური კადრები და შეიქმნა ექსპერიმენტული ბაზა თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური კვლევების ჩასატარებლად, გამოკვლეულია სტატიკა, კინეტიკა და ენერგეტიკა.

გიორგი ციციშვილის პირველი მონოგრაფია, “სორბციული პროცესები” (თბილისი, 1959), სადაც გადმოცემულია მირითადი თეორიული წარმოდგენები ორთქლისა და გახსნილი ნივთიერების სორბციის შესახებ, კვლევის ექსპერიმენტულ მეთოდებსა და ცდების უმნიშვნელოვანეს მონაცემებთან შერწყმით, დღესაც სამაგიდო წიგნია სპეციალიტებისათვის.

გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით ჩატარებულია სამუშაობის დიდი ციკლი ცეოლითური მოლეკულური საცრების – ადსორბენტების, იონმიმომცვლელებისა და კატალიზატორების მისაღებად. შემუშავებულია ცეოლითების ჰიდროტერმული სინთეზის მეთოდები როგორც განსაკუთრებით სუფთა რეაქტივების, ასევე ბუნებრივი ალუმინისლიკატების, მირითადად საქართველოს პერლიტისა და კლინოპტილოლიტებული ტუფების გამოყენებით. კერძოდ, მოწოდებულია პერლიტის კომპლექსური გამოყენების მეთოდი კა და X ტიპის ცეოლითების მისაღებად. დიდი ყურადღება ეთმობოდა სხვადასხვა კათიონური ფორმის მიღებას და იონმიმოცვლითი პროცესების კვლევას, მომზადებულია ლითიუმის, კალიუმის, ცეზიუმის, ბარიუმის, ტყვიის, ნიკელის, კობალტის, კადმიუმის, სპილენდის, ვერცხლის და სხვა ცეოლითები. მიღებული ნიმუშების აღნაგობისა და თვისებების გამოკვლევა მიმდინარეობდა სორბციული, ქრომატოგრაფიული, სხვადასხვა სპექტრული, თერმოგრაფიული, კატალიზური და სხვა მეთოდებით. შესწავლილია ცეოლითების თვისებებზე მათი ტიპის, კათიონის სახეობისა და ჩანაცვლების ხარისხის გავლენა, გამოვლენილია ცეოლითებზე სხვადასხვა ნივთიერების მოლეკულების ურთიერთქმედების თავისებურება, რაც მიმდინარეობს კათიონებზე, ალუმინისილიკატური კარკასის მონაწილეობით. ცეოლითების ზედაპირის ენერგეტიკული რელიეფის მიკროკალორიმეტრული შესწავლის საფუძველზე მოწოდებულია ნახშირწყალბადების, ნახშირბადის დიოქსიდის, ამიაკისა და სხვა მოლეკულების ადსორბციის მექანიზმი განსხვავებული სტრუქტურის ცეოლითებზე. ინჯრაწითელი სპექტროსკოპის გამოყენებით დადგენილ იქნა L, ომეგა, ერიონიტის ტიპის ცეოლითების ადსორბციული ცენტრების ბუნება და მათი ფორმირების მექანიზმი. ცეოლითური კატალიზატორების შექმნასთან დაკავშირებით შესწავლილია დეკათიონირებული ფორმები და მიღებულია ულტრასტაბილური ცეოლითები.

გიორგი ციციშვილმა დიდი ინტერესი გამოავლინა საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების შესწავლისადმი და გახდა ამ ძვირფასი ნედლეულის შესწავლის, წარმოების ორგანიზებისა და პრაქტიკაში გამოყენების ერთ-ერთი მთავარი ინიციატორი. გიორგი ციციშვილის და მისი თანამშრომლების, ქართველ მეცნიერთა და ინჟინერთა მეცნიერული და საორგანიზაციო მუშაობის მეობებით, თბილისი ცეოლითების კვლევის და გამოყენების აღიარებული სამეცნიერო ცენტრია. 1985 წელს გამოვიდა (გამომცემლობა “ქიმია”, მოსკოვი) გაციციშვილის, თანდრონიკაშვილის, გ.კიროვის და ლ.ფილიზოვას მონოგრაფია “ბუნებრივი ცეოლითები”, რომელიც 1990 წელს გამოცემული იყო პოლონურ ენაზე, ხოლო მისი განახლებული რედაქცია ინგლისურ ენაზე გამოვიდა 1992 წელს. ცნობილი ქიმიკოსი ჭავერესი წერდა, რომ ეს წიგნი “...იმსახურებს უმაღლეს რეკომენდაციას, რადგანაც იგი გამოსაყენებულია მრავალი დარგის სპეციალისტებისათვის”.



1950 წელს გიორგი ციციშვილი აირჩიეს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მათემატიკური და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა განყოფილების წევრ-კორესპონდენტად, 1960 წელს – აკადემიკოსად, ხოლო 1963 წელს – საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის წევრად და ამავე წელს ჩამოყალიბებული ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების აკადემიკოს-მდივნად. თითქმის სამი ათეული წლის განმავლობაში გიორგი ციციშვილი სათავეში ედგა საქართველოში ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განვითარებას. 1989 წლიდან იგი არის საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის მრჩეველი და პეტრე მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის საპატიო დირექტორი.

გიორგი ციციშვილის და მისი თანამშრომლების სამეცნიერო ნაშრომები დაჯილდოებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის (1965) და

ალექსანდრე თვალჭრელიძის (1987) სახელობის პრემიებით, გიორგი ციციშვილის სამეცნიერო და საზოგადოებრივი მოღვაწეობა – მრავალი მედლით და ორდენით, მათ შორის საბჭოთა კავშირის „შრომის წითელი დროშის“ (1966) და საქართველოს „ღირსების“ (1995) ორდენებით.

გიორგი ციციშვილი აქტიურად თანამშრომლობდა ადსორბციის დარგში შოთულიოს წამყვან სამეცნიერო-კვლევით ორგანიზაციებთან და ავტორიტეტულ საეციალისტებთან. 1958-59 წლებში იგი ეწვია ჩეხოსლოვაკიას და ამ ვიზიტების შედეგი იყო მრავალწლიანი ნაყოფიერი თანამშრომლობა ქართველ, ჩეხ და სლოვაკ ქმიტებს და ტექნოლოგებს შორის, კერძოდ – ქმიტის ინსტიტუტთან, ქ. პრაღა, რომელსაც ხელმძღვანელობდა აკადემიკოსი რუდოლფ ბრდიჩა. ასევე ნაყოფიერი იყო გიორგი ციციშვილის ვიზიტები კუბის (1986, პროფესორი კარლოს გუტიერესი) და ვიეტნამის (1990, პროფესორი ხო ში თხოანგი) სამეცნიერო კვლევების ეროვნულ ცენტრებში.



გიორგი ციციშვილმა დიდი წვლილი შეიტანა ადსორბციული მოვლენების კვლევების იმ საერთაშორისო კომპლექსური პროგრამის შექმნასა და განხორციელებაში, რომლის ფარგლებში მრავალი წლის განმავლობაში მუშაობდნენ საბჭოთა კავშირის და ე.წ. „სოციალისტური ბანაკის“ მკვლევარები ისეთი ცნობილი მეცნიერების ხელმძღვანელობით, როგორებიცაა მიხეილ დუბინინი, კონსტანტინე ნიკოლაევი, ნიკოლაი პოლიაკოვი, ვლადიმერ სერპინსკი, ზოდა გრიაზნოვა, ვალტერ შირმერი, ჰარი პფაიფერი, მარტინ ბიულოვი, გიორგი კიროვი და მრავალი სხვა. 1969

წელს ქ. ბრისტოლში (დიდი ბრიტანეთი) გამართულმა კონფერენციამ, რომელიც მიეცდვნა მყარი სხეულების ზედაპირის კვლევას, სტიმული მისცა გიორგი ციციშვილისა და ადსორბციის და ცეოლითების კვლევის დარგში აღიარებული ავტორიტეტის, პროფესორ რიჩარდ ბარერის მრავალწლიან საქმიან ურთიერთობას. გიორგი ციციშვილს ასევე მჭიდრო მეცნიერული კონტაქტები ჰქონდა ისეთ გამოჩენილ მეცნიერებთან, როგორებიცაა გეზა შაი, ლეონარდ სენდი, დონალდ ბრეკი, ედიტ ფლენიგენი, ჯონ ვარდი, ვალტერ მაიერი, ფრედ მაბპტონი, რიჩარდ შეპარდი, ჰიდეო მინატო, ჰელმუტ კარგე, ლოვატ რისი და მრავალი სხვ.



გიორგი ციციშვილმა დიდი ძალა მოახმარა სამეცნიერო-ორგანიზაციულ მუშაობას – მისი ინიციატივით 1953 წლიდან ტარდებოდა საქართველოს, აზერბაიჯანისა და სომხეთის მეცნიერებათა აკადემიების ქიმიის ინსტიტუტების გაერთიანებული სამეცნიერო სესიები, აქტიურ მონაწილეობას ღებულობდა საკავშირო მეცნიერებათა აკადემიის ადსორბენტების სამეცნიერო საბჭოს მუშაობაში და 1981 წლიდან მასში ხელმძღვანელობდა ცეოლითების კომისიას. 1975 წლიდან მისი ინიციატივით გამოდის ჟურნალი “საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია”, 1977 წელს გიორგი ციციშვილი არჩეული იყო ცეოლითების საერთაშორისო ასოციაციის (IZA) საბჭოს წევრად, 1992 წელს მან ჩამოაყალიბა ცეოლითების საქართველოს ასოციაცია, რომელიც მისი თაოსნობით 1998 წელს გახდა ეკროპის ცეოლითების ასოციაციათა გაერთიანების (FEZA) წევრი; 1992 წლიდან გიორგი ციციშვილი რედაქტორია ოთხწელების (ქართული, რუსული, ინგლისური, გერმანული) ქიმიური ლექსიკონისა, რომელიც დაიბეჭდა 2004 წელს.

გიორგი ციციშვილი აქტიურ მონაწილეობას ღებულობს სამეცნიერო ფორუმების ორგანიზებასა და მუშაობაში, მათ შორის აღსანიშვაია თბილისში, სოხუმსა და საქართველოს სხვა ქალაქებში ჩატარებული კონფერენციები და სიმპოზიუმები ცეოლითების კვლევისა და გამოყენების საკითხებზე, ასევე UPAC-ის კონგრესი (მოსკოვი, 1965), საერთაშორისო კონფერენციები მიძღვნილი ზედაპირული მოვლენების (ბრისტოლი, 1969), მოლეკულური საცრების (ვუსტერი, აშშ, 1970; ციურისი, 1973, და სხვ.), ადსორბციის საკითხების შესწავლისადმი (ფლორენცია, 1971), პირველი საერთაშორისო კონფერენცია ბუნებრივი ცეოლითების კვლევის შესახებ (ტუსონი, აშშ, 1976) და სხვა სიმპოზიუმები (ბერლინი, 1978; ბუდაპეშტი, 1985; ტოკიო, 1986).

გიორგი ციციშვილი ყოველთვის დიდ ყურადღებას უთმობდა პედაგოგიურ მოღვაწეობას. 1940 წლიდან თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე, რომლის პროფესორი გიორგი ციციშვილი გახდა 1949 წელს, მას წაკითხული აქვს ლექციების კურსი, 1996 წელს თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობაში გამოვიდა გიორგი ციციშვილის მონოგრაფია “კვანტური ქიმია”.

ულოცავთ სახელოვანი იუბილეს ბატონ გიორგის, ჭეშმარიტ ქართველ ინტელიგენტს, დიდ მეცნიერს, რომელმაც განსაკუთრებული ღვაწლი დახდო საქართველოში ქიმიური მეცნიერების წინსვლას და დღესაც შემოქმედებით ძიებაშია, ეწევა მნიშვნელოვან საქმიანობას ქართული მეცნიერების სასიკეთოდ, და ვუსურვებთ ჯანმრთელ, ხანგრძლივ, ბედნიერ სიცოცხლეს.

## LIFE AND WORK OF GIORGI TSITSISHVILI

Teimuraz Andronikashvili, Member of the Georgian National Academy of Sciences

Review of life of Member of the Georgian National Academy of Sciences Giorgi Tsitsishvili, describing his noble ancestors well-known if the Georgian history, and his parents, school years of young Giorgi and his first steps in science, investigations in theoretical chemistry, sorption and zeolite science, his activities in the Georgian Academy of Sciences, at the Petre Melikishvili Institute of Chemistry, as well as his co-operation and collaboration with leading chemical institutions and outstanding scientists from many countries.

## ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ АКАДЕМИКА Г.В.ЦИЦИШВИЛИ

Т.Г.Андроникашвили, академик Национальной Академии наук Грузии

Обзор жизненного пути и деятельности академика Георгия Владимировича Цицишвили – отмечены его предки, хорошо известные в истории Грузии, и родители, описаны молодые годы Георгия и его первые шаги в науке, рассказано о его работах в области теоретической химии, исследованиях сорбционных процессов, строения и свойств цеолитов, о его деятельности в Академии наук Грузии, Институте химии им. П.Г.Меликишвили, а также о его сотрудничестве с ведущими научными организациями и выдающимися учёными многих стран мира.

## ბიორგი ციციშვილის მოღვაწეობა საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნულ აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილების აკადემიკოს-მდივანი აკადემიკოსი გივი ცინცაძე

**საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილების  
აკადემიკოს-მდივანი აკადემიკოსი გივი ცინცაძე**

გიორგი ციციშვილმა 1937 წელს წარმატებით დაამთავრა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, 1940 წელს, 25 წლის ასაკში დაიცვა საკანდიდატო დისერტაცია, 1947 წელს – სადოქტორო დისერტაცია, ორივე ისეთ ცნობილ და ავტორიტეტულ სამეცნიერო ცნობრში, როგორიცაა ლკარპოვის სახელობის სამეცნიერო-კვლევით ფიზიკურ-ქიმიურ ინსტიტუტი მოსკოვში. ამავე 1947 წლიდან გიორგი ციციშვილი ხელმძღვანელობდა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიის ინსტიტუტს და გასული საუკუნის 40-იანი წლების ბოლოს გახდა საქართველოში წამყვანი სპეციალისტი ქიმიის დარგში, იგი საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ხელმძღვანელობის მნიშვნელოვან დავალებებს ასრულებდა.

1949 წელს გიორგი ციციშვილი მივლინებული იყო მოსკოვში, საბჭოთა კავშირის მეცნიერებათა აკადემიაში, სადაც შეხვდა ქიმიის განყოფილების აკადემიკოს-მდივანს აკადემიკოს მიხეილ დუბინინს და შეუთანხმდა მას თბილისში საკავშირო აკადემიის ქიმიური განყოფილების სესიის ჩატარების შესახებ. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდენტის აკადემიკოს ნიკოლოზ მუსხელიშვილის ხელშეწყობით ამავე წლის შემოდგომაზე ჩატარდა ეს გამსვლელი სესია, რომელშიც მონაწილეობდნენ წამყვანი მეცნიერები სხვადასხვა ქიმიური ცენტრებიდან და ქართველი ქიმიკოსები. ამ ღონისძიებამ მაღალი შეფასება დაინსახურა და ხელი შეუწყო ჩვენ ქვეყანაში ქიმიის განვითარებას, მას დიდი მნიშვნელობა პქნდა ქართველი ქიმიკოსებისათვის მაშინდელი აქტუალური საკითხების შესახებ ინფორმაციის მიღებისა და სამეცნიერო შემოქმედებითი კავშირების დამყარების და განმტკიცების თვალსაზრისით.



1950 წლის 28 დეკემბერს გიორგი ციციშვილი აირჩიეს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მათემატიკისა და ბუნებისმეტყველების მეცნიერებათა განყოფილების წევრ-კორესპონდენტად სპეციალობით “ფიზიკური ქიმია”. განყოფილების თავმჯდომარე იყო ცნობილი მათემატიკოსი, აკადემიკოსი ილა ვეგუა, შემდეგ – გამოჩენილი ქართველი გეოლიგი, აკადემიკოსი ალექსანდრე ჯანელიძე, რომელმაც დიდი დახმარება გამოუჩინა ახალგაზრდა მეცნიერს – გიორგი ციციშვილი მაშინ 35 წლისა იყო.

აღსანიშნავია, რომ ამ განყოფილების წევრი იყო საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდენტი, გამოჩენილი ქართველი მეცნიერი, პედაგოგი და საზოგადო მოღვაწე აკადემიკოსი ნიკოლოზ მუსხელიშვილი. მათემატიკისა და ბუნებისმეტყველების მეცნიერებათა განყოფილების ნამდვილი წევრები აგრეთვე იყვნენ მათემატიკოსი ვიქტორ კუპრაძე, მინერალოგი და გეოლოგი ალექსანდრე თვალჭრელიძე, გეოგრაფი ალექსანდრე ჯავახიშვილი, წევრ-კორესპონდენტები – ფიზიკოსები

ელეფთერ ანდრონიკაშვილი და ვაგან მამასახლისოვი, გეოლოგები ივანე კაჭარავა, ივანე კახიძე და გიორგი ძოწენიძე, ასტრონომი ევგენი ხარაძე. განყოფილების მუშაობაში აქტიურ მონაწილეობას ღებულობდნენ აკადემიკოსები – პალეონტოლოგი ლეო დავითაშვილი და ფარმაკოქიმიკოსი იოველ ქუთათელაძე, წევრ-კორესპონდენტები – სამშენებლო მექანიკის დარგში შალვა მიქელაძე და ბიოქიმიკოსი პეტრე ქომეთიანი.

გიორგი ციციშვილი აქტიურად შეუდგა სამეცნიერო-ორგანიზაციულ მუშაობას – მისი ინიციატივით და ძალისხმევით 1953 წლიდან ტარდებოდა საქართველოს, აზერბაიჯანისა და სომხეთის

მეცნიერებათა აკადემიების ქიმის ინსტიტუტების გაერთიანებული სამეცნიერო სესიები. 1958-59 წლებში იგი რამდენიმე ჯერ ეწვია ჩეხოსლოვაკიას და ამ ვიზიტების შედეგი იყო მრავალწლიანი ნაყოფიერი თანამშრომლობა ქართველ, ჩეხ და სლოვაკ ქიმიკოსებს და ტექნოლოგებს შორის. ჩეხოსლოვაკიის მხრიდან ამ სამუშაოებს კურირებდა ეროვნული აკადემიის ქიმის განყოფილების თავმჯდომატე, ქიმის ინსტიტუტის დირექტორი აკადემიკოსი რუდოლფ ბრდიჩა.

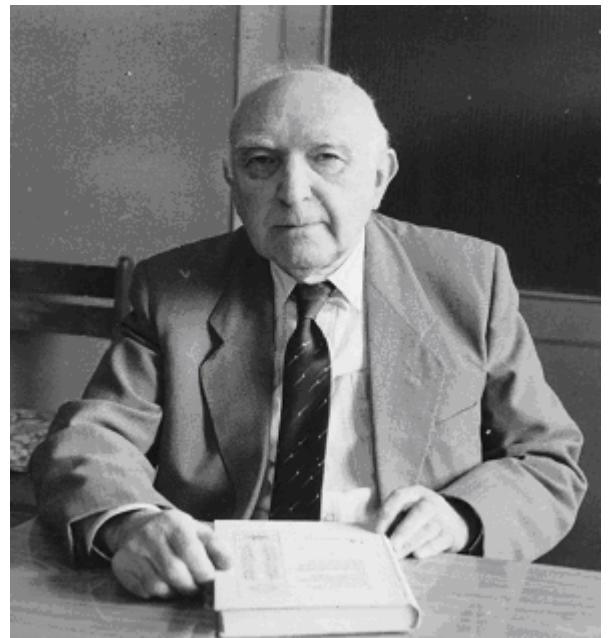
1959 წელს გიორგი ციციშვილი აირჩიეს მათემატიკისა და ბუნებისმეტყველების მეცნიერებათა განყოფილების თაგმულომარის მოადგილედ და ბიუროს წევრად, ხოლო 1960 წელს – საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ნამდვილ წევრად და მან აქტიური მონაწილეობა მიიღო აკადემიის განვითარების საქმეში.

1963 წლის ოქტომბერში ჩატარდა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საერთო კრება, რომელზეც მიღებული იყო აკადემიის ახალი წესდება და დამტკიცდა ახალი სტრუქტურა, ხოლო გიორგი ციციშვილი არჩეული იყო საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის წევრად და ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების აკადემიკოს-მდივანდ. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიაში ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების შექმნამ დიდი როლი შეასრულა ახალი სამეცნიერო მიმართულებების განვითარებასა და ქიმიური კვლევებისათვის საჭირო მატერიალურ-ტექნიკური ბაზის განმტკიცებაში.

ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილება აწარმოებდა როგორც ოთხი აკადემიას დაქვემდებარებული ინსტიტუტის – პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის, რაფიელ აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის, ფერდინანდ თავაძის სახელობის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნების ინსტიტუტისა და იოველ ქუთათელაძის სახელობის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტის სამეცნიერო მუშაობის ხელმძღვანელობას, ისე ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების დაგრძი საქართველოში მიმდნარე კვლევების კოორდინირებას. ეს სამუშაოები ეხებოდა საქართველოს სასარგებლო წიაღისეულის – ნავთობისა და გაზის, მანგანუმისა და ცელინოთების, სხვა ბუნებრივი, მათ შორის მცენარეული რესურსების რაციონალურ გამოყენებას, ასევე მეტალურგიული დარგის განვითარებას, სამკურნალწამლო პრეპარატების, სასოფლო-სამეურნეო საშუალებებისა და პოლიმერული მასალების წარმოებას და სხვ., რაც იყო ძალაშე მნიშვნელოვანი ჩვენი ქვენის ეკონომიკური განვითარებისათვის.

განყოფილება მჭიდროდ თანამშრომლობდა მაშინდელ ცენტრალურ დაწესებულებასთან, საბჭოთა კავშირის მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიის განყოფილებასთან, და ბატონი გიორგი ღებულობდა მონაწილეობას როგორც ამ განყოფილების, ისე საკავშირო აკადემიის პრეზიდიუმის სხდომებში. მაშინ მრავალი საკითხი წყდებოდა ცენტრში, და აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის აქტიური პოზიციის შედეგად ქართველ ქიმიკოსებს საშუალება ჰქონდა ეწარმოებინა გამოკვლევები მოსკოვის, ლენინგრადის, ნოვოსიბირსკის და რუსეთის სხვა მოწინავე სამეცნიერო ცენტრებში. განსაკუთრებით აღსანიშნავია თანამშრომლობა მოსკოვის უნივერსიტეტთან, აკადემიის ფიზიკური ქიმიის და სხვა ინსტიტუტებთან, ლენინგრადის ტექნოლოგიურ ინსტიტუტთან, ციმბირის განყოფილების კატალიზის ინსტიტუტთან, სადაც ბევრი ახალგაზრდა ქართველი მეცნიერი სწავლობდა ასპირანტურაში ან გადიოდა სტაჟირებას.

განყოფილებამ დაამყარა და განამტკიცა შემოქმედებითი კავშირები ქიმიური პროფილის სამეცნიერო-კვლევით დაწესებულებებთან როგორც კავკასიის მეზობელ რესპუბლიკებში, ისე უკრაინასა და ბელორუსიაში, ბალტიისპირეტსა და ცენტრალურ აზიაში. ნაყოფიერი თანამშრომლობა აკავშირებდა განყოფილებას ჩეხოსლოვაკიის, გერმანიის დემოკრატიული რესპუბლიკის, რუმინეთის, პოლონეთის, ბულგარეთისა და უნგრეთის მეცნიერებათა ეროვნულ აკადემიებთან, კუბისა და ვიეტნამის სამეცნიერო-



კვლევით ცენტრებთან, რაზეც მეტყველებს საქართველოში ჩატარებული მრავალი ერთობლივი სამეცნიერო კონფერენცია და სიმპოზიუმი. გასათვალისწინებელია, რომ იმ დროს საერთაშორისო კონტაქტები იყო საქმაოდ შეზღუდული, თუმცა ბატონი გიორგი ყოველთვის იყენებდა ყველა სამუალებას და პარად ურთიერთობას მსოფლიოს წამყვან ქიმიკოსებთან, რათა ქართველი მკლევარებისათვის ცნობილი ყოფილიყო ამერიკის შეერთებულ შტატებში, იაპონიასა და ევროპის ქვეყნებში მიღწეული შედეგები.

თითქმის სამი ათეული წლის განმავლობაში გიორგი ციციშვილი სათავეში ედგა საქართველოში ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განვითარებას. 1989 წლიდან ბატონი გიორგი არის საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის, ამჟამად – აკადემიური საბჭოს მრჩეველი და პეტრე მელიქშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის საპატიო დირექტორი.

ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების წევრები იყვნენ გამოჩენილი ქართველი მეცნიერები, სხვადასხვა დარგების წარჩინებული წარმომადგენლები: ელექტროქიმიის – რაფიელ ავლაძე, ლევან ჯაფარიძე და ჯონდო ჯაფარიძე, ნავთობქიმიის – ქრისტოფორე არეშიძე, ბიოქიმიის – ვლადიმერ ასათანი, მეტალურგიის – ფერდინანდ თავაძე, გურამ გველესიანი, ლეონიდე ოკლეი, გური ცაგარეიშვილი და ილია ბარათაშვილი, ქიმიური ტექნოლოგიის – ნიკოლოზ ლანდია, კალისტრატე ქუთათელაძე და ოთარ მჭედლიშვილი, ორგანული ქიმიის – ლეონიდე მელიქაძე, ილია გვერდწითელი და ლოტარ ხანანაშვილი, არაორგანული ქიმიის – არსენ შველაშვილი, ფიზიკური ქიმიის – დიმიტრი ერისთავი და გივი ჩივაძე, ქიმიური ფიზიკის – რევაზ დოლონაძე. ცნობილი ბიოქიმიკოსი სერგი ლურმიშვილი იყო ბიოლოგიის განყოფილების წევრი, მაგრამ მონაწილეობას იღებდა ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების მუშაობაში.

გიორგი ციციშვილი ხელმძღვანელობდა ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილებას, როცა მისი წევრები გახდნენ დღესაც აქტიურად მომუშავე ქართველი მეცნიერები – ეთერ ქემერტელიძე, თემურაზ ანდრონიკაშვილი, ირაკლი უორდანია, კონტა ჯაფარიძე და ამ მოკლე ნარკვევის ავტორი, რომელიც გულწრფელად ულოცავს ბატონ გიორგის სახელოვან იუბილეს და უსურვებს მას ჯანმრთელობას და დიდხანს სიცოცხლეს.

## ACTIVITY OF GIORGI TSITSISHVILI IN GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

Givi Tsintsadze, Academician-Secretary of the Department of Chemistry and Chemical Technologies  
of the Georgian National Academy of Sciences

Activity of Giorgi Tsitsishvili in Georgian Academy of Sciences Review is reviewed from the early 1950-es till today, especially for the long period of his leadership at the Department of Chemistry and Chemical Technologies, on the position of its Academicin-Secretary.

## ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ Г.В.ЦИЦИШВИЛИ В АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

Г.В.Цинцадзе, академик-секретарь Отделения химии и химических технологий  
Национальной Академии наук Грузии

Деятельность Георгия Владимировича Цицишвили в Академии наук Грузии рассмотрена с начала 1950-х годов до наших дней. Особое внимание удалено длительному периоду его работы на посту академика-секретаря Отделения химии и химических технологий.

## გიორგი ციციშვილი და ქიმიის ინსტიტუტი

**პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის  
სამეცნიერო საბჭოს თავჯდომარე, პროფესორი ავთანდილ დოლიძე**

ქიმიის დარგში შესოფლობში აღიარებული მეცნიერი გიორგი ციციშვილი მრავალი წლის განმავლობაში საქართველოს მთავარი ქიმიკოსია. ფართო სამეცნიერო და საზოგადოებრივი საქმიანობა, გამორჩეული ნიჭი და კეთილმოსურნეობა შესაძლებლობას აძლევდა მას ათეული წლების განმავლობაში წარუემართა საქართველოში ქიმიური მეცნიერების განვითარება. უშუალო კონტაქტები უცხოეთის წამყვან სამეცნიერო ცენტრებთან და გამოჩენილ მეცნიერებთან ხელს უწყობდა მისი საქმიანობის წარმატებას. მისი ხელმძღვანელობით, ჯერ კიდევ 1929 წელს დაარსებული ქიმიის ინსტიტუტი ყოველთვის იყო მოწინავე სამეცნიერო ორგანიზაციების რიგებში, ეპავა აქტიური პოზიცია ქვეყანაში წამოჭრილი პრობლემების მიმართ. თეორიულ მეცნიერულ მოღვაწეობასთან ერთად მას აუცილებლად მიაჩნდა მიღებული შედეგების გამოყენება ქვეყნის სასიკეთოდ. მის სახელს უკავშირდება მთელი რიგი წარმატებები საქართველოს მინერალური ნედლეულის კვლევა-დახსიათებაში, ქიმიურ-ტექნოლოგიური გადამუშავების გზების დახვეწასა და განხორციელებაში.

განსაკუთრებით დიდია აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის ღვაწლი ქიმიის ინსტიტუტის განვითარებაში და შემდგომ გაფართოვებაში. მან ჩაიბარა ეს ინსტიტუტი 1947 წელს სრულიად ახალგაზრდამ, რუსეთში სადოქტორო დისერტაციაზე მუშაობის პერიოდში აკადემიკოს ნიკო მუსხელიშვილის პირადი რეკომენდაციით. ეს იყო დიდი სამამულო ომის შემდგომი წლები, გადატვირთული პოლიტიკური, სოციალური და ეკონომიკური სიძნელეებით, ასევე რთული იყო მდგომარეობა ინსტუტის კოლექტივშიც. გიორგი ციციშვილის მაღალმა პიროვნულმა ავტორიტეტმა ხელი შეუწყო კოლექტივში ჯანსაღი ატმოსფეროს შექმნას და სამუშაოთა პოზიტიურ განვითარებას. ქიმიის მეცნიერების განვითარების შესაძლებლობების შემდგომი მხარდაჭერისათვის გიორგი ციციშვილის ინიციატივით ინსტიტუტს დაერქვა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პირველი რექტორის პეტრე მელიქიშვილის სახელი და შემდგომში ამ ინსტიტუტის საფუძველზე ხელი შეუწყო რამოდენიმე ახალი ინსტიტუტის შექმნას, მათ შორისაა არაორგანული და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი (1956წ.).





რამოდენიმე ათეული წლის განმავლობაში ინსტიტუტის დირექტორის, აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის მხარდამხარ მომიწია მუშაობა ჯერ სწავლულ მდივანად, შედგომ კი დირექტორის მოადგილედ სამეცნიერო დარგში. ამან შესაძლებლობა მომცა ამაგდარი ზელმძღვანელის დახმარებით უშუალოდ მიმელო მონაწილეობა ინსტიტუტის განვითარებაში.

აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის თაოსნობით ინსტიტუტი ძველი შენობიდან ახალ შენობაში გადმოვიდა. მახსოვს ის დიდი ძალისმევა, რაც დაიხარჯა მშენებლობის დაწყებასა და დამთავრებაზე. უნდა აღნიშნოს, რომ ინსტიტუტის ინტერესების დასაცავად იგი არ ერიდებოდა ზემდგომ ზელმძღვანელობასაც.

განსაკუთრებით გულისხმიურად ეკიდება იგი ახალგაზრდა კადრების შერჩევასა და აღზრდას, მათ მეცნიერულ წინსვლას. მის ირგვლივ ჩამოყალიბდა თანამაზრეთა ჯგუფი, რომელმაც დიდ წარმატებას მიაღწია ცეოლითების ქიმიისა და ტერმოლოგიის დარგში. ეს მსოფლიოში აღიარებული სამეცნიერო სკოლაა, რომელიც გვპირდება ახალ გამარჯვებებს. ცალკე აღსანიშნავია, მისი ტაქტი და მოზომილი ურთიერთობა თანამშრომლებთან, რაც შესაძლებლობას

აძლევს მუდმივად შეაფასოს მათი სამეცნიერო დონე და პრაქტიკულად არ ცდება თანამშრომელთა შეფასებაში.

ბატონი გიორგი ყოველთვის ღიაა რჩევებისა და რეკომენდაციებისათვის, იგი დიდი ინტერესით ეცნობა ახალ მეცნიერულ ინფორმაციას, მისი თითოეული რჩევა გამსჭვალულია კეთილმოსურნებით და ზრუნვით. 95 წლის აკადემიკოსი გიორგი ციციშვილი დღესაც სამაგალითოა, როგორც მეცნიერი და პიროვნება.

### **GIORGI TSITSISHVILI AND INSITUTE OF CHEMISTRY**

Professor Avtandil Dolidze, Head of the Scientific Council of the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Short story about leadership activity of Member of the Georgian National Academy of Sciences Giorgi Tsitsishvili, well known and honoured scientist, wonderful person, in the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry.

### **АКАДЕМИК Г.В.ЦИЦИШВИЛИ И ИНСТИТУТ ХИМИИ**

Профессор А.В.Долидзе, председатель Учёного совета  
Института физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

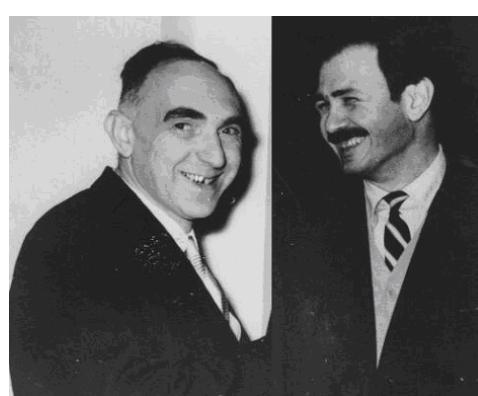
Краткий рассказ о руководящей работе академика Национальной Академии наук Грузии Георгия Владимиевича Цицишвили, известного учёного, заслуженного деятеля науки и выдающейся личности, в Институте физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили.

## აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის შორმები ცეოლითების დარგში

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის დირექტორი,  
საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის წევრ-კორესპონდენტი ვლადიმერ ციციშვილი

სორბციული პროცესების კვლევების დარგში გიორგი ციციშვილმა დაიწყო მუშაობა 1950-იან წლებში, აკადემიკოს ალექსანდრე თვალჭრელიძის მიერ აღმოჩენილი მონტმორილონიტური თიხების კვლევის მიმართულებით. ცნობარში “შეოფლიოს გამოჩნილი ქიმიკოსები” აღნიშნულია, რომ ამ თიხების კვლევის საფუძველზე მან “მიღო მონაცემები მექური აქტივაციის პროცესის, ფორმანობის ბუნების, სორბციული პისტერზისის, ორთქლთა სორბციის კინეტიკისა და ულტრაფორმინობის შესახებ”. ეს კვლევები გაშექებულია ბ-ნი გიორგის მონოგრაფიაში “სორბციული პროცესები”. საკეთი ბუნებრივია, რომ გიორგი ციციშვილის კვლევების შემდეგი ობიექტი გახდა ცეოლითები – ალუმინილიკატები მიკროფორმოვანი კრისტალური სტრუქტურით. გასული საუკუნის 50-60-იან წლებში ჯერ არ სარგებლობდნენ ტერმინებით “ნანოტექნოლოგია”, “ნანომასალები”, თუმცა ცეოლითები – ნამდვილი ნანომასალებია და მათი მიღება სწორედ ნანოტექნოლოგიას მიეკუთვნება.

ცნობარში მითითებულია, რომ 1962-70 წწ. გიორგი ციციშვილმა “შეიმუშავა მოლეკულური საცრების ახალი კათონნმიმოცვლითი ფორმების მიღების მეთოდი, მოამზადა და შეისწავლა სხვადასხვა მეტალების შემცველი ცეოლითები, დაადგინა ცეოლითების თვისებებზე მათი ტიპის, კათონების ბუნებისა და ჩანაცვლების ხარისხის გავლენა”. ცნობარში ამ სამუშაოების დაწყება დათარიღდებულია 1962 წლით, თუმცა საპავშირო აკადემიის პირველ თათბირზე, რომელიც გაიმართა 1961 წელს ქალაქ ლენინგრადში და ეძღვნებოდა ცეოლითების კვლევას, პეტრე მელიქიშვილის ქიმიის ინსტიტუტის დელეგაცია გამოვიდა ოთხი მოხსენებით – 1). მაგანუმის, კობალტის, ნიკელისა და ვერცხლის მიმოცვლითი ფორმების ცეოლითების სინთეზი და მათი სორბციული თვისებები, მოხსენებელი – გიორგი ციციშვილი; 2) A-ტიპის მოლეკულურ საცრებზე ადსორბციის სტატიკისა და კინეტიკის კვლევა, მომხსენებელი – თეიმურაზ ანდრონიკაშვილი; მის მიერ ასევე გაკეთებული იყო მოხსენება “გაზადსორბციული ქრომატოგრაფია მოლეკულურ საცრებზე”, გივი ბაგრატიშვილის მიერ – მოხსენება “ცეოლითებზე ადსორბირებული წყლის და მძიმე წყლის ინფრაწითელი სპექტრები”.



1965 წელს გიორგი ციციშვილის, თეიმურაზ ანდრონიკაშვილის და გივი ბაგრატიშვილის ნამრომთა ციკლი, რომელიც მიეძღვნა სინთეზური ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების

შესწავლას, აღინიშნა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის სახელობის პრემიით. 1972 წელს თეიმურაზ ანდონიკაშვილმა ბატონი გიორგის ხელმძღვანელობით დაიცა სადოქტორო დისერტაცია “ტუტე და ტუტემიწათა მეტალების კათიონების შემცველი X ტიპის თვისებების გამოკვლევა აირადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით”, შემდეგ დაარსდა ქრომატოგრაფიის ლაბორატორია, რომელმაც დიდი წელილი შეიტანა “ცეოლითურ მეცნიერებაში”.

გიორგი ციციშვილის მრავალრიცხოვალი პუბლიკაციებიდან აღსანიშნავია 1972 წლის მიმოწილვითი სტატია ფიზიკური ქიმიის უურნალში “ფორმოვანი ალუმინისლიკატების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები”, სადაც განხილულია იმ დროისთვის ჩატარებული კვლევების შედეგები და ცეოლითების პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობები.

სამი წლის შემდეგ, ამავე უურნალში გამოქვეყნებული იყო აკადემიკოს დუბინინის წერილი, სადაც ბატონი მიხეილი წერდა – “გირგი ვლადიმერის ძე ციციშვილმა შექმნა ქართული ადსორბციული სკოლა”, და საჭიროა ორიოდე სიტყვა ითქვას ამ სკოლის წარმომადგენლებზე.



ცეოლითების თვისებების კვლევა პირველ რიგში ითვალისწინებდა მათზე მიმდინარე სორბციული პროცესების შესწავლას. ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიაში შექმნილი იყო უნიკალური ადსორბციული დანადგარი, მაგბენის სასწორი. ამ მიმართულებით მუშაობდნენ ქეთევან ავალიანი, დონარა ბარნაბაშვილი, ქეთევან ბეგუშვილი, ლამარა შუაქრიშვილი, ციალა ოქროპირიძე, ნანული გოგოძე, მერი ალოლაშვილი, ზაირა ქორიშე, ელზა კობალაძე, ეთერ ჩხაიძე, ნიკიტა მუჩაიძე.

ცეოლითების ადსორბციულ თვისებებს ასევე იკვლევდნენ თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში – ბატონი გიორგის მოწაფე შოთა სიდამონიძე და მისი თანამშომლები, ქალბატონი ელნე გრიგოლია სწავლობდა წყლის ადსორბციის კინეტიკას.

ცეოლითების სინთეზის დარგში დიდი წარმატებით მუშაობდა ქალბატონი ადა კრუპენიკოვა, მისი საკანდიდატო დისერტაციის თემა იყო “ცეოლითების მოდება ბუნებრივი ალუმინისილიკატებიდან” (1968), სადოქტორო დისერტაციის – “ცეოლითების სინთეზი და მოდიფიცირება მიზნობრივი დანიშნულების ადსორბენტების, კატალიზატორების და შემავსებლების შესაქმნელად” (1984). ქალბატონ ადასთან ერთად მუშაობდნენ ცისნა გეჯაძე და სერგო ჩხეიძე, ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატები: მარიცა მამულაშვილი, მან შესწავლა მამინერალიზირებელი კომპონენტის გავლენა ალუმინისილიკატური სისტემების ცეოლითიზაციაზე (1980), არჩილ

მალლაფერიძე, რომელმაც შეიმუშავა მაღალისილიციუმიანი ცეოლითების მიღების ზერხები, ნანული დოლაბერიძის მიერ შემუშავებული იქნა სელექტიური იონმიმომცვლელის, ფილიპსიტის სინთეზის მეთოდი (1985), მაა ალელიშვილის მიერ – კლინოპტილოლიტების ეტალონური ნიმუშების მიღება და ცეოლითური ფაზების დაგნოსტიკა (1988), ივანე წიკლაური მიერ – ცეოლითური იონმიმომცვლელი სორბენტების მიღება და შესწავლა სამრეწველო ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად (1994).

ძალუ მნიშვნელოვანი იყო ცეოლითების იონმიმოცვლითი თვისებების კვლევა და სხვადასხვა კათიონური ფორმის მიღება. ამ მიმართულებით მუშაობდა ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი მერი ალელაშვილი, მას გამოყენებული პქონდა მყარ ფაზათა ურთიერთქმედების მეთოდი (1979). გურამ მაისურაძის მიერ შემუშავებული იყო ელექტროქიმიური მეთოდი, ბატონი გიორგის ხელმძღვანელობით მან დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია “სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითების მოდიფიცირება და მათი თვისებების შესწავლა”; ნინელი გიგოლაშვილის მიერ შესწავლილი იყო კათიონმოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის მოლეკულურ-საცრული, იონმიმოცვლითი და კატალიზური თვისებები (1986).

მანანა ბურვანაძემ შესწავლა კათიონური მოდიფიცირების გავლენა ცეოლითების თვისებებზე (1981). ეს სამუშაოები მიმდინარეობდა მოსკოვის უნივერსიტეტთან ერთად, ბატონი გიორგის და პროფესორ ზოია გრიაზნოვას ხელმძღვანელობით. ეს თანამშრომლობა დაიწყო 1970-იანი წლების დასაწყისში, ცეოლითების კატალიზური თვისებების შესწავლასთან დაკავშირებით. ამ მიმართულებით მუშაობდნენ ზეინბა წინწალაძე – მას შესწავლილი აქვს წყალბადური და დეკაտიონირებული ცეოლითების კატალიზური თვისებები (1973) და ცურური რამიშვილი – A, X და Y ტიპის Co, Sc და Zr ფორმების კატალიზური თვისებები (1974). მოსკოვის უნივერსიტეტში ასევე მუშაობდა ლალი ახალგედაშვილი თსუ-დან.



ადსორბციული, ქრომატოგრაფიული და სპექტრული თვისებების თავისებების ანალიზი



რასაკვირველია, ცეოლითების კატალიზური თვისებებით დაინტერესებული იყო ინსტიტუტის ორგანული კატალიზის ლაბორატორია, აკადემიკოსი ქრისტოფორე არეშიძე და წევრ-კორესპონდენტი გივი ჩივაძე, შედეგები გაშუქებულია ბატონი გივის მონოგრაფიაში «Природные цеолиты Грузии в качестве катализаторов и носителей в органических реакциях», აგრეთვე ბატონ გიორგის, ბატონი თემურაზის და ბატონი გივის წიგნში «Природные цеолиты и проблемы окружающей среды».

ზემოთ ხსნებულ ცნობარში აღნიშნულია, რომ ბატონმა გიორგიმ “დაადგინა (1976-80) სინთეზური მაღალისილიციუმიანი ცეოლითების ადსორბციული, ქრომატოგრაფიული და სპექტრული თვისებების თავისებებანი”.

როგორც ავღნიშნეთ, მაღალსილიციუმიანი ცეოლითების მიღების ხერხები შემუშავებული იყო არჩილ მაღლაფერიძის მიერ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში ბატონი გიორგის და პროფესორ შოთა სიღამონიძის ხელმძღვანელობით, დიმიტრი შავლაძემ შეისწავლა მაღალსილიციუმიანი ცეოლითების ადსორბციული თვისებები (1978), ლერი დევდარაიანა – ადსორბციის სითბოები მიკროკალორიმეტრული მეთოდის გამოყენებით (1980), გურამ ფორჩიძემ – უანგბადის ჰეტეროგენური და იზოტოპური მიმოცვლა (1987), ირაკლი იაშვილმა ჩაატარა ამ ცეოლითების გამოკვლევა იწ-სპექტროსკოპის მეთოდით (1982), მზაა გვილაგამ – იმავე მეთოდით, ოდონდ სხვადასხვა ბუნების მოლეკულური ზონდების გამოყენებით (1983).



ცეოლითების კვლევისათვის ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის მეთოდი გამოყენებული იყო ვახტანგ გვახარიას მიერ, ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი – ლამარა ჯაშიაშვილის მიერ, ვლადიმერ ციციშვილი სწავლობდა ცეოლითებზე ადსორბირებული წყლის ბირთვულ მაგნიტურ რელაქსაციას და დიფუზიას.

მაგნიტურ მეთოდებს იყენებდა მიხეილ ურუშაძე, მან აგრეთვე მიიღო მონაწილეობა ადსორბციული იზოთერმების თეორიულ გათვლებში. დავით ხუროშვილმა და მაია ედიშერაშვილმა ჩაატარეს ცეოლითების აქტიური ცენტრების კვანტურ-ქიმიური გამოკვლევები.

ცეოლითების პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით უნდა აღინიშნოს უანგბადის სამჭროებში პარამეტრის გასუფთავება, აზოტ-წყალბადის კონტროლირებადი სისტემების გასუფთავება, ამ სამუშაობში აქტიურ მონაწილეობას ღებულობდა სპარტაკ უროტაძე.

1970-იან წლებში ასევე დაწყო სამუშაოები აირებისა და ორგანული სითხეების გაშრობის მიმართულებით, რომლებში მონაწილეობდნენ რუსი, აზერბაიჯანელი, სომები, ბულგარელი მეცნიერებები. საქართველოში ცეოლითების წარმოების ორგანიზებასთან დაკავშირებული იყო ზარა ქორიძის მიერ ჩატარებული სამუშაოები საქართველოს ადგილმდებარეობის კლინოპტილოლიტშემცველი ტუფების კომპლექსური შესწავლის მიზნით (საკანდიდატო დისერტაცია 1980).

ბატონი გიორგი აქტიურად თანამშრომლობდა საბჭოთა კავშირის წამყვან სამეცნიერო ორგანიზაციებთან. 1960-იანი წლების დასაწყისიდან ბატონი გიორგი მონაწილეობდა საბჭოთა კავშირის მეცნიერებათა აკადემიის ქამიის განყოფილებასთან დაარსებულ – “ადსორბნტების სინთეზი, კვლევა და გამოყენება” სამეცნიერო საბჭოს მუშაობაში, 1981 წლიდან კი ბატონი გიორგი ხელმძღვანელობდა საბჭოსთან არსებულ “ცეოლითების კომისიას”. საბჭოს ხელმძღვანელობდა აკადემიკოსი მიხეილ დუბინინი, დაახლოებით 30 წლის განმავლობაში ჩატარებული იყო 40-ზე მეტი სესია, თათბირი, კონფერენცია და სემინარი ისეთი გამოჩენილი ქიმიკოსების მონაწილეობით, როგორებიცაა კონსტანტინე ნიკოლაევი, ნიკოლაი პოლიაკოვი, ტიმონ პლაჩინოვი, და მრავალი სხვა.

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში იწ-სპექტროსკოპის დარგში მუშაობდნენ გივი ბაგრატიშვილი, მაგული ქანთარია, გურამ მაისურაძე, გიორგი წინწალაძე და მერაბ ჩარკვიანი.

ცეოლითების თერმოგრავიმეტრული ანალიზის დარგში მუშაობდნენ ელენე კვანტალიანი და დალი ჭიათაშვილი, რენტგენულ დიფრაქტომეტრიაში – ცისანა გეჯაძე, სერგო ჩხეიძე, ზაქარია (შუქრი) მიქელაშვილი და გელა სტურუა.



ბატონიშვილი გიორგი დიდი წელილი შეიტანა აღსორბციული მოვლენების კვლევების იმ საერთაშორისო კომპლექსური პროგრამის შექმნასა და განხორციელებაში, რომლის ფარგლებში მრავალი წლის განმავლობაში მუშაობდნენ საბჭოთა კავშირის, ჩეხოსლოვაკიის, გერმანიის დემოკრატიული რესპუბლიკის, რუმინეთის, პოლონეთის, ბულგარეთისა და უნგრეთის მეცნიერებათა ეროვნულ აკადემიების, კუბისა და ვიეტნამის სამეცნიერო-კვლევითი ცენტრების მეცნიერები.

ცნობარში “გამოჩენილი ქიმიკოსები” ხაზგასმულია, რომ ბატონი გიორგი არის “წარმოებასა და სოფლის მეურნეობაში ბუნებრივი დანალექი ცეოლითების გამოყენებასთან დაკავშირებული გამოკვლევებისა და ჩატარებული სამუშაოების ინიციატორი და მონაწილე (1970-დან)”.

პირველ რიგში აღსანიშნავია მისი თანამშრომლობა გამოჩენილ ქართველ გეოლოგებთან, ალექსანდრე თვალჭრელიძესთან, გიორგი გავხარისხობ და ნილოლოზ სხირტლაძესთან. რაც ეხება სოფლის მეურნეობაში ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენებას, ბატონი გიორგის ხელმძღვანელობით ჩატარდა მრავალი კონფერენცია, თათბირ-სემინარი, გამოცემულია რამდენიმე კრებული, შედგენილია პრაქტიკული რეკომენდაციები. მოკლე მიმოხილვით წერილში შეუძლებელია ასეთი თვალუწვდენებული თემის გაშუქება და ამ სამუშაოებში მონაწილეთა სახელების ხსენება, რაზეც ავტორი ნიადაგმცოდნეობის, მემცნარეობის, მეცნიერებების და სხვა დარგების სპეციალისტების წინაშე დიდ ბოლიშს იხდის.

ბოლო დროს ბატონი გიორგი უფრო დიდ ყურადღებას აქცევს ცეოლითური მეცნიერების თეორიულ საკითხებს. მის ბოლო სტატიებში განხილულია ცეოლითური სტრუქტურების ფორმანობისა და მათ ტოპოლოგიურ პარამეტრებს შორის კავშირი.



### WORKS OF GIORGI TSITSISHVILI IN ZEOLITE SCIENCE

Vladimer Tsitsishvili, Corresponding Member of the Georgian National Academy of Sciences,  
Director of the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Review of works and activities of Giorgi Tsitsishvili in sorption and zeolite science started in early 1950's by study of montmorillonite clays, investigation of molecular sieves from 1960's, that resulted in creation of the "Georgian sorption school", working even to-day and including labs and teams of sorption, zeolite synthesis and modification, study of the ion exchange properties and preparation of new forms, catalysts and chromatographic materials included, using different modern methods of investigation, as well as developers for application of new materials in industry and agriculture. Collaboration of Giorgi Tsitsishvili with outstanding scientists of Georgia and many other countries is marked.

### ТРУДЫ АКАДЕМИКА Г.В.ЦИЦИШВИЛИ В ОБЛАСТИ ЦЕОЛИТОВ

В.Г.Цицишвили, член-корреспондент Национальной Академии наук Грузии,  
директор Института физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

Обзор трудов академика Г.В.Цицишвили в области изучения адсорбции и цеолитов, начатых в 1950-х годах с изучения монтмориллонитовых глин, затем исследования и молекулярных сит, с начала 1960-х, результатом чего явилось создание действующей поныне «грузинской адсорбционной школы» в составе лабораторий и групп по изучению адсорбции, синтеза и модификации цеолитов, исследования ионного обмена и получения новых форм, в том числе катализаторов и материалов для хроматографии, с использованием современных методов исследования, а также внедрения новых материалов в промышленности и сельском хозяйстве. Отмечено сотрудничество Г.В.Цицишвили с выдающимися учёными Грузии и других стран..

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ

С.Л.Уротадзе, Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова, И.А.Каралашвили, Н.А.Кларджеишвили

Метод ионной хроматографии широко используется в аналитической практике. Известно, что разделение неорганических и органических ионов является важной и достаточно сложной аналитической проблемой. Наиболее общим и универсальным методом решения этой задачи является ионообменная хроматография. Для применения ионообменной хроматографии в аналитических целях разделение должно быть «высокоэффективным». Такое разделение достигается при использовании колонок сравнительно небольшого диаметра, заполненных однородными мелкими частицами наполнителя, введении проб малого объема, постоянном потоке элюента.

С помощью ионной хроматографии возможно успешно определить концентрации ионов некоторых металлов в пищевых продуктах и напитках. Известно, что ионы металлов влияют на вкусовые качества и структуру некоторых продуктов питания, при производстве которых часто необходимо регулировать содержание определенных неорганических ионов.

Целью нашего исследования было определение концентрации ионов некоторых металлов в пищевых продуктах. Для анализа были подобраны продукты питания: красное и белое вино, лимонный сок, цельное и разбавленное 2%-ное молоко. Эксперимент был выполнен на ионном хроматографе «Цвет3006» в двухколоночном варианте; Разделяющая колонка была заполнена катионитом «Диакат-1» содержащий на своей поверхности функциональные группы сульфоновой кислоты ( $\text{SO}_3\text{H}^+$ ) с удельной емкостью 0,01-0,02 мг.экв/г. Подовляющая колонка была заполнена сополимером стирола с дивинилбензлом (удельная емкость 3-5 мг.экв/г с четвертичной аммониевой группой в  $\text{OH}^-$ -форме. Эксперимент проводился при комнатной температуре. В качестве элюента применяли разбавленную азотную кислоту -  $1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , скоростью потока элюента 1 мл/мин. Для катионохроматографического анализа исследуемые образцы разбавлялись дистилированной водой и отфильтровывались для удаления твердых частиц (превышающие 0,2 мкм).

Для продления времени работы разделяющей колонки, перед колонкой устанавливалась 5 смовая предколонка, заполненная той же смолой, что и разделяющая колонка. Предколонка предотвращает засорение разделяющей колонки частицами образца или «отравление» её в результате необратимой сорбции ионов некоторых металлов, либо органических продуктов. В таблице 1 приведены результаты хроматографического анализа исследуемых пищевых продуктов.

Таблица 1. Концентрации ионов некоторых металлов в органических продуктах

Образцы	Концентрация, $\text{млн}^{-1}$				
	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
Красное вино	49,0	5,5	420,0	120,0	75,0
Белое вино	21,0	5,0	320,0	52,0	59,0
Лимонный сок	6,6	30,0	500,0	6,8	92,0
Молоко 2%	290,0	14,0	620,0	95,0	1090
Молоко цельное	390,0	11,0	730,0	92,0	1010

На рис.1 показана хроматограмма стандартного раствора  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  и разбавленного образца белого вина.

Разделение тех же ионов в разбавленном образце 2% молока представлено на рис. 2 .

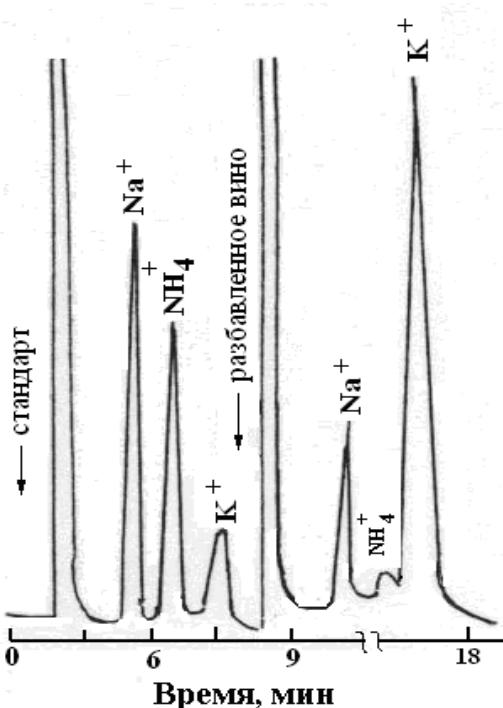


Рис. 1. Разделение  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{K}^+$  в стандартном растворе и в разбавленном белом вине

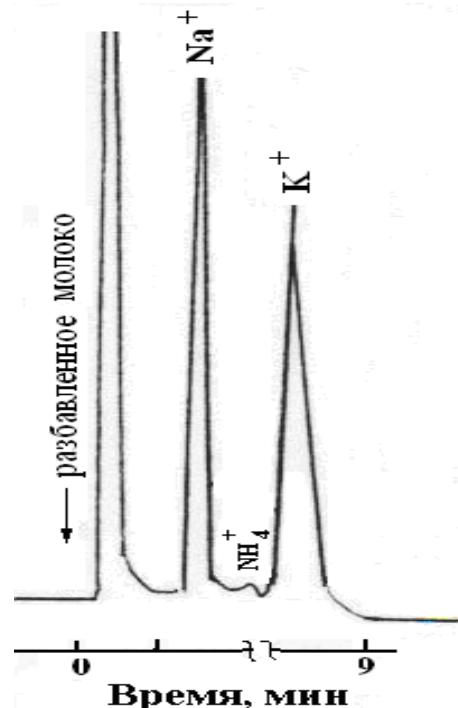


Рис. 2. Разделение  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{K}^+$  в разбавленном 2%-ном молоке

Поскольку в молоке содержатся катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^2$ , которые сложно элюируются разбавленной азотной кислотой, колонки для очистки периодически промывались 100 мкл 2М азотной кислотой.

Таким образом, методом ионной хроматографии можно определить малые концентрации катионов различных металлов в пищевых продуктах, а также достичь эффективное разделение этих компонентов.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. Москва, "Наука" 1993, с. 222
- Белоусова М.Я, Авгурль Т.В., Сафонова Н.С. и др. Основные свойства нормируемых в водах органических соединений. Москва: Наука, 1987

ორგანულ პროდუქტები ზოგიერთი კატეგორიის პონაფერაციის ბანსაზღვრა  
სპარტაკ უროტაძე, თამარ კვერნაძე, ნანა ოსიპოვა, ირმა ყარალაშვილი, ნაზიბროლა კლარჯეიშვილი

#### რეზიუმე

იონური ქრომატოგრაფიის მეთოდით, ღვინოსა და რძეში განსაზღვრულია  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  და  $\text{Ca}^{2+}$  კათიონების კონცენტრაციები. მიღწეულია აღნიშნული კომპონენტების ეფექტური დაყოფა.

#### DETERMINATION OF CONCENTRATION OF SOME CATIONS IN ORGANIC PRODUCTS

Spartak Urotadze, Tamar Kvernadze, Nana Osipova, Irma Karalashvili, Nazibrola Klarjeishvili

#### SUMMARY

Concentrations of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  cations in wine and milk have been determined by ion chromatography. An effective separation of the above cations has been achieved.

## საირტიანი სასმელების ქრომატოგრაფიული ანალიზის ოპტიმიზაცია

თემურაზ ანდრონიკაშვილი, თემურაზ კორძახია, ლუბა ეპრიკაშვილი, ნინო ფირცხალავა,  
მარინე ზაუტაშვილი, მაია ძაგანია

აირადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით ჩატარებულია სპირტიან სასმელებში შემავალი მავნე მინარევების რაოდენობრითი ანალიზი სხვადასხვა სორბენტებზე და ეფექტურ კომბინირებულ სვეტზე. დადგენილია სპირტიანი სასმელების ხარისხის განსაზღვრის ოპტიმალური პირობები კომბინირებულ სვეტზე.

ალკოჰოლურ პროდუქტთა ხარისხობრივი მაჩვენებლების გაუმჯობესება, სათანადო ტექნოლოგიური პროცესების დახვეწა-დაზუსტებების საფუძველზე კვლავ რჩება ერთ-ერთ ძირითად აქტუალურ საკითხად. ამიტომ სპირტიან სასმელებში არსებული მავნე მინარევების ქრომატოგრაფიული ანალიზის თავისებურებები, დღესაც აქტუალურია. კვლევის ქრომატოგრაფიული მეთოდების პრაქტიკული გამოყენება აკმაყოფილებს უნიკალურ შესაძლებლობას, დააკავშიროს სასმელის ხარისხი მის ქიმიურ შემადგრენლობასთან, რაც გარკვეულწილად განაპირობებს მეცნიერულ საფუძველზე მისი ხარისხის რეგულირების შესაძლებლობას. ამ კვლევების შედეგად ფართოვდება შეხედულება სპირტიანი სასმელების შედეგნილობის შესახებ ტექნოლოგიური პროცესების სხვადასხვა სტადიაზე და ამავდროულად გროვდება ქრომატოგრაფიის გამოყენების გამოცდილება როგორც სისტემების დაყოფის მიმართ [1-3].

სპირტიან სასმელებში აირადი ქრომატოგრაფიის გამოყენების ახალი ეტაპი დაიწყო მაღალეფუძული კაბილარული სვეტების აღმოჩენის შემდეგ. თუმცა პრაქტიკაში კაპილარული ქრომატოგრაფია უფრო ნაკლებად გამოიყენება, ვიდრე ქრომატოგრაფია ჩვეულებრივი ჩანაწყობიანი სვეტებით [4]. ეს აიხსნება: უძრავი თხევადი ფაზების დაფუნისა და აღწარმოებადი თვისებების მქონე სვეტების მომზადების სირთულით, სვეტის სივრცის ერთეულზე სორბენტის უნიშვნელო ტევადობით, რაც სინჯის დოზატორსა და დეტექტორს უყენებს მეცნიერებულ მოთხოვნილებებს.

სპირტიანი სასმელის ხარისხის განსაზღვრა ძირითადად ეფუძნება ისეთი აქროლადი ნივთიერებების იდენტიფიკაციას, როგორებიცაა ალდეპიდები, აცეტალები, როგორც ეთერები რომლებიც შედიან ე.წ. “რახის ზეთების” შემადგენლობაში და მაღალი რიგის სპირტები. ამ მინარევების დაყოფისა და განსაზღვრის დროს ხშირად შეიმჩნევა ქრომატოგრამაზე პიკების გადაფარვა (კერძოდ, მეთანოლი, ეთანოლი, მარმელაზის ალდეპიდები და სხვა). ასეთი მოვლენის მიზეზი მდგომარეობს იმაში, რომ სპირტიან სასმელში ეთანოლის შემცველობა, როგორც წესი, საკმაოდ დიდია და შესაბამისი პიკი ქრომატოგრამაზე ფარავს მის წინა და მომდევნო კომპონენტთა პიკებს. საანალიზო ნარევში არსებობენ დუღილის ტემპერატურებით ერთმანეთთან ახლოს მდგომი ნივთიერებები. გარდა ამისა, თხევადი ფაზის სელექტურობაზე დამოკიდებულებით დუღილის ტემპერატურებით მკვეთრად განსხვავებული ნივთიერებებიც კი შეიძლება ერთი პიკის სახით დარეგისტრირდეს. ამიტომ აირ-ქრომატოგრაფიული ანალიზის ჩატარებისას აუცილებელია რამდენიმე ისეთი ფაზის გამოყენება, რომელიც სხვადასხვა ნაერთების მიმართ ფაზათა განსხვავებული სელექტურობის ხარჯზე საკვლევი ობიექტების კომპონენტთა მაქსიმალური დაყოფის საშუალებას იძლევა.

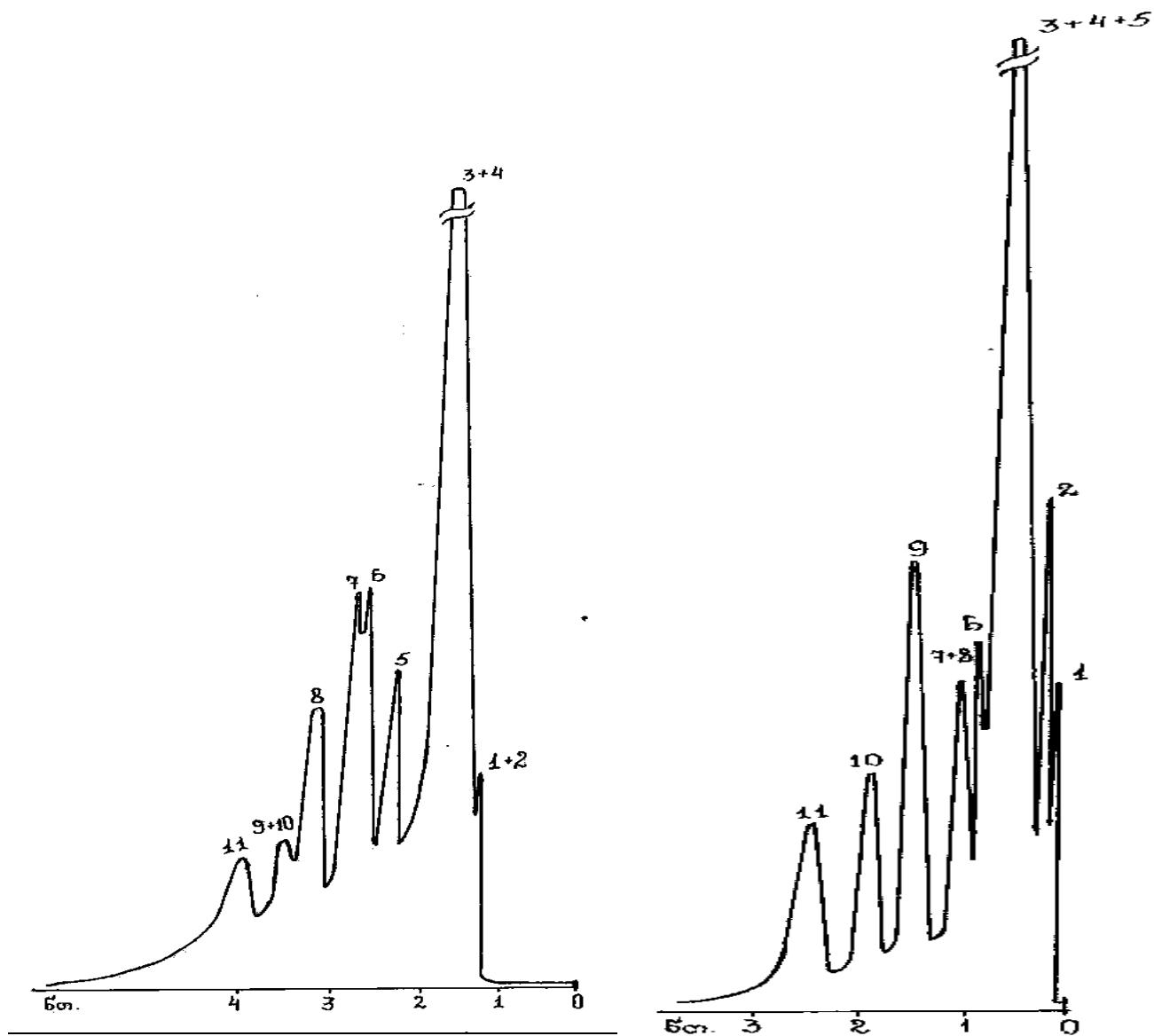
ზემოთ აღნიშნულიდან გამომდინარე სპირტიან სასმელებში შემავალი ნივთიერებების გათვალისწინებით, ანალიზის ოპტიმალური პირობების დასადგენად შემოწმებული იყო რამდენიმე უძრავი თხევადი ფაზა (უფ) – PEG-300; PEG-400; PEG-20000; SE-30 და პოლიმერული სორბენტები (პს) – Porapak-Q; Separon – CDA.

### ექსპერიმენტული ნაწილი

კვლევები ჩატარდა აირად ქრომატოგრაფზე Chrom-4 (ჩეხეთი), ალურ-იონიზაციური დეტექტორით. სვეტების დაყოფის უნარიანობა შემოწმებული იყო სპირტიან სასმელებში შემავალი მაგნეტურომინარევების შემცველი სელოვენური გრადუსირებული ნარევების მაგალითზე. ანალიზი ჩატარდა, როგორც იზოთერმულ, ასევე ტემპერატურული პროგრამირების რეჟიმში.

### გედუგები და განხილვა

მომზადებული სვეტების ეფექტურობის კვლევამ აჩვენა, რომ მავნე მიკრომინარევების იდენტიფიკაციის ფართო სპექტრი და უკეთესი დაყოფა მიღებული იყო უთფ-ზე SE-30 და პს-ზე Porapak-Q. ამ ფაზების უპირატესობა მდგომარეობს იმში, რომ მათზე მიმდინარეობს ზოგიერთი აქროლადი ნივთიერების დაყოფა, რომელიც ეთილის სპირტამდე ელუირდება (მეთანოლი, მმარმქავას ალდეჰიდი) [5] (ნახაზი 1, 2).



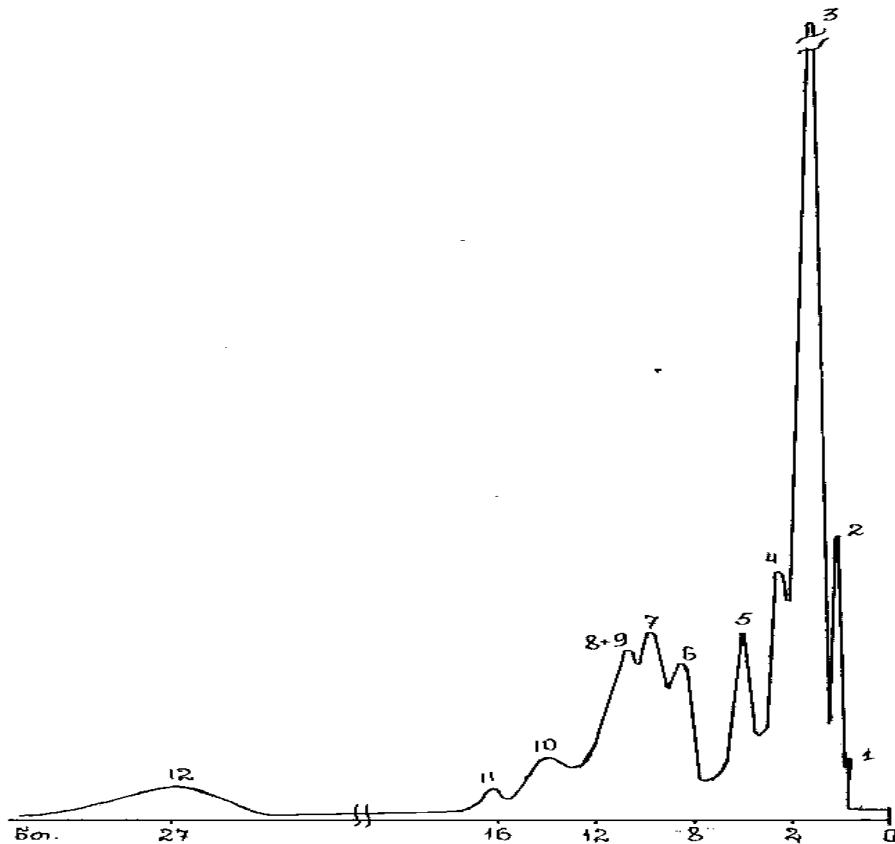
სპირტიან სასმელებში შემავალი მავნე მიკრომინარევების შემცველი გრადუირებული ნარევის დაყოფის ქრომატოგრამები

ნახაზი 1. (უთფ – SE-30); სვეტის სიგრძე 3,5მ. I – 1.მმარმქავას ალდეჰიდი+2.მეთანოლი; II – 3.ეთანოლი+4.აცეტონი; III – 5.პროპანოლ-2; IV – 6.პროპანოლ-1; V – 7.ბუტანონ-2; VI – 8.ბუტანოლ-2; VII – 9.იზო-ბუტანოლი + 10.პროპონალდეჰიდი; VIII – 11.ბუტანოლ-1.

ნახაზი 2. (პს – Porapak-Q); სვეტის სიგრძე 0,5მ. I – 1.მმარმქავას ალდეჰიდი; II - 2.მეთანოლი; III – 3.ეთანოლი+4.აცეტონი+ +5.პროპანოლ-2; IV – 6.პროპანოლ-1; V – 7.ბუტანონ-2+8.ბუტანოლ-2; VI – 9.იზო-ბუტანოლი; VII - 10.პროპონალდეჰიდი; VIII – 11.ბუტანოლ-1.

როგორც ნახაზებიდან ჩანს, პს-ზე Porapak-Q უმჯობესდება თერმეტკომპონენტიანი ნარევის დაყოფა, კერძოდ იყოფა იზო-ბუტანოლი – კროტონალდეჰიდის წყვილი და გამოკვეთილია მმარმქავა ალდეჰიდის პიკი, რომელიც უთფ-ზე SE-30 არ ფიქსირდება [6].

სპირტიანი სასმელების შემადგენლობაში შემავალი მავნე მიკრომინარევების ეფექტური იღენტიფიკაციისა და მაქსიმალური დაყოფისათვის ჩვენს მიერ შემუშავებული იყო ქრომატოგრაფიული მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია არ-ადსორბციული და განაწილებითი ქრომატოგრაფიის შერწყმაზე (კომბინირებული სვეტი).



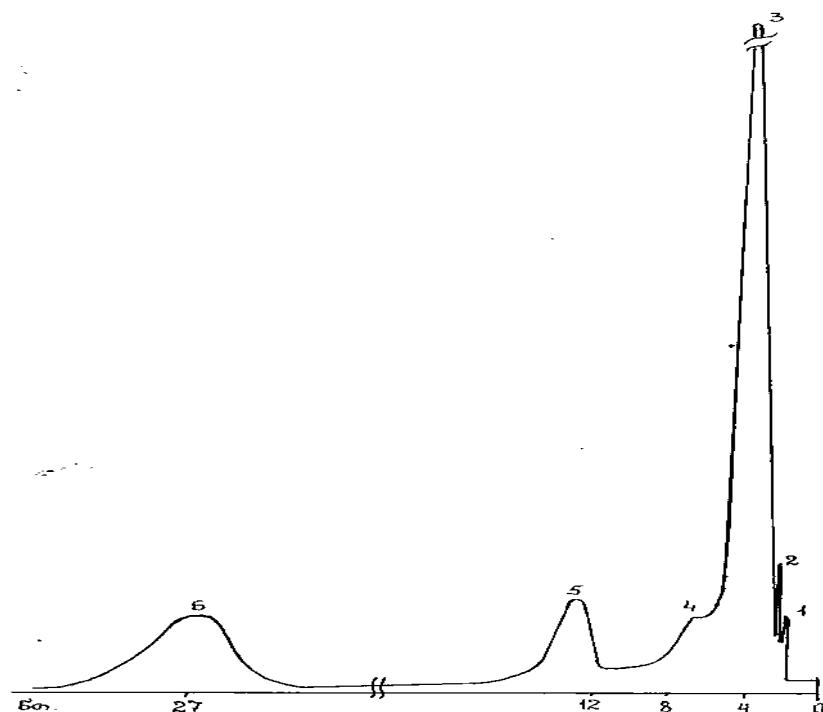
ნახაზი 3. სპირტიან სასმელებში შემავალი მავნე მიკრომინარევების შემცველი გრადუირებული ნარევის დაყოფის ქრომატოგრამა (კომბინირებული სვეტი); სვეტის სიგრძე 4მ.

I – 1.მმარმანებას ალფებიდი; II – 2.მეთანოლი; III – 3.ეთანოლი; IV – 4.პროპანოლ-2;  
V – 5.პროპანოლ-1; VI – 6.ბუტანონ-2; VII – 7.აცეტონი; VIII – 8.ბუტანოლ-2+9.იზო-ბუტანოლი;  
IX – 10.პროპროპანოლდეპიდი; X – 11.ბუტანოლ-1; XI – 12.იზო-პენტანოლი.

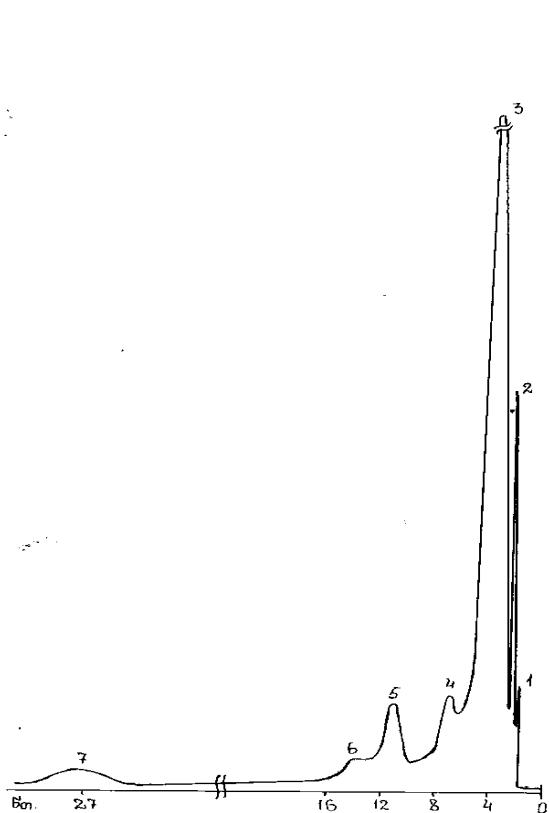
კომბინირებული სვეტი შედგენილი იყო უთფ-გან SE-30 და პს-გან Porapak-Q. სვეტის სიგრძე – 4მ. ანალიზის შერჩეულ ოპტიმალურ პირობებში განხორციელდა სპირტიანი სასმელების შემადგენლობაში შემავალი მავნე მიკრომინარევების შემცველი თორმეტკომპონენტიანი გრადუირებული ნარევის დაყოფა (ნახაზი 3).

როგორც ნახაზიდან ჩანს, აღნიშნულ სვეტზე ოცვლება კომპონენტთა ელუირების მიმდევრობა. უთფ-ზე SE-30 (ნახაზი 1 მე-2 პიკი) და პს-ზე Porapak-Q (ნახაზი 2 მე-3 პიკი) აცეტონი ელუირდება ეთანოლთან ერთად, ხოლო კომბინირებულ სვეტზე იგი გადაინაცვლებს მე-7 ადგილზე და ცალკე პიკის სახით რეგისტრირდება, რაც საკარაულოდ განპირობებულია პოლიმერული სორბენტის Porapak-Q-ს თვისებების თავისებურებებით.

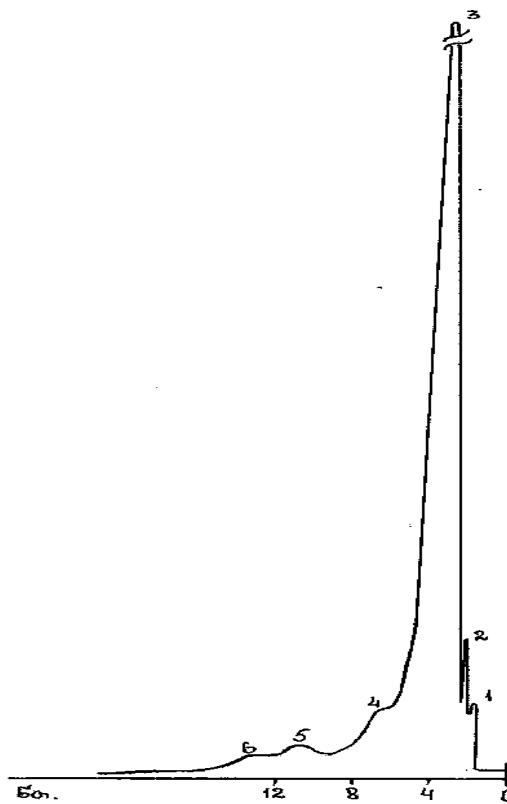
შერჩეულ სორბენტებზე (უთფ – SE-30 და პს – Porapak-Q) და კომბინირებულ სვეტზე დადგენილ ოპტიმალურ პირობებში გამოკვლეული იყო ქარხნული წარმოების კონიაკის სპირტისა და სახლის პირობებში დამზადებული თუთისა და ჭაჭის არყები. სამუშაოში გამოყენებული იყო ქრომატოგრაფიულ სვეტში სპირტიანი სასმელის უშუალოდ შეყვანის მეთოდი, იმდენად რამდენადაც ეს მეთოდი საკვლევ ნიმუშში ნივთიერებათა რაოდენობრივი და ხარისხობრივი შემცველობის ზუსტ წარმოდგენას იძლევა (ნახაზი 4 ა, ბ, გ). ქრომატოგრამაზე პიკების რაოდენობრივი გათვლა ხორციელდებოდა პლანიმეტრიული მეთოდით.



ნახაზი 4 ა. ქარხნული წარმოების კონიაკის სპირტში შემავალი მავნე მიკრომინარევების იდენტიფიკაციის ქრომატოგრამა (კომბინირებული სკეტი): 1.ძმარმჟავას ალდეჰიდი; 2.მეთანოლი; 3.ეთანოლი; 4.პროპანოლ-1; 5.იზო-ბუტანოლი; 6.იზო-პენტანოლი.



ნახაზი 4 ბ. თუთის არაყში შემავალი მავნე მიკრომინარევების იდენტიფიკაციის ქრომატოგრამა (კომბინირებული სკეტი). 1.ძმარმჟავას ალდეჰიდი; 2.მეთანოლი; 3.ეთანოლი; 4.პროპანოლ-1; 5.ძმარჟავა; 6.იზო-ბუტანოლი; 7.იზო-პენტანოლი.



ნახაზი 4 გ. ჭაჭაში შემავალი მავნე მიკრომინარევების იდენტიფიკაციის ქრომატოგრამა (კომბინირებული სკეტი). 1.ძმარმჟავას ალდეჰიდი; 2.მეთანოლი; 3.ეთანოლი; 4.პროპანოლ-1; 5.ძმარჟავა; 6.იზო-ბუტანოლი;

ცხრილში წარმოდგენილია სპირტიან სასმელებში შემავალი მაცნე მიკრომინარევების მოცულობითი კონცენტრაციები კომბინირებულ სვეტზე გრადუირებული ნარევისა და საკვლევი ნიმუშებისათვის.

ცხრილი. მაცნე მიკრომინარევების მოცულობითი კონცენტრაციები საკვლევ ნიმუშებსა და გრადუირებულ ნარევში მაცნე მიკრომინარევები

ნიმუში	იზო- ბუტილი ეტენეტი	გრადუირებული	კონცენტრაციები								
	იზო- ბუტილი ეტენეტი	გრადუირებული	კონცენტრაციები								
გრადუირებული ნარევი	0.38	2.75	53.0	7.11	6.03	5.86	8.83	8.76	2.91	0.58	3.77
კონიაკის სპირტი	0.70	1.63	70.44	-	5.62	-	-	-	6.26	-	-
თუთის არაყი	0.40	6.41	77.54	-	6.70	-	-	5.23	1.79	-	1.92
ჭაჭა	0.49	1.99	89.93	-	5.08	-	-	5.23	0.62	-	-

ცხრილის მონაცემებიდან ნათლად ჩანს, რომ მეტად მნიშვნელოვანია ეფექტური სვეტის, სელექტური სორბენტისა და ოპტიმალური პირობების სწორად შერჩევა. კერძოდ, კომბინირებულ სვეტზე ბუთანოლ-2 – იზო-ბუთანოლის წყვილი ერთი პიკის სახით რეგისტრირდება, მიუხედავად ამისა ჩვენ დარწმუნებით შეგვიძლია ვთქვათ, რომ თუთის არაყმი და ჭაჭაში აღმოჩენილია იზო-ბუთანოლი და მმარმელი, რომელიც დაახლოებით ბუთანოლ-2-ის დროს ელუირდება, მაგრამ ნარევში ბუთანოლ-2-ის არ არსებობს შემთხვევაში ჩანს მმარმელია პიკი.

ჩატარებული სამუშაოს შედეგად შეირჩა აირ-ქრომატოგრაფიული კვლევის ოპტიმალური პირობები, რომელიც შეიძლება რეკომენდირებული იქნას სპირტიანი სასმელების ზარისხის შეფასებისათვის.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- Савчук С.А., Колесов Г.М. Хроматографические методы в контроле качества коньяков и коньячных спиртов. Журнал аналитической химии, 2005, т.60, №80, с.848-868.
- Арбузов В.Н., Савчук С.А. Идентификация водок методами ионной и газовой хроматографии. Журнал аналитической химии, 2002, т.57, №5, с.515-521.
- Черняга Б.С. Разработка газохроматографического метода исследования микрокомпонентов в коньячных спиртах. М., 1973, 156 с.
- Берёзкин В.Г., Школина Л.А. Высокоэффективные микронасадочные колонки. Журнал аналитической химии, 1973, XXVIII, вып.9, с.1838-1842.
- Кордзахия Т.Н., Пирцхалава Н.В., Зауташвили М.Г., Дзагания М.А. Определение токсичных микропримесей в водочных изделиях методом ГЖХ. Третий Международный Симпозиум «Методы химического анализа», 2008, 27-30 мая, Украина, Севастополь, с.39.
- ნ.ფარცხალავა, მ.ზურაველი, მ.დავანა, თ.კორძახია. სპირტიან სასმელებში მაცნე მიკრომინარევების განსაზღვრა. რესპუბლიკური სამუშაორ-პარტიკული კონფერენციის მასალები “გამოყენებითი ქმნისა და ტექნიკური თანამედროვე მიღწევები”, 28-29 მაისი, ქუთაისი, საქართველო, 2009. გვ.123-126.

#### ОПТИМИЗАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СПИРТНЫХ НАПИТКОВ

Т.Г.Андроникашвили, Т.Н.Кордзахия, Л.Г.Эприкашвили, Н.В.Пирцхалава,  
М.Г.Зауташвили, М.А.Дзагания

#### РЕЗЮМЕ

Методом газовой хроматографии проведен количественный анализ вредных примесей спиртных напитков, на различных сорбентах и более эффективной комбинированной колонке. Установлены, оптимальные условия, при которых возможно определение качества спиртных напитков на комбинированной колонке.

#### OPTIMIZATION OF CROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF THE ALCOHOLIC BEVERAGES

Teimuraz Andronikashvili, Teimuraz Kordzakhia, Luba Eprakashvili, Nino Pirtskhalava,  
Marine Zautashvili, Maia Dzagania

#### SUMMARY

Quantitative analyses of the harmful micro-organisms in the alcoholic beverages on some sorbents and effective combined columns have been carried out by gas-chromatography. Optimal conditions of determination of the quality of the alcoholic beverages on the combined columns have been established.

## მყარი სარჩულის ბუნების გავლენა უძრავი თხევადი ფაზის ქრომატოგრაფიულ დაყოფით თვისებაზე

თემურაზ ანდრონიკაშვილი, იმედა რუბაშვილი, ლუბა ეპრიკაშვილი

გამოკვლეულია მყარი სარჩულის ბუნების გავლენა უძრავი თხევადი ფაზის დაყოფით თვისებებზე. ნაჩვენება, რომ ადსორბაცის პოლარობა, უძრავი სითხის ბუნება, მყარი სარჩულის სითხით გაუღენთვის ხარისხი, მისი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, აგრეთვე ქრომატოგრაფიული სვეტის ტემპერატურა მნიშვნელოვან გავლენას ახდენენ დაყოფის ხასიათზე აირ-თხევადი ქრომატოგრაფის დაყოფის პროცესში.

აირადი ქრომატოგრაფიის პრაქტიკაში შეკავების პარამეტრების განსაზღვრისას (ძირითადად ზედრითი შეკავებითი მოცულობის) ადრეულ სამუშაოებში მხედველობაში მიიღებოდა მხოლოდ მყარ სარჩულზე (მს) დაფენილი უძრავი თხევადი ფაზის (უთფ) რაოდენობა და ბუნება.

დღეისათვის მიჩნეულია, რომ «სუფთა» აირ-თხევადი ქრომატოგრაფია, სადაც შეკავების სიდიდეები და სხვა ქრომატოგრაფიული პარამეტრები მხოლოდ უძრავი სითხის თვისებებით განისაზღვრება, ზუსტი არ არის. ეს გამოწვეულია იმით, რომ არ არის გათვალისწინებული მყარ სარჩულზე დაფენილი სითხისაგან შედეგნილი უთფ-ის პოლიფაზურობა და ორ გამყოფ ზედაპირზე (აირადი ფაზა-უთფ, უთფ-მს) მიმდინარე ადსორბციის პროცესი, რომელსაც გარკვეული წვლილი შეაქვს ქრომატოგრაფირებადი ნაერთობის შეკავებაში.

დადგენილია, რომ ქრომატოგრაფირებადი ნივთიერების ადსორბციის წვლილი უთფ-მს გამყოფ ზედაპირზე ზოგიერთი სისტემისათვის მეტად მნიშვნელოვანია. მყარ სარჩულზე დაფენილი უთფ-ის შეცველობის ზრდის შედეგად ქრომატოგრაფირებადი ნივთიერების ბუნებაზე დამოკიდებულებით შეკავებით მოცულობაში ადსორბციის წვლილი სხვადასხვა ხარისხით მცირდება. ამიტომ საანალიზო ნივთიერების ფარდობითი შეკავებითი სიდიდეები მნიშვნელოვნადა დამოკიდებული მს-ზე დაფენილი უძრავი სითხის რაოდენობაზე [1-4].

### ექსპერიმენტული ნაწილი

სამუშაოში გამოკვლეულია სხვადასხვა უთფ-ების - SE-30, OV-17-ისა და TCEP-ის გამოყენებისას მყარი სარჩულების - ცელიტი 545-ისა და ქრომატონი N-AW-ის ბუნების გავლენა სხვადასხვა პოლარობის მოდელური ნარევების დაყოფის მაგალითზე.

უთფ-ად გამოყენებული იყო პოლისილოქსანური მცირედ პოლარული -დიმეთილპოლისილოქსანი - SE-30 (პოლარობა მაკ-რეინოლდისის კონსტანტების მიხედვით  $P=222$ ,  $P\% = 8\%$ ), საშუალოდ პოლარული - მეთილ(50%)-ფენილ(50%)-პოლისილოქსანი - OV-17 ( $P=884$ ,  $P\% = 28\%$ ) და ძლიერპოლარული - 1,2,3-ტრის(ბ-ციანეტოქსი)პროპანი - TCEP ( $P=4145$ ,  $P\% = 98\%$ ).

მყარ სარჩულებად გამოყენებული იყო უნივერსალური დანიშნულების დიატომიტური სარჩულები: ცელიტი-545 და ქრომატონი N-AW (0.250-.0315 მმ). მოდელურ სისტემებს წარმოადგენენ: 1) ნორმალური აღნაგობის  $C_5-C_{10}$  ნაჯერი ნახშირწყალბადები; 2) ნორმალური აღნაგობის  $C_1-C_7$  ერთატომიანი სპირტები; 3) არომატული ნახშირწყალბადები; 4) ნიტროტოლუოლის იზომერები. ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადების, აგრეთვე ერთატომიანი სპირტებისა და ნიტროტოლუოლის იზომერების მოდელური ნარევების დაყოფა განხორციელდა ორივე მყარ სარჩულზე უთფ-ის 5-20% რაოდენობით დაფენის დროს (ოპტიმალური - 10%), ქრომატოგრაფიული სვეტის სხვადასხვა ტემპერატურაზე ( $60^{\circ}-160^{\circ}\text{C}$ ) (სვეტის ოპტიმალური ტრემპერატურა ყველა სისტემისათვის -  $100^{\circ}\text{C}$ , ხოლო ნიტროტოლუოლის იზომერებისათვის -  $140^{\circ}\text{C}$ ).

ყველა გამოკვლეული სისტემისათვის განსაზღვრული იყო მყარი სარჩულის ბუნების გავლენა შემდეგ ქრომატოგრაფიულ მახასიათებლებზე: შეკავების დრო -  $t_R$ ; ასიმეტრიულობის კოეფიციენტი - As; თეორიული თეფშების რიცხვი - N; ბინარული ნარევების დაყოფისა - KR და სელექტურობის - KS კოეფიციენტები, აგრეთვე მრავალკომპონენტიანი ნარევის დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი -  $\Delta$  [5,6].

მიღებული მონაცემები მოყვანილია ქვემოთ მოცემულ ცხრილებში. მათი ანალიზი ცხადყოფს, რომ მცირედ პოლარული უთფ-ის SE-30 შემთხვევაში დაყოფის ხასიათი დამოკიდებულია მს-ის ბუნებასა და სორბატის პოლარობაზე.

ცხრილი 1. ცალკეული კომპონენტის შეკავების დროები –  $t_R$  (წმ), თეორიული თევზების რიცხვები - N და ასიმეტრიულობის კოეფიციენტები - As ოპტიმალურ პირობებში უთფ-ზე - SE-30.

სორბატი	სორბატი					
	10%SE-30 ცელიტი 545			10%SE-30 ქრომატონი N-AW		
	$t_R$	N	As	$t_R$	N	As
ქრომატოგრაფიული სვეტის ტემპერატურა 100°C						
პენტანი	40	2556	1.00	34	2502	1.00
ჰექსანი	56	2575	1.00	45	2509	1.00
ჰეპტანი	85	2589	1.10	64	2513	1.25
ოქტანი	143	2598	1.15	103	2526	1.35
ნონანი	256	2603	1.20	180	2542	1.40
დეკანი	480	2615	1.30	361	2599	1.45
ბენზოლი	72	2573	1.00	57	2558	0.95
ტოლუოლი	119	2586	1.00	88	2572	0.95
ეთილენბოლი	205	2599	1.00	147	2587	0.87
კუმოლი	305	3023	0.90	213	2602	0.85
მეზითოლენი	400	3046	0.85	288	2625	0.83
ფსევდოკუმოლი	475	3023	0.75	330	2639	0.80
მეთანოლი	33	1919	0.77	26	1930	0.95
ეთანოლი	34	1922	0.75	30	1938	0.90
პროპანოლი	47	1932	0.77	38	1953	0.87
ბუტანოლი	69	1950	1.20	54	1973	0.85
პენტანოლი	125	1968	1.25	90	1997	0.80
ჰექსანოლი	204	1989	1.55	148	2020	1.50
ჰეპტანოლი	399	2005	1.66	274	2050	1.54
ქრომატოგრაფიული სვეტის ტემპერატურა 140°C						
o-ნიტროტოლუოლი	316	3265	0.61	231	3300	0.86
m-ნიტროტოლუოლი	375	3292	0.55	278	3345	0.75
p-ნიტროტოლუოლი	420	3341	0.46	314	3399	0.69

პირველ და მეორე ჯგუფს წარმოადგენს ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადებისაგან შედგენილი მოდელური სისტემები. ცხრილი 1-დან ჩანს, რომ როგორც ნაჯერი, ასევე არომატული ნახშირწყალბადების შეკავების დროები ქრომატონ N-AW-თან შედარებით გაზრდილია მს-ზე - ცელიტი 545 დაფენილ უთფ-ზე - SE-30.

ცნობილია, რომ მყარი სარჩევლის ზედაპირზე უთფ ორ განსხვავებულ მდგომარეობაში იმყოფება: ადსორბციული ფენა და კაპილარული სითხე. კაპილარული სითხის თვისებები სუფთა სითხის თვისებების ადეკვატურია, სითხის ადსორბციული ფენის თვისებებზე კი გავლენას ახდენს მყარი სარჩევლის ბუნება და სარჩევლის ზედაპირიდან სითხის ადსორბციულ ფენამდე მანძილი. მყარი სარჩევლის ბუნებაზე დამოკიდებულია მხოლოდ სითხის ადსორბციული ფენის ზედაპირზე მიმდინარე ადსორბცია პოლარული უთფ-ის შემთხვევაში, ხოლო არაპოლარული უთფ-ის შემთხვევაში მს-ის ბუნებაზე უთფ-მს ფაზათამორისი ადსორბციის დამოკიდებულება განსაკუთრებით პოლარული ნაერთებისათვისაა დამახასიათებელი. თავის მხრივ უთფ-ის ადსორბციული სითხის სახით არსებობა და ზოგადად მს-ის ზედაპირზე განაწილება მს-ის მთელ რიგ თვისებებზეა დამოკიდებული, კერძოდ მის ფორმვას სტრუქტურაზე, ხვედრით ზედაპირზე, ქიმიურ ბუნებაზე და ა.შ. უძრავი თხევადი ფაზის ზედაპირზე ადსორბციის შედარებით მნიშვნელოვანი წელილი შეიმჩნევა პარაფინებისათვის და შესაბამისად აირი-სითხე გამყოფი ზედაპირის თვისებები მეტად ახდენს გავლენას ზუსტად ამ კლასის ნივთიერებების შეკავებითი მოცულობების ფორმირებასა და ნარევების დაყოფის მკაფიობაზე.

ლოგიკურად ეს ფაქტი უნდა იწვევდეს დაყოფის მრუდების ასიმეტრიულობას. თუმცა ადგილი აქვს ქრომატოგრამაზე საკვლევი ნაერთების პიკების სიმეტრიულობის ზრდას. როგორც ჩანს, ფორების დიდი ჯამური მოცულობის გამო, ცელიტ - 545-ზე ქრომატონ N-AW-თან შედარებით არ მიმდინარეობს დაყოფის მრუდების განრთხმა, გარდა ამისა ქრომატონ N-AW-სათვის დამსასითებელია შედარებით დიდი რადიუსის ფორები, რაც ზედაპირი/მოცულობა ურთიერთდამოკიდებულების უნარის შემცირებას იწვევს და სორბატების კაპილარულ სითხეში გახსნის პროცესს დიფუზიური პროცესები აძლიერებს. საერთო ჯამში, ქრომატოგრამაზე ვიწრო პიკების წარმოქმნას ანუ შესაბამისად ყოველი ინდივიდუალური ნაერთისათვის თეორიული თევზების რიცხვის ზრდას იწვევს, სხვა სიტყვებით, ქრომატოგრაფიული სვეტის ეფექტურობა იზრდება. მთლიანობაში ეს ხელს უწყობს მოცემულ მოდელურ სისტემებში შემავალი ცალკეული ბინარული წყვილების უპევეს დაყოფას, ამავდროულად მოლექულური მასის ზრდასთან ერთად დაყოფის მკაფიობა გარკვეულ ზღვრამდე იზრდება (ცხრილი 2) [7].

ქრომატოგრაფიული დაყოფის პროცესების ოპტიმიზაცია საკმაოდ რთული ამოცანაა, რომელიც ყოველი საკვლევი ობიექტისათვის მოითხოვს ინდივიდუალურ მიღობას და საჭიროებს ქრომატოგრამაზე ასახული ინფორმაციის ერთ სიღილემდე დაყვანას. მოცემული ამოცანის გადასაჭრელად გამოყენებული იყო დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი -  $\Delta$  ანუ ქრომატოგრამის პიკების განაწილების ხარისხი და დაყოფის მკაფიობა. იგი ცალსახად ახასიათებს ქრომატოგრაფიული სვეტის ეფექტურობას და სელექტურობას მრავალკომპონენტიანი ნარევების დაყოფის დროს. მრავალკომპონენტიანი ნარევებისათვის (ცხრილი 3) (ექსკომპონენტიანი ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადებისათვის), როგორც მოსალოდნელი იყო, ეს მონაცემები გაზრდილია მს-ზე - ცელიტი-545 დაფენილ უძრავ ფაზაზე - SE-30 (დაყოფის მრუდები შედარებით ვიწროა, დიდია თეორიული თევზების რიცხვი, გაზრდილია დაყოფისა და სელექტურობის კოეფიციენტების მნიშვნელობები).

კერძოდ, მს-ზე ცელიტი-545 დაფენილ SE-30-ზე ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადებისათვის შესაბამისად დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი 1.5- და 1.9-ჯერ მეტია ქრომატონ N-AW -თან შედარებით.

ცხრილი 2. მოდელურ სისტემებში შემავალი კომპონენტების ბინარული ნარევების დაყოფისა -  $K_R$  და სელექტურობის -  $K_S$  კოეფიციენტები უთფ-ზე - SE-30 ოპტიმალურ პირობებში.

ბინარული ნარევი	სევტის ტემპერატურა 100°C			
	10% SE-30, ცელიტი 545		10% SE-30, ქრომატონი N-AW	
	$K_R$	$K_S$	$K_R$	$K_S$
პენტანი-ჰექსანი	1.03	0.33	0.80	0.28
ჰექსანი-ჰეპტანი	1.70	0.41	1.20	0.35
ჰეპტანი-ოქტანი	2.69	0.51	1.95	0.48
ოქტანი-ნონანი	3.09	0.57	2.33	0.54
ნონანი-დეკანი	3.39	0.61	2.50	0.59
ბენზოლი-ტოლუოლი	2.30	0.49	1.15	0.42
ტოლუოლი-ეთილბენზოლი	2.27	0.42	1.11	0.40
ეთილბენზოლი-კუმოლი	2.20	0.38	1.08	0.35
კუმოლი-მეზითილენი	1.55	0.27	0.95	0.26
მეზითილენი-ფენიტოილი	1.12	0.17	0.80	0.14
მეთანოლი-ეთანოლი	0.00	0.04	0.75	0.10
ეთანოლი-პროპანოლი	0.00	0.12	1.00	0.20
პროპანოლი-ბუტანოლი	1.43	0.38	1.50	0.45
ბუტანოლი-პენტანოლი	2.00	0.50	2.00	0.54
პენტანოლი-ჰექსანოლი	2.40	0.55	2.45	0.59
ჰექსანოლი-ჰეპტანოლი	3.45	0.65	3.50	0.69

ცხრილი 3. შესწავლით სორბენტებზე მრავალ-კომპონენტიანი მოდელური სისტემების დაყოფის  
თანაბრობის კრიტერიუმი - Δ ოპტიმალურ პირობებში. სვეტის ტემპერატურა - 100°C

მოდელური ნარევი	სორბენტი	
	10%SE-30, ცელიტი-545	10%SE-30, ქრომატონი N-AW
პენტანი-ჰექსანი-ჰეპტანი-ოქტანი-ნონანი-დეკანი	0.150 (6 კომპონენტი)	0.100 (6 კომპონენტი)
ბენზოლი-ტოლუოლი-ეთილბენზოლი-კუმოლი-მეზითილენი-ფსევდოკუმოლი	0.210 (6 კომპონენტი)	0.105 (6 კომპონენტი)
მეთანოლი-ეთანოლი-პროპანოლი-ბუტანოლი-პენტანოლი-ჰექსანოლი-ჰეპტანოლი	0.095 (6 კომპონენტი)	0.180 (7 კომპონენტი)
	10%OV-17 ცელიტი-545	10%OV-17 ქრომატონი N-AW
პენტანი-ჰექსანი-ჰეპტანი-ოქტანი-ნონანი-დეკანი	0.095 (6 კომპონენტი)	0.050 (6 კომპონენტი)
ბენზოლი-ტოლუოლი-ეთილბენზოლი-კუმოლი-მეზითილენი-ფსევდოკუმოლი	0.280 (6 კომპონენტი)	0.156 (6 კომპონენტი)
მეთანოლი-ეთანოლი-პროპანოლი-ბუტანოლი-პენტანოლი-ჰექსანოლი-ჰეპტანოლი	0.045 (6 კომპონენტი)	0.210 (7 კომპონენტი)
	10% TCEP ცელიტი-545	10% TCEP ქრომატონი N-AW
პენტანი-ჰექსანი-ჰეპტანი-ოქტანი-ნონანი-დეკანი	0.025 (4 კომპონენტი)	0.010 (3 კომპონენტი)
ბენზოლი-ტოლუოლი-ეთილბენზოლი-კუმოლი-მეზითილენი-ფსევდოკუმოლი	0.205 (6 კომპონენტი)	0.102 (6 კომპონენტი)
მეთანოლი-ეთანოლი-პროპანოლი-ბუტანოლი-პენტანოლი-ჰექსანოლი-ჰეპტანოლი	0.035 (6 კომპონენტი)	0.170 (7 კომპონენტი)

მესამე ჯგუფის ნივთიერებებისათვის მოლეკულაში ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობას გარკვეული წვლილი შეაქვს მათი დაყოფის პროცესში, მყარი სარჩულის ბუნების ზეგავლენით. პირველ რიგში, ორივე სარჩულზე მოლეკულაში ნახშირბატომების ერთნაირი რიცხვის მქონე ცალკეული კომპონენტის შეკავების დროები ნაჯერ ნახშირწყალბადებათან შედარებით 2-4-ჯერ იზრდება (ცხრილი 1), იცვლება პიკების სიმეტრიულობაც. ქრომატონი N-AW-ზე დაფენილ სტაციონარულ ფაზაზე, ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადებისაგან განსხვავებით, მიღებულია დაყოფის შედარებით სიმეტრიული მრუდები, ინდივიდუალური კომპონენტების თეორიული თევზების მეტი რიცხვი, რაც თავის მხრივ აისახება დაყოფისა და სელექტურობის კოეფიციენტების სიდიდებზე და განსაკუთრებით C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> სპირტების ნარევის დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმის მნიშვნელობაზე, რომელიც თითქმის 2-ჯერ აღემატება შესაბამის მაჩვენებელს სტაციონალურ ფაზაზე, მყარი სარჩულით ცელიტი-545 (ცხრილი 2, 3). უნდა აღინიშნოს აგრეთვე, რომ ამ ნარევების დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმები ორივე შემთხვევაში მნიშვნელოვნად მცირდება ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადების ნარევების შესაბამის სიდიდებთან შედარებით, რაც ჩვენი ვარაუდით მოლეკულაში ჰიდროქსილის ჯგუფების არსებობით არის გამოწვეული. სპირტები ურთიერთქმედებენ მყარი სარჩულის არაეკრანირებულ აქტიურ ცენტრებთან, რაც ქრომატოგრაფიული დაყოფის პროცესზე მნიშვნელოვნად უარყოფით გავლენას ახდენს.

მეოთხე ჯგუფი წარმოდგენილია პოლარული ბუნების ნიტროტოლუოლების იზომერებისაგან შედგენილი მოდელური ნარევისაგან. ეს განპირობებულია იმით, რომ მისი დაყოფა ხორციელდება სვეტის შედარებით უფრო მაღალ ტემპერატურებზე ( $140^{\circ}\text{C}$ ,  $160^{\circ}\text{C}$ ). მოლეკულაში ნიტროჯგუფის არსებობას გარკვეული წვლილი შეაქვს მათი დაყოფის პროცესში მყარი სარჩულის ბუნების ზეგავლენით. ნიტროტოლუოლების, როგორც ტოლუოლის ნიტროწარმოებულების, შეკავების დროები ტოლუოლთან შედარებით 3-4-ჯერ არის გაზრდილი, ასევე მათი პიკებიც შედარებით ასიმეტრიულია (ცხრილი 1). დადგინდა, რომ ყველა ქრომატოგრაფიული მახასიათებლით ნიტროტოლუოლის იზომერების ნარევის დაყოფა ყველაზე მკაფიოდ მიმდინარეობს მს - ქრომატონი N-AW-ზე ცელიტი-545 -თან შედარებით (ცხრილი 4, 5).

ცხრილი 4. ნიტროტოლუოლის იზომერების ბინარული ნარევების დაყოფისა -  $K_R$  და სელექტურობის -  $K_S$  კოეფიციენტები შესწავლილ სორბენტებზე.

ბინარული ნარევი	სვეტის ტემპერატურა $140^{\circ}\text{C}$			
	10% SE-30 ცელიტი-545		10% SE-30 ქრომატონი N-AW	
	$K_S$	$K_S$	$K_R$	$K_S$
o-ნიტროტოლუოლი-m-ნიტროტოლუოლი	1.15	0.17	1.21	0.18
m-ნიტროტოლუოლი-p-ნიტროტოლუოლი	1.05	0.11	1.17	0.12
	15% SE-30 ცელიტი 545		15% SE-30 ქრომატონი N-AW	
o-ნიტროტოლუოლი-m-ნიტროტოლუოლი	0.72	0.16	0.75	0.18
m-ნიტროტოლუოლი-p-ნიტროტოლუოლი	0.60	0.10	0.65	0.15
	10% OV-17 ცელიტი 545		10% OV-17 ქრომატონი N-AW	
o-ნიტროტოლუოლი-m-ნიტროტოლუოლი	0.85	0.06	0.89	0.11
m-ნიტროტოლუოლი-p-ნიტროტოლუოლი	0.65	0.05	0.72	0.09

ცხრილი 5. ნიტროტოლუოლის იზომერების სამკმარენებიანი მოდელური სისტემების დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი -  $\Delta$  შესწავლილ სორბენტებზე.

მოდელური ნარევი	სორბენტი	
	10%SE-30 ცელიტი-545	10%SE-30 ქრომატონი N-AW
სვეტის ტემპერატურა - $140^{\circ}\text{C}$		
o-ნიტროტოლუოლი-m-ნიტროტოლუოლი- p-ნიტროტოლუოლი	0.19	0.25
	10%OV-17 ცელიტი-545	10%OV-17 ქრომატონი N-AW
o-ნიტროტოლუოლი-m-ნიტროტოლუოლი- p-ნიტროტოლუოლი	0.11	0.13
	15%SE-30 ცელიტი-545	15%SE-30 ქრომატონი N-AW
o-ნიტროტოლუოლი-m-ნიტროტოლუოლი- p-ნიტროტოლუოლი	0.17	0.22

ამასთანავე მს-ზე უთფ-ის დაფენის ხარისხი 10%-ით განისაზღვრა, როგორც პირველი ორი ჯგუფის ტესტური ნაერთების დაყოფისას, თუმცა 15%-ანი დაფენის პირობებშიც დაყოფა მკაფიო და სრულია. ოპტიმალურ ტემპერატურაზე ( $140^{\circ}\text{C}$ ) საუკეთესო დაყოფა მიმდინარეობს არაპილარულ უთფ - SE-30-ზე. ნიტროტოლუოლების ელუირების თანმიმდევრობას განსაზღვრავს ბირთვში ჩანაცვლებული -  $\text{CH}_3$  და  $-\text{NO}_2$  რადიკალების ბუნება და მათი ადგილმდებარება. ისინი ელუირდებიან 0-, m-, p- თანმიმდევრობით. ეს კანონზომიერება ვრცელდება ყველა შესწავლილ ფაზაზე მს-ის ბუნებაზე დამოკიდებულების მიზე დავად [8,9].

ზემოთ აღნიშნულ პილარულ უთფ-ებზე (OV-17 და TCEP) ყველა მიღებული კანონზომიერება შენარჩუნებულია. სორბატების შეკვების დროები ორივე ფაზაზე მს - ცელიტი 545-ის შემთხვევაში მაღალია ქრომატონი N-AW-თან შედარებით (ცხრილი 6, 7). პირველი და მეორე ჯგუფის ნაერთების მოდელური ნარევების დაყოფის მრუდების განრთხმა ორივე ფაზაზე მსგვასად SE-30-ისა არ შეინიშნება მს-ზე - ცელიტი-545 ქრომატონი N-AW-სგან განსხვავებით ანუ ქრომატოგრამაზე ადგილი აქვს შედარებით სიმეტრიული პიკების წარმოქმნას. ჰომოლოგიურ რიგში მოლეკულური მასისა და ნახშირბადატომების რიცხვის ზრდით პიკების ასიმეტრია იზრდება. სამივე ფაზაზე კომპონენტების ასიმეტრიულობის კოეფიციენტები უთფ-ის პილარობაზე დამოკიდებულებით იზრდება შემდეგ რიგში: SE-30 < OV-17 < TCEP.

ცხრილი 6. ცალკეული კომპონენტის შეკავების დროები -  $t_R$  (წმ), თეორიული თევშების რიცხვები - N და ასიმეტრიულობის კოეფიციენტები - As ოპტიმალურ პირობებში უთფ-ზე - OV-17 .

სორბატი	სორბენტი					
	10% OV-17, ცელიტი-545			10%OV-17, ქრომატონი N-AW		
	$t_R$	N	As	$t_R$	N	As
ქრომატოგრაფიული სკეტის ტემპერატურა 100°C						
პენტანი	47	1565	1.00	42	1521	1.00
ჰექსანი	55	1579	1.00	52	1530	1.00
ჰეპტანი	76	1596	1.15	73	1539	0.85
ოქტანი	107	1622	1.20	106	1546	0.75
ნონანი	182	1639	1.25	179	1555	0.70
დეკანი	365	1650	1.30	354	1564	0.65
ბენზოლი	81	3001	1.00	79	2775	1.00
ტოლუოლი	152	3025	1.00	137	2785	1.10
ეთილბენზოლი	236	3045	0.95	230	2791	1.15
კუმოლი	351	3058	0.90	349	3005	0.90
მეზოთილენი	465	3078	0.85	414	3011	0.80
ფსევდოკუმილი	557	3093	0.80	549	3020	0.75
მეთანოლი	46	1989	1.00	40	2015	1.00
ეთანოლი	47	1995	1.10	42	2019	1.00
პროპანოლი	62	2001	1.30	51	2028	1.00
ბუტანოლი	90	2009	1.40	76	2032	1.33
პენტანოლი	159	2017	1.58	126	2049	1.50
ჰექსანოლი	293	2029	1.75	235	2058	1.60
ჰეპტანოლი	585	2039	2.50	446	2073	2.00
ქრომატოგრაფიული სკეტის ტემპერატურა 140°C						
o-ნიტროტოლუოლი	387	3125	0.45	347	3199	0.58
m-ნიტროტოლუოლი	402	3156	0.39	389	3130	0.50
p-ნიტროტოლუოლი	425	3175	0.33	405	3157	0.43

ცხრილი 7. ცალკეული კომპონენტის შეკავების დროები -  $t_R$  (წმ), თეორიული თევშების რიცხვები - N და ასიმეტრიულობის კოეფიციენტები - As უთფ-ზე - 1,2,3-ტრის(β-ციანუთოქსიპროპანი ოპტიმალურ პირობებში.

სორბატი	სორბენტი					
	10% TCEP ცელიტი-545			10% TCEP ქრომატონი N-AW		
	$t_R$	N	As	$t_R$	N	As
ქრომატოგრაფიული სკეტის ტემპერატურა 100°C						
პენტანი	47	975	1.35	38	966	1.45
ჰექსანი	50	986	1.45	40	969	1.55
ჰეპტანი	54	996	1.50	43	973	1.65
ოქტანი	60	1001	1.65	49	980	1.85
ნონანი	65	1008	1.75	50	986	2.05
დეკანი	74	1013	2.00	61	992	2.65
ბენზოლი	249	2689	1.15	68	2555	1.20
ტოლუოლი	396	2698	1.25	83	2571	1.30
ეთილბენზოლი	568	3018	1.30	110	2582	1.35
კუმოლი	682	3037	1.45	116	2593	1.50
მეზოთილენი	960	3061	1.55	150	3003	1.65
ფსევდოკუმილი	1186	3078	1.75	184	3014	1.80
მეთანოლი	251	1999	1.25	133	2115	1.00
ეთანოლი	298	2013	1.35	142	2121	1.10
პროპანოლი	420	2036	1.50	210	2139	1.25
ბუტანოლი	634	2076	1.75	317	2168	1.40
პენტანოლი	1193	2091	2.00	516	2189	1.65
ჰექსანოლი	1673	2119	2.70	791	2201	1.95
ჰეპტანოლი	2670	2140	2.85	1277	2265	2.45

დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი როგორც OV-17-ზე, ასევე TCEP-ზე შეგავსად SE-30-ისა, მს-ის ბუნების გავლენით იცვლება (ცხრილი 3). ექვსკომპონენტიანი ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადების მოდელური ნარევების დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი ცელიტი-545-ზე შესაბამისად 1.9 და 1.85-ჯერ მეტია ქრომატონი N-AW-თან შედარებით. ეს განპირობებულია ცელიტი-545-ზე ცალკეული კომპონენტების შედარებით სიმეტრიული პიკებით, თეორიული თევზების დიდი რიცხვით, ასევე დაყოფისა და სელექტურობის კოეფიციენტების ზრდით (ცხრილი 8, 9). მესამე და მეოთხე ჯგუფის ნაერთათავის -OH და -NO<sub>2</sub> ჯგუფების არსებობის გამო ნაჯერ და არომატულ ნახშირწყალბადებთან შედარებით უფრო სიმეტრიული პიკები მიღება მს - ქრომატონი N-AW-ზე. გაზრდილია თეორიული თევზების რიცხვი ცელიტი-545-თან შედარებით და დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი ორივე უთვესის (OV-17 და TCEP) შემთხვევაში შესაბამისად 4.67 და 5.43-ჯერ მაღალია მს - ქრომატონი N-AW-ზე ცელიტი-545-თან შედარებით [7].

ცხრილი 8. ცალკეული კომპონენტის ბინარული ნარევების დაყოფისა - K<sub>R</sub> და სელექტურობის – K<sub>S</sub> კოეფიციენტები უთვე-ზე - OV-17 ოპტიმალურ პირობებში.

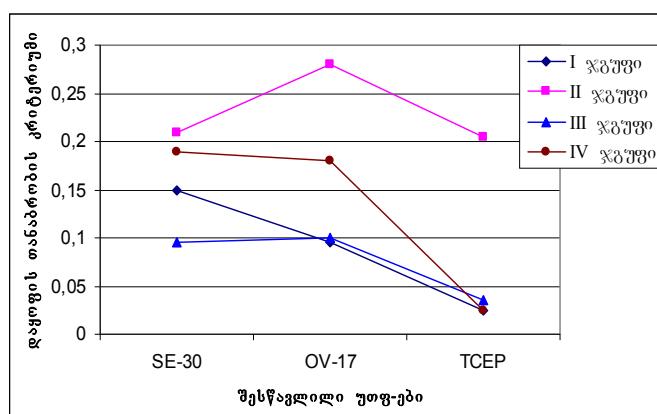
ბინარული ნარევი	სეტის ტემპერატურა 100°C			
	10% OV-17, ცელიტი 545		10%OV-17, ქრომატონი N-AW	
	K <sub>R</sub>	K <sub>S</sub>	K <sub>R</sub>	K <sub>S</sub>
ჰენტინი-ჰექსანი	0.93	0.33	0.55	0.28
ჰექსანი-ჰექტანი	1.70	0.41	0.75	0.35
ჰექტანი-ოქტანი	2.11	0.51	1.23	0.48
ოქტანი-ნონანი	2.64	0.57	1.75	0.54
ნონანი-დეკანი	3.20	0.61	2.85	0.33
ბენზოლი-ტოლუოლი	2.36	0.61	1.21	0.54
ტოლუოლი-ეთილბენზოლი	2.29	0.43	1.16	0.41
ეთილბენზოლი-კუმოლი	2.05	0.39	1.10	0.37
კუმოლი-მეზითილენი	1.55	0.28	1.08	0.17
მეზითილენი-ფენილკუმოლი	1.14	0.18	0.98	0.16
მეთანოლი-ეთანოლი	0.00	0.12	0.85	0.15
ეთანოლი-ჰორპანოლი	0.65	0.21	1.00	0.29
ჰორპანოლი-ბუტანოლი	1.25	0.40	1.95	0.49
ბუტანოლი-ჰენტანოლი	1.85	0.55	2.55	0.56
ჰენტანოლი-ჰექსანოლი	2.55	0.59	3.00	0.64
ჰექსანოლი-ჰექტანოლი	2.95	0.67	3.25	0.72

ექსპერიმენტის შედეგების შეჯამებით (გრაფიკი 1, 2) შეიძლება დავასკვნათ, რომ I და II ჯგუფის მოდელური სისტემებისათვის (ექვსკომპონენტიანი ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადებისათვის) ჩვენს მიერ შერჩეული ოპტიმიზაციის მაჩვენებელი - Δ გაზრდილია მყარ სარჩულ - ცელიტი-545-ზე დაფენილ ყველა შესწავლილ უთვე-ზე (დაყოფის მრუდები შედარებით ვიწროა, დიდია თეორიული თევზების რიცხვი, გაზრდილია დაყოფისა და სელექტურობის კოეფიციენტების მნიშვნელობები). რაც შეხება III და IV ჯგუფის მოდელური სისტემებს, მათი თანაბრობის კრიტერიუმი მაღალია მს - ქრომატონი N-AW-ზე და თითქმის 2-ჯერ აღემატება შესაბამის მაჩვენებელს მს - ცელიტი-545-ს. თუმცა დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმები ორივე შემთხვევაში მნიშვნელოვნად მცირდება ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადების ნარევებთან შედარებით. სპირტები და ნიტროტოლუოლები ურთიერთქმედებენ მყარი სარჩულის არაეკრანირებულ აქტიურ ცენტრებთან, რაც ქრომატოგრაფიული დაყოფის პროცესზე ნეგატიურ გავლენას ახდენს.

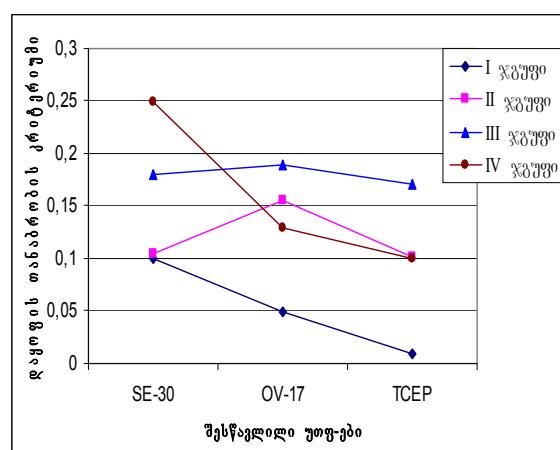
ამრიგად, მყარ სარჩულზე ერთი და იმავე სითხის ერთნაირი პროცენტული დაფენის შემთხვევაში, მყარი სარჩულის თვისებებს შორის უმნიშვნელო განსხვავებაც კი იწვევს სხვადასხვა ორგანული ნაერთების ნარევის დაყოფის ხასიათის ცვლილებას, განსაკუთრებით მაშინ თუ ისინი შეიცავნ ისეთ აქტიურ ჯგუფებს, როგორიცაა -OH და -NO<sub>2</sub> [7].

ცხრილი 9. ცალკეული კომპონენტის ბინარული ნარევების დაყოფისა -  $K_R$  და სელექტურობის -  $K_S$  კოეფიციენტები უთვ-ზე - 1,2,3-ტრის(β-ციანეთოქსი)პროპანი ოპტიმალურ პირობებში.

ბინარული ნარევი	სვეტის ტემპერატურა 100°C			
	10% TCEP, ცელიიტი 545		10% TCEP, ქრომატონი N-AW	
	K <sub>R</sub>	K <sub>S</sub>	K <sub>R</sub>	K <sub>S</sub>
ჰენტანი-ჰექსანი	0.00	0.06	0.00	0.05
ჰექსანი-ჰექტანი	0.32	0.10	0.00	0.07
ჰექტანი-ოქტანი	0.42	0.29	0.32	0.13
ოქტანი-ნონანი	0.45	0.35	0.00	0.24
ნონანი-დეკანი	0.75	0.36	0.39	0.30
ძენზოლი-ტოლუოლი	4.75	0.46	1.25	0.29
ტოლუოლი-ეთილბენზოლი	4.78	0.36	1.22	0.28
ეთილბენზოლი-კუმოლი	3.52	0.37	1.15	0.27
კუმოლი-მეზითილენი	2.15	0.36	1.13	0.26
მეზითილენი-ფენიკუმოლი	1.85	0.21	1.02	0.20
მეთანოლი-ეთანოლი	0.00	0.10	0.65	0.13
ეთანოლი-პროპანოლი	0.55	0.19	2.10	0.27
პროპანოლი-ბუტანოლი	0.95	0.31	2.15	0.41
ბუტანოლი-ჰენტანოლი	1.00	0.32	2.50	0.48
ჰენტანოლი-ჰექსანოლი	1.05	0.33	2.55	0.52
ჰექსანოლი-ჰექტანოლი	1.65	0.46	3.75	0.57



ნახაზი 1. დაყოვების თანაბრობის კრიტერიუმის –  
Δ ცვლილება ცელიტი 545-ზე.



ნახაზი 2. დაყოფის თანაბრობის  
კრიტერიუმის – Δ ცვლილება  
ქრომატონი N-AW-ზე.

લિફેરાન્ડેન્સ – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Берёзкин В.Г. Газо-жидко-твёрдо-фазная хроматография. М.: Химия, 1986, 112 с.
  2. Король А.Н. Изучение фазового равновесия методом газовой хроматографии. К.: Наукова Думка, 1985, 208с.
  3. Андроникашвили Г.Г., Эприкашвили Л.Г., Рубашвили И.М., Зауташвили М.Г., Дзагания М.А. Вклад твердого носителя в процесс хроматографирования. Азербайджанский химический журнал. 2006. №2, с.42-47.

4. *Андроникашвили Г.Г., Эприкашвили Л.Г., Рубашвили И.М., Зауташвили М.Г., Дзагания М.А.* К распределению вкладов адсорбции и растворения в газо-жидкостной хроматографии. Журнал хроматографического товариства. 2006. т.VI, №2, с.4-10.
5. *Вигдергауз М. С.* Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия. 1978, 248 с.
6. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. М.:Мир. 1987. 200 с.
7. *Эприкашвили Л.Г., Зауташвили М.Г., Рубашвили И.М., Пирцхалава Н.В, Кахиძе Н.А.* Влияние природы твердого носителя на характер разделительных процессов в газо-жидкостной хроматографии. Georgian Engineering News , 2006, №2, с.247-252.
8. *Эприкашвили Л.Г., Кордзахия Т.Н., Пирцхалава Н.В., Зауташвили М.Г., Дзагания М.А., Рубашвили И.М.* Влияние природы радикалов изомерных дизамещенных производных бензола на характер разделения их смесей. Изв. НАН Грузии, хим. Серия. 2007, т. 33, №3, с.318-322.
9. *Рубашвили И.М.* К эффекту адсорбции в газо-жидкостной хроматографии на примере элюирования одноатомных C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> спиртов нормального строения. Georgian Engineering News , 2009, №1, с.161-165.

## **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТВЁРДОГО НОСИТЕЛЯ НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

Т.Г.Андроникашвили, И.М.Рубашвили, Л.Г.Эприкашвили

### **РЕЗЮМЕ**

Исследовано влияние природы твёрдого носителя на разделительные свойства неподвижной жидкой фазы. Показано, что полярность адсорбата, природа неподвижной жидкости, степень пропитки его твёрдого носителя, физико-химические свойства твёрдого носителя, а также температура нагрева хроматографической колонки оказывают существенное влияние на характер разделения в процессе газо-жидкостной хроматографии.

### **THE EFFECT OF THE ORIGIN OF SOLID SUPPORT ON THE SEPARATION PROPERTIES LIQUID STATIONARY PHASE**

Teimuraz Andronikashvili, Imeda Rubashvili, Luba Eprikashvili

### **SUMMARY**

The influence of the origin of the solid support separation properties liquid stationary phase. It is shown that the polarity of the adsorbate, the origin of the stationary liquid, the degree of saturation of its solid support, physical-chemical properties of the solid support and the temperature of the column had a significant impact on the division in the process of gas-liquid chromatography.

## საქართველოს ფილიკსიტუმცველი ტუფების აღსორბული თვისებების აღსახასიათებლად შესწავლილია

გორგი ციციშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი, ნანული დოლაბერიძე, ნატო მირმველი, მანანა ნიუარაძე, მაია ალექსიშვილი

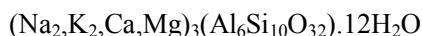
საქართველოს ფილიკსიტუმცველი ტუფების აღსორბული თვისებების დასახასიათებლად შესწავლილია ახალციხის საბადოს ზედა და ქვედა უბნიდან (PAU, PAL), წინაუბნიდან და გურიის რეგიონის სოფელ შუხუთიდან (PSH) აღებული, წინასწარ  $200^{\circ}\text{C}$  და  $350^{\circ}\text{C}$ -ზე ვაკუუმირებული ნიმუშების აღსორბისუნარიანობა წყლისა და მეთანოლის ორთქლის მიმართ. დადგენილია, რომ ბუნებრივი ფილიკსიტები ახალციხის საბადოდან (PAU, PAL) ნაკლებ თერმოსტაბილური არიან და მხოლოდ  $200^{\circ}\text{C}$ -ზე ვაკუუმირებულ ნიმუშებს გააჩნიათ მნიშვნელოვანი აღსორბის უნარი წყლის ორთქლის მიმართ, უკეთესი აღსორბის უნარით სასიათდება ფილიკსიტები წინაუბნიდან, რომელიც აღსორბული მაჩვენებლებით უახლოვდება ამერიკულ ნიმუშს. ბუნებრივი ფილიკსიტები მკვეთრად ამჟღავნებენ მოლეკულურ-საცრულ თვისებებს წყლის მოლეკულების მიმართ, მეთანოლის მოლეკულები კი აღსორბილდებიან მხოლოდ კრისტალის მეორადი ფორმების ზედაპირზე.

ბუნებრივი ფილიკსიტებისათვის, ისე როგორც სხვა ცეოლითებისათვის აღსორბული თვისებები ერთ-ერთი მახასიათებელია, რომელიც მათი გამოყენების პერსპექტივას განსაზღვრავს. აღსორბული თვისებების შესწავლით ასევე შესაძლებელია მოლეკულურ-საცრული ქმედების გამოვლენაც, რაც ასევე აქტუალურია მათი პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით.

ფილიკსიტი ვულკანურ-დანალექი წარმოშობის მინერალია, აღმოჩენილი სამრეწველო გამოყენებისათვის, როგორც მსოფლიოს სხვადასხვა ქვეყნაში ისე საქართველოში; სახელმობრ, საქართველოს ტერიტორიაზე ფილიკსიტუმცველი ტუფები გამოვლენილია სამხრეთ საქართველოში (ახალციხის დეპრესიის ჩრდილო ბორტი) და გურიის ქედზე (ლანჩხუთის რ-ნი, სოფელი შუხუთი) [1].

ფილიკსიტები საქართველოში სხვადასხვა კატიონურ ფორმაში გვხვდება; ძირითადი მახასიათებელი კატიონი კალიუმია, თუმცა ცნობილია ფილიკსიტუმცველი ტუფები, სადაც ნატრიუმი ჭარბობს კალციუმისა და კალიუმის ოდნობას, ან კალციუმი ემეტება ნატრიუმს და კალიუმს [2].

ფილიკსიტის ელემენტარული უჯრედის ქიმიური შედეგი შემდეგი ფორმულით გამოისახება:



წინამდებარე სამუშაოს მიზანს შეადგენდა საქართველოს ბუნებრივი ფილიკსიტების - ახალციხიდან (ქვედა და ზედა - PAL, PAU), წინაუბნიდან PTS და გურიის რეგიონიდან (შუხუთი PSH), აღსორბული თვისებების კვლევა წყლისა და მეთანოლის ორთქლის მიმართ. ეტალონ ნიმუშად აღებული იყო ბუნებრივი ფილიკსიტი ამერიკიდან - PUSA. ნიმუშები იღენტიფიცირებულია რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული მეთოდით.

ბუნებრივი ფილიკსიტების აღსორბული თვისებების დასახასიათებლად შესწავლილია წყლისა და მეთანოლის ორთქლის აღსორბითა მაღალვაკუუმურ წონით დანადგარზე. საკვლევად აღებული იყო ნიმუშები 1-2 მმ-ის ზომის მარცვლების სახით, ვაკუუმირებული  $350$  და  $200^{\circ}\text{C}$ -ზე ნარჩენი წნევის 1.10-4 ტორის მიღწევამდე. გაზომვები ჩატარებულია  $20^{\circ}\text{C}$  - ზე.

ფილიკსიტების შიგაქრისტალურ სტრუქტურაში არსებული კატიონები, რო-მლებიც საგრძნობ გავლენას ახდენს მათ აღსორბულ თვისებებზე, განსაზღვრულია ატომურ-აბსორბციულ სპექტროფორმეტრზე. კვლევის შედეგები წარმოდგენილია ცხრილების სახით.

ბუნებრივ ფილიკსიტუმცველ ტუფებზე შესწავლილი წყლისა და მეთანოლის ორთქლის აღსორბის ექსპრიმენტის შედეგების ანალიზი (ცხრ. 1, 2) ნათელყოფს, რომ წყლის ორთქლის აღსორბცია დაბალი შეფარდებითი წნევების უბანში ( $\text{P}/\text{Ps}=0.1\text{-}0.2$ ) ხასიათდება მკვეთრი აღმავლობით, რაც ტიპიურია მიკროფორმინი ცეოლითები-სათვის, ხოლო ფარდობითი წნევების გაზრდით ( $\text{P}/\text{Ps}=0.40\text{-}0.50\text{-}0.60$ -ის ზევით) აღსორბცია მიმდინარეობს მეორად ფორმან სტრუქტურაში წყლის ორთქლის კონდენსაციის ხარჯზე. როგორც პირველი ცხრილიდან ჩანს ახალციხის საბადოს ფილიკსიტები PAL, PAU დაბალი თერმომდგრადობით ხასიათდება. ასე მაგალითად,  $350^{\circ}\text{C}$ -ზე ვაკუუმირებული ნიმუშების მიერ აღსორბირებული წყლის ორთქლის რაოდნობა  $\text{P}/\text{Ps}=0.40\text{-}0.50$  ტოლია  $0.083$  და  $0.080$   $\text{სმ}^3/\text{გ}$ ;  $200^{\circ}\text{C}$ -ზე ვაკუუმირებული ნიმუშებისათვის  $0.118$  და  $0.108$   $\text{სმ}^3/\text{გ}$ ; ამ შემთხვევაში აშკარაა ნიმუშების დაბალი თერმოსტაბილობა  $350^{\circ}\text{C}$ -ზე, რისი მიზეზიც ქანზე კალციუმის ჭარბი შემცველობაა სხვა კატიონებთან შედარებით (ცხრ.3), კალციუმით მდიდარი ნიმუშები დეპიდრატაციისას კარკასის შესუსტებას განიცდიან [3].

ნომერშებში PTS, PUSA ნატრიუმის კატიონები ადსორბციის ცენტრების მეტ ნაწილს წარმოადგენს და სრულად მისაწვდომი პოზიციები უჭირავთ ადსორბატის მოლეკულებთან ურთიერთექმედებისათვის, რაც გამოიხატა კიდევ ადსორბციის მაღალი მაჩვენებლებით  $a_{PTS}^{PSS}=0.130 \text{ სმ}^3/\text{გ}$  და  $a_{PUSA}^{PSS}=0.140 \text{ სმ}^3/\text{გ}$ . გამოკლეულია, რომ შედარებით დაბალი ადსორბციის უნარით წყლის ორთქლის მიმართ ხასიათდება PSH-კალიუმიანი ფილიპსიტი, რაც კალიუმის კატიონის სტერიული ფაქტორითაა გაპირობებული.

ცხრილი 1. ფილიპსიტშემკლელი ტუფების ადსორბციისუნარიანობა წყლის ორთქლის მიმართ  $20^\circ\text{C}$

ფილიპსიტი	ვაკუუმი-რების $t^\circ\text{C}$	$a, \text{სმ}^3/\text{გ}$ $v, \text{სმ}^3/\text{გ}$	P/Ps							
			0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
PAL	350	a	1.75	1.89	2.38	2.82	3.52	4.60	5.58	7.00
		v	0.032	0.034	0.043	0.051	0.063	0.083	0.101	0.126
	200	a	4.00	4.18	4.43	4.72	5.23	6.55	6.93	7.92
		v	0.072	0.075	0.080	0.024	0.087	0.118	0.125	0.142
PAU	350	a	1.70	1.80	2.32	2.78	3.50	4.42	5.18	6.33
		v	0.030	0.032	0.041	0.050	0.063	0.080	0.43	0.114
	200	a	4.05	4.25	4.55	4.85	5.15	6.01	6.83	8.01
		v	0.073	0.076	0.082	0.087	0.93	0.108	0.123	0.144
PTS	350	a	5.33	5.79	6.27	6.73	7.15	7.25	8.14	8.75
		v	0.096	0.104	0.113	0.112	0.128	0.130	0.146	0.157
	200	a	3.90	4.14	4.53	5.02	5.52	5.75	6.32	6.93
		v	0.070	0.074	0.081	0.086	0.099	0.103	0.114	0.125
PSH	350	a	4.43	4.58	4.93	5.28	5.72	6.33	6.88	7.63
		v	0.081	0.082	0.089	0.095	0.103	0.114	0.124	0.137
	200	a	4.00	4.15	4.43	4.71	5.12	5.55	6.25	6.85
		v	0.072	0.075	0.079	0.085	0.092	0.099	0.112	0.123
PUSA	350	a	5.53	5.79	6.27	6.73	7.15	7.76	8.14	8.95
		v	0.100	0.104	0.113	0.121	0.129	0.140	0.147	0.161
	200	a	4.93	5.08	5.43	5.78	6.22	6.83	7.38	8.13
		v	0.089	0.092	0.098	0.104	0.112	0.123	0.132	0.146

მეთანოლის ორთქლის ადსორბცია ბუნებრივ ქართულ ფილიპსიტშემცველ ტუფებზე (ცხრ.2)  $350^\circ\text{C}$ -ზე ვაკუუმირებული ნიმუშებისათვის შეფარდებით წნევათა მთელ ინტერვალში მინშენელოვნად ნაკლებია წყლის ორთქლის ადსორბციის უნართან შედარებით. PTS, PUSA ნიმუშები გამოირჩევიან თერმომდგრადობით და ფორების შედარებით დიდი ზომებით. ასე მაგალითად  $P/Ps=0.40$ -ზე ადსორბირებული წყლის და მეთანოლის ორთქლის რაოდენობა  $350^\circ\text{C}$ -ზე ვაკუუმირებული ნიმუშებისათვის შესაბამისად შეადგენს: PTS-თვის 0.130 და 0.159  $\text{სმ}^3/\text{გ}$ , PUSA-თვის 0.140 და 0.171  $\text{სმ}^3/\text{გ}$ . არსებითი სხვაობა წყლისა და მეთანოლის ადსორბციულ ტევადობებში განსაზღვრავს ფილიპსიტების მოლეკულურ-საცრულ თვისებებს.

მეთანოლის ორთქლის ადსორბციის იზოთერმები ფილიპსიტშემცველ ტუფებზე ბეჭის კონდინატებში 0.01-დან 0.20-მდე შეფარდებით წნევებზე გვაძლევს სწორხაზობრივ დამოკიდებულებას, რომლის საფუძველზეც გამოთვლილია ბეჭის განტოლების პარამეტრები და ფილიპსიტშემცველი ტუფების ხვედრითი ზედაპირები. ხვედრითი ზედაპირების მინშენელობები მოტანილია ცხრილში 2. როგორც ცხრილიდან ჩანს ხვედრითი ზედაპირების მნიშვნელობა დაბალია, რაც იმაზე მიუთიერდეს რომ მიკროფორმების დიდი ნაწილი შეუღწევადია მეთანოლის მოლეკულებისათვის. ისინი ადსორბირდებიან მხოლოდ კრისტალის ზედაპირზე.

კალევის შედეგებიდან გამომდინარე შეიძლება დავასკვნათ, რომ წყლის ორთქლის მიმართ მნიშვნელოვნი ადსორბციული ტევადობით ხასიათდება ფილიპსიტები ახალციხიდან, განსაკუთრებითა  $200^\circ\text{C}$ -ზე ვაკუუმირების შემდეგ. ფილიპსიტი წინაუბნიდან მსგავსად ამერიკული ნიმუშისა გამოირჩევა თერმოსტაბილობით და ფორების შედარებით დიდი ზომებით.

განსაზღვრულია ფილიპსიტების შიგაკრისტალურ სტრუქტურაში არსებული კატიონების რაოდენობა. დადგენილია ცალკეული უბნისათვის დამახასიათებელი კატიონური ფორმა.

გამოვლენილია ბუნებრივი ფილიპსიტების მკვეთრი მოლეკულურ-საცრული თვისება წყლის მოლეკულების მიმართ. მეთანოლის მოლეკულები ადსორბირდებიან მხოლოდ კრისტალის მეორადი ფორების ზედაპირზე.

ცხრილი 2. მეთანოლის ორთქლის ადსორბცია და ხვედრითი ზედაპირები ფილიპსიტშემცველი  
ტუფებისათვის  $t = 20^{\circ}\text{C}$  – ზე, გაგუემირების  $t = 350^{\circ}\text{C}$

ფილიპსიტი	$a, \text{მმოლ}/\text{გ}$ $v, \text{ლტ}^3/\text{გ}$	P/Ps							$S, \text{მ}^2/\text{გ}$
		0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.60	0.80	
PAL	a	0.15	0.17	0.25	0.30	0.49	0.59	0.77	45
	v	0.006	0.007	0.010	0.012	0.020	0.024	0.031	
PAU	a	0.12	0.15	0.25	0.35	0.54	0.64	0.79	56
	v	0.005	0.006	0.010	0.014	0.022	0.026	0.032	
PTS	a	1.93	2.72	3.46	3.66	3.93	4.10	4.25	137
	v	0.078	0.110	0.140	0.148	0.159	0.166	0.172	
PSH	a	0.69	0.77	0.86	0.99	1.31	1.46	1.83	137
	v	0.028	0.031	0.035	0.040	0.053	0.059	0.074	
PUSA	a	3.73	3.75	3.88	4.00	4.22	4.30	4.40	532
	v	0.151	0.152	0.157	0.162	0.171	0.174	0.178	

ცხრილი 3. ბუნებრივი ფილიპსიტების ელემენტურული უჯრედის კატიონური შედგენილობა

ნიმუში	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^+$	$\text{Mg}^+$
PAL	0.40	0.33	2.50	0.10
PAU	0.58	0.64	2.00	0.32
PTS	4.50	0.55	0.35	0.10
PSH	1.25	4.10	0.15	0.12
PUSA	4.70	0.50	0.30	0.10

#### ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Skhirtladze N. Genetic Groups of Georgian Zeolites, Their Main and Manifestations. Tbilisi, 1997, p. 27
2. Tsitsishvili G., Andronikashvili T., Kipov G., Filizova L. Natural Zeolites. – London: Ellis Horwood, 1992, p. 295
3. Natural Zeolites for the Third Millennium. Editor Garmine Collela and Frederik A. Mumpton De Frede Editore. Napoli, 2000, p. 481

#### ADSORPTION PROPERTIES OF PHILLIPSITE-CONTANING TUFFS OF GEORGIA

Georgi Tsitsishvili, Vladimer Tsitsishvili, Nanuli Dolaberidze, Manana Nijaradze, Nato Mirdzveli,  
Maia Alelishvili

#### SUMMARY

Adsorption capacity of samples taken from various sections (PAU, PAL) of Akhaltsikhe deposit, Tsinaubani and village Shukhuti of Guria region (PSH), preliminarily subjected to vacuum at 200 and  $350^{\circ}\text{C}$ , were studied at  $200^{\circ}\text{C}$  temperature with respect to water and methanol vapor - to characterize adsorption properties of phillipsite-containing tuffs of Georgia. It was proved that natural psillipsites of Akhaltsikhe deposit (PAU, PAL) are less thermostable and only the samples subjected to vacuum at  $200^{\circ}\text{C}$  possess significant adsorption capacity to water vapor. Phillipsite from Tsinaubani, which by its adsorption indices is closer to a sample of American deposit, is characterized by the better adsorption capacity. Natural phillipsite clearly reveal molecular-sieve properties to water molecules, while methanol molecules are adsorbed only on the surface of secondary pores of crystals.

#### АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФИЛЛИПСИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ ГРУЗИИ

Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили, Н.М.Долаберидзе, М.О.Нижарадзе, Н.А.Мирдзвели, М.В.Алелишвили

#### РЕЗЮМЕ

Для характеристики адсорбционных свойств природных филлипситсодержащих туфов Грузии изучена адсорбционная способность по парам воды и метанола образцов с верхнего и нижнего (PAU и PAL) участков Ахалцихе, с участка Цинаубани и села Шухути гурийского региона, предварительно вакуумированных при температуре  $200$  и  $350^{\circ}\text{C}$ . Установлено, что природные филлипситы месторождения Ахалцихе (PAU и PAL) являются менее термостабильными и только после вакуумирования при  $200^{\circ}\text{C}$  образцы характеризуются значительной адсорбционной способностью по парам воды, лучшей адсорбционной способностью характеризуется филлипсит участка Цинаубани, который адсорбционными параметрами приближен к американским образцам. Природные филлипситы ярко выражают молекулярно-ситовые свойства по отношению к молекулам воды, а молекулы метанола адсорбируются лишь только на поверхности вторичных пор кристалла.

## მანგანუმის იონიზაციული ფიზიკური და ორგანული ძიმის ინსტიტუტის შრომები

ნაწყლი დოლაბერიძე, ნათა ხაზარაძე\*, ნატო მირქველი, მანანა ნიუკარაძე, მარინა სულაძე

**\*აკაკი წერეთლის ქუთაისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი**

ბუნებრივი ცეოლითები, რომლებიც გამოირჩევიან საკმაო მექანიკური სიმტკიცით, აგრესიული არებებისადმი მდგრადიბით, იონმიმოცვლისუნარიანობით, დამკვიდრდნენ, როგორც აქტიური და უვექტური რეგნერირებადი სორბენტები ჩამდინარე წყლებიდან ისეთი ლითონების კატიონების გამოსაყოფად, როგორიცაა – ტყვია, მანგანუმი, თუთია და სხვა [1,2].

მანგანუმი მიეკუთვნება ბიოგენური მიკროელემნტების ჯგუფს. მიკროდოზებით იგი ადამიანის ჯანმრთელობისთვის საჭირო ელემენტს წარმოადგენს და მნიშვნელოვან ფუნქციასაც ასრულებს; მაგრამ ორგანიზმში დიდი რაოდენობით მოხვედრისას ამჟღავნებს მაღალ ტოქსიკურობას. მოქმედებს ნერვულ სისტემაზე, იწვევს მძიმე შემთხვევაში პარკისონიზმს, აზიანებს ფილტვებს. ამასთან გამანადგურებლად მოქმედებს ვაზსა და სხვა მცენარეებზე [3].

მანგანუმის დაბინძურებით გამოწვეული დაავადებები ჩნდება იქ, სადაც ხდება ატმოსფეროს, ნიადაგის და წყლების დაბინძურება თუჯის, ფოლადის, გალვანური ელემენტების, მეტალურგიული წარმოებების და სხვა სამრეწველო ნარჩენებით; ასეთ საწარმოს დასავლეთ საქართველოს რეგიონში ზესტაფონის ფეროშენადნობთა ქარხანა წარმოადგენს.

ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად აღიარებულია იონმიმოცვლითი სორბციის მეთოდი, რომელიც საკმაოდ სელექტიურია და ეკოლოგიური უსაფრთხოებით გამოირჩევა. სორბენტისა და მისი დამუშავების პირობების შერჩევის შემდეგ ამ მეთოდის გამოყენება უზრუნველყოფს შესაბამისი ლითონის გამოყოფას სხვადასხვა შედეგებილობის წყლებისგან.

კვლევის მიზანს შეადგენდა ახალციხისა (PA) და შუხუთის (PSH) საბადოს ფილიპსიტების, როგორც იონმიმოცვლელების დინამიკური იონმიმოცვლის ტევადლების განსაზღვრა და მათი გამოყენების შესაძლებლობის დადგენა მანგანუმით დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად.

მოდელური ხსნარებიდან მანგანუმის კატიონის დაჭრას ვანხორციელებდით დინამიკურ პირობებში ლაბორატორიული იონმიმოცვლელი სეეტების გამოყენებით. ექსპერიმენტისთვის შეირჩა დაწვრილმანებული ფილიპსიტის ფრაქცია ზომებით 0,25 მმ. შეისწავლებოდა, როგორც ბუნებივი, ისე ნატრიუმის კატიონებით მოდიფიცირებული ნიმუშები (NaPA, NaPSH), მიღებული ბუნებრივი სორბენტის დამუშავებითი 1 ნ ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარით. საშუალო სინჯები იტვირთებოდა ლაბორატორიულ იონმიმოცვლელ სეეტებში. სორბენტის ფენის სიმაღლე 5,5 სმ. ყველა ექსპერიმენტი ტარდებოდა დინამიკურ პირობებში მანგანუმშემცველი ხსნარის სვეტში გატარებით, ფილტრატში მანგანუმის იონის არყოფნამდე. ნაკადის ხაზობრივი სიჩქარე ფილტრაციისას იყო 1.0 სმ/წთ-ში. სეეტიდან გამომავალი ფილტრატი გროვდებოდა სინჯარებში 10 მლ-იანი ფრაქციებით და ისაზღვრებოდა მათში მანგანუმის შემცველობა ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრის გამოყენებით. მანგანუმშემცველი საწარმოო წყლის მოდელური ხსნარის გატარება სვეტში მიმდინარეობდა სორბენტის სრულ გაჯერებამდე. გამოთვლილია აღნიშნული ნიმუშების დინამიკური მიმოცვლითი ტევადლები ფილტრატში მანგანუმის კატიონის გამოჩენამდე (ცხრ.1.)

როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს ბუნებრივი ფილიპსიტები დინამიკური მიმოცვლის ტევადლით ჩამორჩებიან მონოკატიონურ ფილიპსიტების, მათში მოძრავი კატიონების ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) ნაკრების არსებობის გამო, რომელთაც იონმიმოცვლის კინეტიკური მახასიათებლების განსხვავებული აბსოლუტური მნიშვნელობები აქვთ. აღნიშვნული მეთოდიკით მანგანუმის საკვლევ ხსნარში კონცენტრაცია მცირდება 150 მგ/ლ-დან 3-5 მგ/ლ-მდე. ფილიპსიტის სორბციული ტევადლიბის აღდგენა მანგანუმის კატიონებთან მიმართებაში ხორციელდება ნატრიუმის ან კალიუმის ქლორიდების წყალხსნარების გამოყენებით. მრავალციკლიანი გამოყენების შემდეგ ნამუშევარი ფილიპსიტი გამოსაღებია პოლიფუნქციური მოქმედების (ნიადაგის სტრუქტურირება, მიკროელემნტების პროლონგირებული შეტანა, რეგულირებული დატენიანება) მიკრო სასუქად [4].

## ცხრილი 1. ფილიპსიტების დინამიკური იონმიმოცვლითი ტევადობები

სორბენტი	დინამიკური მიმოცვლითი ტევადობა, მგ-ებ/ლ
NaPA	2,5
PA	2,0
NaPSH	1.90
PSH	1.41

## ცხრილი 2 გამოსავალი ხსნარის კონცენტრაციის გავლენა ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ფილიპსიტებით მანგანუმის იონმიმოცვლით სორბციაზე

გამოსავალი ხსნარის კონც. C, გ.	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	
ცეოლითში Mn-ის შემცველობა, %	PSH	0.43	0.55	2.43	4.26	6.29
	NaPSH	0.82	0.91	2.88	4.65	6.83
	PA	0.63	0.76	2.85	4.53	7.15
	NaPA	0.92	1.05	3.25	5.21	8.35

## ცხრილი 3. ტემპერატურის და დამუშავების დროის გავლენა მანგანუმის იონის სორბციის პროცესზე ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ფილიპსიტებით

T°C	ცეოლითი	ცეოლითში მანგანუმის ჩანაცვლება, %		
		1სთ	3 სთ	5 სთ
25	PSH	-	-	0.8
	NaPSH	0.2	0.5	1.0
	PA	0.4	1.0	1.5
	NaPA	0.55	1.3	2.0
50	PSH	2.35	2.40	2.61
	NaPSH	4.00	4.05	4.22
	PA	4.45	4.50	4.45
	NaPA	4.70	4.85	5.02
100	PSH	2.45	2.65	2.85
	NaPSH	2.58	2.81	2.93
	PA	4.55	4.66	4.22
	NaPA	4.83	5.00	5.25

შევისწავლეთ ბუნებრივი ფილიპსიტებით მანგანუმის იონმიმოცვლით სორბციაზე ტემპერატურის, დამუშავების დროის, გამოსავალი ხსნარის კონცენტრაციის გავლენა. შედეგები მოტანილია ცხრილებში [2,3]. ექსპერიმენტის შედეგებიდან ჩანს, რომ პროცესის მიმდინარეობის დროის, ტემპერატურის და საწყისი ხსნარის კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს ბუნებრივი ცეოლითებით მანგანუმის იონების სორბციის ზრდას.

აღსანიშნავია, რომ პროცესი უფრო ინტენსიურად მიმდინარეობს PSH-ში, ვიდრე PSH-ში, რაც ალუმინისილიკატური კარკასის უარყოფითი მუხტის მაკომპენსირებელი, მიმოცვლაში მონაწილე, კატიონების რიცხვის სხვადასხვაობითა გამოწვეული [5]. ჩატარებული კვლევის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ბუნებრივი ფილიპსიტი ახალციხის საბაზოდან და მისი ნატრიუმიანი ფორმა ხასიათდება დიდი დინა-მიკური მიმოცვლის ტევადობით მანგანუმის კატიონის მიმართ. რაც ამ ცეოლითებით, მანგანუმის კატიონებისაგან, ჩამდინარე წყლების გაწმენდის საშუალებას იძლევა.

**ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА**

1. *Tsitsishvili G., Andronikashvili T., Kirov G., Filizova L.* Natural Zeolites. – London: Ellis Horwood, 1992, 295 p.
2. Natural Zeolites for the Third Millenium. Editor Garmine Collela and Frederik A. Mumpton de Frede Editore . Napoli, 2000, 481p.
3. ღვავეაშვილი ქ. მომწამლავი ნივთიერებები წარმოებაში, სოფლის მეურნეობასა და ყოფას ცხოვრებაში. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2008, 170 გვ.
4. ციციაშვილი ვ., დოლაბერიძე ნ., ალელიაშვილი მ. ბუნებრივი ფილიპსიტების, როგორც მიკროელემენტების მატარებლების პოტენციურად სასარგებლო თვისებების შეფასება. საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, 2003, ტ.29, 3-4, გვ. 271-276
5. *Van der Waal J.C., Van Bekkum H. J.* Porous Mat., 1998, p.288-293.

**ION-EXCHANGE SORPTION OF MANGANESE OVER NATURAL PHILLIPSITES**

Nanuli Dolaberidze, Natia Khazaradze\*, Nato Mirdzveli, Manana Nijaradze, Marina Suladze

\*Akaki Tsereteli Kutaisi State University

**SUMMARY**

Ion-exchange sorption of manganese was studied over natural phillipsite of Georgian origin (Akhalsikhe deposit-PA and Shukhuti deposit PSH). Their dynamic ion-exchange volume capacities are determined. Optimal conditions were defined at which maximum extraction of manganese cation was achieved from water solutions and when it was concentrated in aluminum silicate carcass of the zeolite. On the base of the obtained data phillipsite from the Akhalsikhe deposit has been recommended for cleaning drainage waters from manganese cations and for using worked zeolite as microelements-containing fertilizer.

**ИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ МАРГАНЦА НА ПРИРОДНЫХ ФИЛЛИПСИТАХ**

Н.М.Долаберидзе, Н.Т.Хазарадзе\*, Н.А.Мирдзвели, М.О.Нижарадзе, М.Б.Суладзе

\*Кутаисский Государственный университет им. А. Церетели

**РЕЗЮМЕ**

Изучена сорбция ионов марганца на природных филлипситах Грузии (месторождения Ахалцихе РА и месторождения Шухути РШ). Определены их динамические ионообменные ёмкости. Установлены оптимальные условия, при которых достигается максимальное извлечение катионов марганца из водных растворов и концентрирование в алюмосиликатном каркасе цеолита. На основании полученных данных рекомендовано использование филлипсита месторождения Ахалцихе для очистки сточных вод от катионов марганца и применение отработанного цеолита в качестве микроэлементсодержащего удобрения.

## THE METHOD OF ESTERIFICATION OF SOME AMINO ACIDS FOR SEPARATION BY CAPILLARY GAS-CHROMATOGRAPHY

Koba Amirkhanashvili, Nana Nadiradze, Rusudan Vardiashvili\*, Neli Sidamonidze\*, Shorena Gagua\*, Ketevan Gamkrelidze

*\*Iv. Javakhishvili Tbilisi State University*

Chromatography has become one of the most indispensable methods for separation of volatile and non-volatile biochemical compounds. Amino acids belong to non-volatile components and for their separation it is necessary to protect functional groups by oxidation, acetylation or alkylation.

The study of separation and determination of amino acid derivatives by the method of gas-adsorption chromatography covers comparatively few works, in spite of the process rapidity, its automatization accessibility and possibility to separate components with similar properties. This is caused by low volatility of these compounds. There are more scientific works in terms using of high effective liquid chromatography [3]. To increase the density of amino acid vapors, they are transformed into ethylic esters [1, 2]. But these methods do not give opportunity for the analyses of all amino acids and they are applicable only in the case if partial analysis of amino acids meets the requirements of a specific problem.

In the present work concerning the study of separation for some amino acids the following method has been used: methanol saturated with sulphuric acid ( $H_2SO_4$ ) was added to amino acid or amino acid mixture and obtained mixture was boiled within  $68-70^0C$  during 5 hours. The process of neutralization was conducted by 2N KOH, with its further transformation into a base, which was filtered and distilled on a water bath within  $40-50^0C$ . Obtained sample mixtures were analyzed by capillary gas-chromatography. The results were compared with Beyer's methods [2]. According to given methods, received amino acids are characterized by better vaporization.

A gas-chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) was used, column temperature was changing within  $100-200^0C$ , carbon dioxide was used as a mobile phase, flow rate 10-12 ml/sec. Methyl esters of amino acids were examined on stainless steel capillary column 40 m in length and 0.25 mm I.D. coated with stationary phase OV-1.

Table 1. Retention times ( $t_R$ ) of methyl esters of amino acids obtained through capillary column with OV-1, carrier gas  $CO_2$ , at the flow rate 10 ml/min.

<i>Esters of Amino Acids</i>	Column Temperatures $^0C$				
	135	145	155	165	175
alanine	0.55	0.55	0.45	0.35	0.35
valine	1.15	1.10	1.05	1.00	1.00
leucine	2.55	2.50	2.35	1.55	1.55
iso-leucine	2.70	2.70	2.45	1.45	1.35
asparaginic acid	6.50	6.30	5.35	3.30	3.10
glutamic acid	12.30	11.20	7.10	4.20	4.10
tryptophan	—	—	10.30	8.20	6.15

To estimate the separation of studied amino acid mixtures the following chromatographic characteristics have been calculated: retention time of separate compounds ( $t_R$ ), asymmetry factor at peak base ( $k_{as}$ ), number of theoretical plates ( $n$ ), and height equivalent to a theoretical plate ( $H$ ) [4, 5]. It is obvious that according to given data in tables 1-3, methyl esters of amino acids are eluted better from the column at  $165-175^0C$  in the following order: valine, alanine, leucine, iso-leucine, asparaginic-acid, glutamic-acid, tryptophan.

Table 2. Asymmetry factors ( $k_{as}$ ) for components of test mixtures on stationary phase OV-1 (column 40mx 0.25 mm), carrier gas  $\text{CO}_2$ .

Esters of Amino Acids	Asymmetry factors at peak base ( $k_{as}$ )				
	135	145	155	165	175
alanine	0.55	0.55	0.86	0.92	1.00
valine	0.54	0.57	0.75	0.90	0.95
leucine	0.87	0.88	0.90	0.91	0.91
iso-leucine	0.89	0.89	0.91	0.91	0.93
asparaginic acid	0.45	0.55	0.70	0.75	0.80
glutamic acid	0.45	0.45	0.75	0.75	0.81
tryptophan	—	—	0.65	0.67	0.75

Table 3. Number of theoretical plates (n) and height equivalent to a theoretical plate (H) for the separate compounds on stationary phase OV-1 (column 40m x 0.25 mm.) carrier gas  $\text{CO}_2$ .

Esters of Amino Acids	Column Temperatures $^{\circ}\text{C}$									
	135		145		155		165		175	
	n	H (mm)	n	H (mm)	n	H (mm)	n	H (mm)	n	H (mm)
alanine	3600	1.70	3600	1.70	6400	1.65	6500	1.61	6500	1.61
valine	2220	1.78	2220	1.78	3136	1.63	3136	1.63	3625	1.52
leucine	2766	1.68	3115	1.64	3453	1.52	3553	1.62	4333	1.29
iso-leucine	3330	1.51	3330	1.51	4000	1.40	4150	1.39	3683	1.20
asparaginic acid	2646	1.72	2479	1.76	3900	1.61	3900	1.61	3955	1.41
glutamic acid	2560	1.84	2560	1.84	2988	1.71	2991	1.63	3600	1.59
tryptophan	—	—	—	—	1124	3.57	1138	3.42	2875	2.39

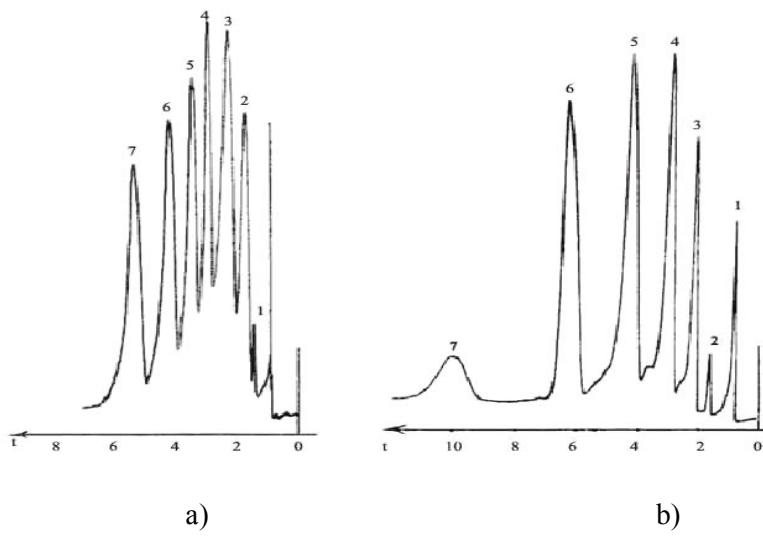


Fig.1. Separation of some amino acid mixture by etherification and acetylation at column temperatures  $165^{\circ}\text{C}$  a) and  $175^{\circ}\text{C}$  b).

Peaks: 1. valine, 2. alanine, 3. leucine, 4. iso-leucine, 5. asparaginic-acid, 6. glutamic-acid, 7. tryptophan.

The acetylation of some amino acid esters has been studied [2]. The separation of obtained amino acid mixtures was shown on the chromatogram [Fig. 1]. The acetylation of components turned to be better than the result of the etherification.

The usage of CO<sub>2</sub> as carrier gas, due to its high density, decreases the analysis time, improves asymmetry of chromatographic zones and increases column efficiency [6].

Proposed method of esterification of some optically inactive amino acid mixtures for capillary chromatographic separation gives satisfactory results and the usage of CO<sub>2</sub> as carrier gas improves elution and separation of studied amino acid component mixtures.

#### ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Берчфилд, Е. Сторсс. Газовая хроматография в биохимии. М. Мир. 1964, 619с.
2. Е.Н. Суназова. В.И. Трубников, К.И. Сакодынский. Газовая хроматография аминокислот., М. Наука, 1976, 80 с.
3. А. Хеншен, К.П. Хюпе, Ф. Лопспаут, В. Велтер. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии. М. Мир, 1988, с.678
4. А.Н. Король. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии . М.Мир, 1987, 260с.
5. К.Д. Амирханашвили, Н.И. Далбашили, Н.А. Надирадзе. Изучение адсорбционных свойств капиллярной колонки с неподвижной фазой SE-30 при использовании разных газ-носителей. GEN N1, 2002, с. 102

**რაცხატული ამინომჰავების აქროლადი ნაერთების მიღება და გათი დაყოფის  
კვლევა კაპილარულ ძრომატოგრაფიული მეთოდით**

კობა ამირხანაშვილი, ნანა ნადირაძე, რუსუდან ვარდიაშვილი\*, ნელი სიდამონიძე\*,  
შორეული გაგუა\*, ქეთევან გამყრელიძე

\* მუ. ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

#### რეზიუმე

კაპილარულ ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით ჩატარებულია ზოგიერთი რაცემატული ამინომჰავების მეთოლ-ეთერების ქრომატოგრაფიული კვლევა. შემუშავებულია ამინომჰავების აქროლად ნაერთებში გადაყვანის მეთოდიკა. მიღებულია ამინომჰავების მეთოლ-ეთერები და მათი აცილირებული ფორმები. კაპილარულ ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით შესწავლილია მიღებული ნარევების ანალიზი. კვლევები ტარდებოდა OV-1 უძრავი ფაზით დაფარული უჟონგავი ფოლადის სვეტზე (0.25მმx40დ.), აირ-მატარებლად გამოყენებულია ე.წ. “მძიმე აირი” CO<sub>2</sub> დადგენილია ამინომჰავების ეთერების ელექტრონული მიდევრობა: ალანინი, ვალინი, იზოლეიცინი, ლეიცინი, ასპარგინის მჟავა, გლუტამინის მჟავა, ტრიფტოფანი. ოპტიმალურ სამუშაო ტემპერატურად დადგენილია 165-175°C.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ РАЦЕМАТНЫХ АМИНОКИСЛОТ И ИХ РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Коба Амирханашвили, Нана Надирадзе, Русудан Вардиашвили\*, Нели Сидамонидзе\*, Шорена  
Гагуა\*, Кетеван Гамкрелидзе

\*Тбилисский Государственный Университет им. Иване Джавахишвили

#### РЕЗЮМЕ

Исследовано разделение метиловых эфиров и ацильных производных некоторых аминокислот на капиллярной колонке с неподвижной фазой OV-1. Показано, что применение CO<sub>2</sub> в качестве газа-носителя улучшает разделение компонентов смеси изучаемых аминокислот, увеличивает симметричность хроматографических зон, повышает разделительную способность и эффективность капиллярной колонки, сокращает продолжительность анализа.

## ასპარეზის პარბონიზირება ღრბანულ ნაერთებში

ლეილა ჯაფარიძე, ციალა გაბელია, ეთერ სალუქაძე, სპარტაკ უროტაძე

შესწავლილა საქართველოს ბენტონიტის – ასკანგელის კარბონიზირების პროცესი ორგანულ არეებში. დადგენილია, რომ კარბონიზირებისას მინერალის შიგაკრისტალური მესერის აღნაგობა არ იცვლება, გარე ზედაპირი კი იფარება ორგანული ნაერთების თერმოდესტრუქციის პროცესში. ნავთობპროდუქტებში კარბონიზირებული ასკანგელის, როგორც შემავსებლის, გამოყენება შესაძლებელია რეზინისა და სამშენებლო მასალების წარმოებაში. ნახშირწყლებით მოდიფიცირებული მაღალდისპერსული ასკანგელი რეკომენდირებულია სორბენტად უროლოგიაში.

კარბონიზირებული დისპერსული მინერალები კომპოზიციური მასალების სპეციფიკურ სახეობას წარმოადგენენ. მათი მიღება ხორციელდება ბუნებრივი დისპერსული სილიკატების თერმული დამუშავებით სხვადასხვა ორგანულ ნაერთებში. ამ გზით შესაძლებელია ორგანომინერალური ადსორბენტების, პოლიმერული არეების შემავსებლების, კერამიკული და სამშენებლო პერმეტული მასალების მიღება [1].

ნაშრომში მოყვანილია ასკანას ადგილმდებარების (საქართველო, ოზურგეთის რ-ნი) ბენტონიტური თიხის – ასკანგელის კარბონიზირების შედეგები განსხვავებული ქიმიური ბუნების ორგანულ ნაერთებში (ნახშირწყალბადები, ნახშირწყლები).

კვლევის მიზანს წარმოადგენდა პრაქტიკული დანიშნულების მქონე ასკანგელის კარბონიზირებული მოდიფიკაციების მიღება. ნახშირწყალბადებით (ნავთობის გამოხდის ზეთოვანი ფრაქცია  $300\text{--}450^{\circ}\text{C}$ ) მოდიფიცირებული ბუნებრივი ასკანგელის, როგორც შემავსებლის, გამოყენება შესაძლებელია რეზინის ნაკეთობებისა და სამშენებლო მასალების წარმოებაში. ნახშირწყლებით (მელასა, გლუკოზა) კარბონიზირებული მაღალდისპერსული ასკანგელი რეკომენდირებულია სამედიცინო სორბენტებად.

დადგენილია, რომ კარბონიზირების პროცესი დამოკიდებულია მოდიფიკატორისა და ობიექტის (თიხის) ბუნებაზე (დისპერსულობა, გაცვლითი კომპლექსის შედეგისაც). აქტიური მაპიდროვობიზირებელი უნარით ხასიათდებიან არომატული ნახშირწყალბადების მაღალი შემცველობის ნავთობპროდუქტები [2]. კარბონიზირების შედეგად ასკანგელის მაღალპიდროვილური თვისების შეცვლა ჰიდროგობურით დადასტურდა კოლოიდურ-ქიმიური თვისებების, კერძოდ, იონმიმოცვლითი, ელექტრული, დასველების სითბოს და გაჯირვებების უნარის მკვეთრი შემცირებით, რასაც თან ახლდა ბენზოლისა და სხვა ორგანული ნაერთების მიმართ ადსობციული მახასიათებლების ზრდა.

კარბონიზირებული ნიმუშების ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით კვლევის საფუძველზე (ფორმეტრია, იწ-სპექტროსკოპული, ელექტრონულმიკროსკოპული, რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული და თერმოგრაფიული ანალიზი) ახსნილია კარბონიზირების პროცესს ზოგიერთი თვისებულება [3]. კარბონიზირების პროცესი, როგორც ჩანს, განპირობებულია მოდიფიკატორის თერმული დაშლით, მისი ფაზური მდგომარეობით თიხის ზედაპირთან აქტიური ურთიერთმოქმედების მომენტში. კარბონიზირება მძიდინარებს მეზოორგებში, მიკროფორები მოდიფიკაციაში პრაქტიკულად არ მონაწილეობს. იწ-სპექტრებზე ვერ ხერხდება Si-C და Si-O-C კავშირების შესაბამისი შთანთქმის ზოლების დაფიქსირება, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ ნახშირბადოვანი ნაერთების ქიმიური ფიქსაცია ასკანგელის ზედაპირზე არ ხდება. ისინი ვერ აღწევენ მინერალის ფენებს შემორჩენილ სივრცეში, ასკანგელის საკონტროლო და კარბონიზირებული ნიმუშების შიგაკრისტალური მესერი ერთნაირია, გარე ზედაპირი კი დაფარულია ნახშირბადოვანი ნაშთის თანაბარი ფენით (ელექტრონულ მიკროსკოპულ სურათებზე არ შეიმჩნევა ცალკეული გრაფიტოვანი ჩანართები), რაც იწვევს თიხის ჰიდროფობიზაციას. ნახშირბადის და წყალბადის რაოდენობრივი განსაზღვრის საშუალებით გამოთვლილია თერმოდესტრუქციის პროდუქტების ელემენტური ფორმულები  $\text{CH}_{1,23}\text{-CH}_{1,68}$ , რომლებიც შეესაბამება 11,82–8,83% ნახშირბადის რაოდენობას (ცხრილი). ეს მაჩვენებელი კოქსის შედეგის შრომულის ფარგლებშია.

სოლარის ზეთით მოდიფიცირებული ბუნებრივი ასკანგელის გამოყენება შესაძლებელია შემავსებლად რეზინის წარმოებაში. კარბონიზირებული ასკანგელის გამოყენება ძვირადღირებული და

ცეცხლსაშიში ჭვარტლის ნაცვლად, აუმჯობესებს შრომისა და უსაფრთხოების პირობებს, ანიჭებს ნაკეთობას დრეკად-პლასტიკურ თვისებებს.

ცხრილი. ასკანგელის კარბონიზირებული ზედაპირების ელემენტური ფორმულები და C/H ზემცველობა

№	ნიმუში	C, %	H, %	C/H თანაფარდობის ფორმულა
1	სოლარის ზეთით მოდიფიცირებული ბუნებრივი ასკანგელი	1.82	1.40	CH <sub>1.23</sub>
2	გლუკოზით მოდიფიცირებული მაღალდისპერსული ასკანგელი	9.86	0.64	CH <sub>0.78</sub>
3	საკონტროლო – ბუნებრივი ასკანგელი	0	0.25	–

გლუკოზით და მელასით მოდიფიცირებული მაღალდისპერსული ასკანგელის, როგორც სორბენტის, გამოყენება რეკომენდირებულია უროლოგიაში, კრეატინინისა და კალიუმის იონების ადსორბციისათვის.

## ლიტერატურა—REFERENCES—ЛИТЕРАТУРА

1. Овчаренко Р. Ф. - Успехи коллоидной химии. ФАН, 1987, с. 41-62.
2. Меликадзе Л.Д., Годердзишивили К.Г., Зульфугаров Дж.И.; Изучение микроэлементов в нефти Грузии. Тбилиси, Мецниереба, 1976, с. 57-63.
3. Кобахидзе Б. И., Куридзе Л. В., Джапаридзе Л. К., Салуквадзе Э. Ш., Габелиа Ц. С., Кашиа Л. Ф. Термические свойства природного и карбонизированного бентонита аскангеля и его монокатионзамещенных форм; Известия АН Грузии, сер. хим., 2006, т. 32, №3-4, с 377-381.

## PROCESS OF CARBONIZATION OF ASKANGEL IN ORGANIC AREA

Leila Japaridze, Tsiala Gabelia, Eter Salukvadze, Spartak Urotadze

### SUMMARY

Process of carbonization of Georgian bentonite - askangel in organic area was investigation. No change in innercristallic structure of mineral was observed. But surface was covered by organic compound, products of thermo destruction. Askangel, carbonized in oil products, is recommended as filler in production of rubber and constructing germetrics, high dispersed Askangel, carbonized by hydrocarbons, in urology (for adsorption of creatine and potassium ions)

## КАРБОНИЗИРОВАНИЕ АСКАНГЕЛЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДЕНЕНИЯХ

Л.К.Джапаридзе, Ц.С.Габелиа, Е.Ш.Салуквадзе, С.Л.Уротадзе

### РЕЗЮМЕ

Изучен процесс карбонизации грузинского бентонита – аскангеля в органических средах. Установлено, что при карбонизации изменение строения внутрикристаллической решетки минерала не происходит, а внешняя поверхность покрывается продуктами термодеструкции органических веществ. Аскангель, карбонизированный в нефтепродуктах рекомендуется использовать в качестве наполнителей в производстве резин и строительных герметиков, а высокодисперсный аскангель (карбонизированный в углеводах), в урологии для адсорбции креатенина и ионов калия.

## ტოქსიკური აირადი და ორგანული ნაერთების ღრმა დაშანება მოწილიცირებული ცეოლითური კატალიზატორების თანაობისას

დალი იოსელიანი, ნელი ყალაბეგაშვილი, თამარ შატაკიშვილი

თანამედროვეობის უმნიშვნელოვანეს პრობლემებს შორის დღეისათვის განსაკუთრებით აქტიულურია გარემოს დაცვის პრობლემა. ავტოტრანსპორტისა და მრეწველობის განვითარებასთან ერთად გარემოს დაბინძურებამ ბევრად გადააჭარბა ეკოლოგიურად უსაფრთხო ზღვარს, განსაკუთრებით საშიშ დონეს მიაღწია საჰაერო ავზის დაჭუჭყანებამ.

გარემოს დაცვის ტექნოლოგიური საკითხების გადასაწყვეტად ყველაზე ეფექტური გზაა კატალიზური ღრმა დაუნვის რეაქციების გამოყენებით უნებელ პროდუქტებად ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) გარდაქმნა ისეთი მაღალტოქსიკური აირებისა, როგორიცაა: ნახშირბადის ოქსიდი, აზოტის ჟანგეულები და ორგანული ნივთიერებები. აღნიშნული მეთოდის პრაქტიკაში დასანერგად საჭიროა მაღალაქტიური და სელექტიური კატალიზური სისტემების შექმნა და არსებული კატალიზური სისტემების სრულყოფა.

უკნასკნელ წლებში ჟანგვის კატალიზატორებად გამოყენების თვალსაზრისით დიდ ინტერესს იმსახურებენ დაფენილი ოქსიდური და გარდამავალი ელემენტებით მოდიფიცირებული ცეოლითური კატალიზატორები. ისინი ხასიათდებიან მაღალი კატალიზური აქტიურობით, სელექტიურობით, სტაბილურობით და სხვა უნიკალური თვისებებით [1-2].

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში დიდი ხანია მიმდინარეობს გარდამავალი ელემენტებით მოდიფიცირებული სხვადასხვა სტრუქტურული ტიპის ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითური კატალიზატორების აქტიურობის და სტაბილურობის განმსაზღვრელი ფაქტორების კვლევა ნახშირბადის მონოქსიდის და ორგანული ნაერთების (ო, პ-ქსილოლების, ეთოლბენზოლის, ტოლუოლის) მოლეკულური ჟანგბადით დაუჯანვის რეაქციებში, ასევე ამ ფაქტორების დამოკიდებულების შესწავლა ცეოლითების მომზადების მეთოდებსა და მათი წინასწარი დამუშავების პირობებზე.

შესწავლითა ო,პ-ქსილოლების ღრმა დაუჯანვის რეაქციები ბუნებრივი ცეოლითის – კლინოპტილოლიტის (კლნ),  $\text{NaX}$  და  $\text{Al}_2\text{O}_3$  საფუძველზე დამზადებული კატალიზატორების თანაობისას [3-7]. მათი მომზადების მეთოდები და ცდის ჩატარების პირობები მოცემულია ნაშრომში [8].

თუ შევადარებთ გამოკვლეული კატალიზატორების თანაობისას ო,პ-ქსილოლების კონკრესიის ხარისხს (ცხრ. 1) მათი ღრმა დაუჯანვის რეაქციებში, ვნახავთ, რომ ყველაზე დაბალი აქტიურობა გამოაქვთ კლინოპტილოლიტის საწყისმა ფორმაში. მისმა მოდიფიცირებამ  $\text{HCl}$  და  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ით მკეთრად გაზარდა ქსილოლების კონკრესიის ხარისხი. ბუნებრივი კლინოპტილოლიტის დაბალი აქტიურობა სავარაუდოდ გამოწვეულია იმით, რომ ქსილოლის მოლეკულის დიამეტრი მეტად კლინოპტილოლიტის შესასვლელი ფანჯრის კინეტიკურ დიამეტრზე, ამიტომ მას არ შეუძლია შეაღწიოს შეგაკრისტალურ სტრუქტურაში არსებულ დამჟანგველ ცენტრებამდე. ზედაპირზე დამჟანგველი ცენტრების რაოდენობა კი მეტად მცირეა. კლინოპტილოლიტის მოდიფიცირებამ  $\text{HCl}$  და  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ხსნარებით გამოიწვია ცეოლითის დეკატიონირება, მისი ფორმების გაფართოება და დამჟანგველ ცენტრებამდე ქსილოლის მოლეკულების შეღწევადობის გაზრდა, რამაც შესაბამისად განაპირობა მისი აქტიურობის მატება [3].

დაღვენილია, რომ გარდამავალ (Fe, Co) და კეთილშობილ (Pd ან Pt) მეტალთა შეტანისას კლინოპტილოლიტში მნიშვნელოვნად იზრდება მათი ჟანგვითი უნარი და კონკრესიის ხარისხი. კატალიზატორებს, რომლებიც შეიცავენ გარდამავალ მეტალებს, აქვთ უნარი რეაქცია წარმართონ ღრმა დაჟანგვის მიმართულებით  $310^\circ\text{C}$ -ის ზევით და მაღალი მოცულობითი სიჩქარის პირობებში. რაც შეეხება კატალიზატორებს, რომლებიც შეიცავენ Pd და Pt, მათი მაღალი აქტიურობა აიხსნება იმით, რომ აღნიშნული კატალიზატორები მეტად აქტიურები არიან ნახშირწყალბადების დაჟანგვის რეაქციებში. სავარაუდო ცეოლითში ისინი განიცდიან მიგრაციას, გადაინაცვლებენ კატალიზატორის ზედაპირთან ახლოს, იკავებენ მეტად ხელსაყრელ ადგილებს დასაჟანვი მოლეკულების მიმართ, რის შედეგადაც იზრდება კატალიზატორის აქტიურობა და, შესაბამისად, ქსილოლების კონკრესია.

ცხრილი 1. ო- და პ-ქსილოლის ღრმად დაუანგვა ბუნებრივ მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლიტზე (მკლ), რეაქცის ტემპერატურა 400°C

№	კატალიზატორის შედენილობა, %	კონვერსიის ხარისხი, %		კატალიზატორის მომზადების მეთოდი
		ო-ქსილოლი	პ-ქსილოლი	
1	კლ	40,62	41,27	დაფენით
2	მკლ	84,79	84,34	წინასწარ მოდიფიცირებული HCl და NH <sub>4</sub> Cl
3	pd(2)/გლ	94,55	94,52	წ. მოდ. HCl და NH <sub>4</sub> Cl და დაუნით
4	Fe(5)/კლ	55,0	70,3	იონიმოცვლით
5	Fe(5)/გლ		56,7	დაფენით
6	Ag(2)/გლ	68,0	77,2	წ. მოდ. HCl და NH <sub>4</sub> Cl და დაუნით
7	1,01%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /კლ	69,0		გაზოადსორბციული
8	Co(5)Fe(5)/კლ		52,1	დაფენით
9	Ni(5)Cr(5,5)/კლ	70,2	45,30	დაფენით
10	NiCr/გლ	71,66	88,14	წ. მოდ. HCl და NH <sub>4</sub> Cl და დაუნით
11	Ag(2)Cu(6)/გლ	60,63	70,27	წ. მოდ. HCl და NH <sub>4</sub> Cl და დაუნით
12	АПК Pd(2)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,0	95,5	საწარმოო
13	ГИАП-8 Ni(8)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,0	57,0	საწარმოო

ნაჩვენებია, რომ ო,პ-ქსილოლების დაუანგვის პროცესში შეიძლება ეფექტურად იქნას გამოყენებული სამრეწველო (მეორადი) კატალიზატორი – АПК – Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ცხრილი 1). აღნიშნულ რეაქციებში შესწავლილია აგრეთვე კლინოპტილოლიტის ბაზაზე დამზადებული ბიმეტალური კატალიზატორები [4-6]. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული კატალიზატორების აქტიურობას განაპირობებს როგორც ელემენტის ბუნება, ასევე მისი რაოდენობა. ქსილოლების დაუანგვის რეაქციებში შედარებით მაღალი აქტიურობა გამოამჟღავნა NiCr/კლ კატალიზატორმა, ხოლო AgCu/კლ კატალიზატორის ნაკლები აქტიურობა შეიძლება აისხნას სპილენის შედარებით დიდი რაოდენობით (6%), რომელიც ბლოკავს ვერცხლის კატიონებს და ხელს უშლის ქსილოლის მოლეკულების შეღწევას კატალიზატორში.

პ-ქსილოლის ღრმა დაუანგვა შესწავლილია აგრეთვე Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> და ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების ბაზაზე მომზადებული რკინა-ქრომის მეტალურ კატალიზატორებზე, რომლებიც მიღებულია აქროლადი ნაერთების Fe(CO)<sub>5</sub> და CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ადსორბციით ზემოჩამოთვლილ სარჩულებზე [4]. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული ნაერთების ადსორბციის თანმიმდევრობის ცვლილება იწვევს კატალიზატორების შედენილობის შეცვლას. 300-350°C ტემპერატურაზე სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითის ბაზაზე მომზადებული კატალიზატორები შედარებით მაღალ აქტიურობას იჩენენ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ის საფუძველზე მომზადებულ კატალიზატორებთან შედარებით, რაც შეიძლება აისხნას სარჩულების ქემოსორბციის სხვადასხვა უნარით გამოყენებული Fe(CO)<sub>5</sub> და CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ნაერთების მიმართ.

გამონაბოლქვი აირების ეთილებენზოლისა და ტოლუოლისაგან გაწმენდის პროცესის შესწავლის მიზნით გამოკვლეულია ბუნებრივ კლინოპტილოლიტზე რკინის, ბისმუტის, მოლიბდენის და ვერცხლის ოქსიდებით დაფენილი და აგრეთვე, საწარმოო მეორადი (ნამუშევარი) კატალიზატორები АПК და ГИАП-8 (ცხრილი 2).

კვლევის შედეგებმა გვიჩვნა, რომ სხვადასხვა კატალიზატორებზე ტოლუოლის გარდაქმნის შედეგად მიღებული კატალიზატები შეიცავენ პარციალური და ღრმა დაუანგვის პროდუქტებს და მათი თვისიბრივი და რაოდენობრივი შედეგებილობა ზოგ შემთხვევაში მკვეთრად განსხვავდება. ნაჩვენებია, რომ 325-450°C ტემპერატურის და ტოლუოლის:ეანგბადი:წყალი=1:2:2 მოლური თანაფარდობის პირობებში ტოლუოლის უანგვის პროდუქტებს წარმოადგენენ ბენზალდეპიდ, ბენზოის მჟავა, ბენზოლი, ფენოლი, ნახშირბადის ოქსიდები და სხვა არაიდენტიფიცირებული პროდუქტები. ზემოთ ჩამოთვლილ კატალიზატორებზე პროცესი მიღის პარციალური და ღრმა დაუანგვის მიმართულებით. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/კლ და Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/კლ კატალიზატორებმა გამოამჟღავნეს უფრო მაღალი აქტიურობა ღრმა დაუანგვის რეაქციებში [9].

იგივე რკინის და ბისმუტის ოქსიდები და საწარმოო ნამუშევარი (მეორადი) – АПК და ГИАП-8 კატალიზატორები შესწავლილია ეთილებენზოლის ღრმა კატალიზური დაუანგვის პროცესში. გამოგლენილია ეფექტური კატალიზატორი АПК და დადგენილია რეაქციის ოპტიმალური პირობები.

აღნიშნულ კატალიზატორზე ნახშირბადის დიოქსიდის მაქსიმალური გამოსავალი შეადგინ 53%-ს ეთილბენზოლის 79% კონვერსიისას [10].

ცხრილი 2. ეთილბენზოლის და ტოლუოლის დაუანგვა სხვადასხვა კატალიზატორებზე

კატალიზატორი	ტემპ °C	საერთო კონვერსია, %		ტოლუოლის დაუანგვით მიღებული კატალიზატის შედგენილობა, %					არაიდენტ იფიცი- რუბული ნაერთი
		ტოლუ- ოლი	ეთილ- ბენზოლი	ტოლუ- ოლი	ბენზ- ალდე- ჰიდი	ბენზოის მჟავა	ბენზო- ლი	ფენოლი	
$\text{Ag}_2\text{O}/\text{ქლნ}$	350	64,2		53,5	15,4	10,5	13,1	1,3	6,2
	400	84,5		49,9	16,7	7,6	15,3	1,6	8,9
	450	86,1		40,2	16,6	2,5	18,2	-	10,0
$\text{MoO}_3/\text{ქლნ}$	350	53,1		73,8	7,6	4,0	6,0	0,2	8,1
	400	51,7		71,9	8,8	2,0	8,7	0,5	7,3
	450	60,3		67,3	10,7	1,2	10,5	1,3	9,6
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ქლნ}$	350	87,3	20,0	87,3	2,4	1,0	1,2	-	8,1
	400	83,8	26,0	83,8	7,6	0,6	1,5	0,3	9,2
	450	80,2	25,0	80,2	5,2	1,2	1,5	0,5	12,4
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ქლნ}$	350	45,4	28,0	96,7	1,3	-	0,4	-	1,6
	400	43,5	34,0	95,8	-	-	1,0	-	2,3
	450	51,3	42,0	95,3	0,9	-	1,0	-	3,7
АПК	350		69,0						
	400		73,0						
	450		75,0						
	500		79,0						
АПК ნამუშევარი	350		60,0						
	400		65,0						
	450		69,0						
	500		69,0						
ГИАП-8	350		41,0						
	400		52,0						
	450		55,0						
	500		62,0						

გამონაბოლქვი აირების ერთ-ერთი შემადგენელი ნაწილის – ნახშირბადის მონოქსიდის გაუცნებელყოფის მიზნით, მისი ნახშირორუჯანგამდე უნგვის რეაქციაში შესწავლილია სხვადასხვა კატალიზური სისტემები – კერძოდ, ბუნებრივი ალუმინისილიკატების კლინოპტილოლიტის, გუმბრინის (გ) და სინთეზური Y ტიპის ცეოლითის საფუძველზე დამზადებული კატალიზატორები, რომლებიც აქტიური ფაზის სახით შეიცავენ Pd, Fe, Co, Ni, Ag, Cu მეტალებს [11]. ნაჩვენებია, რომ რეაქციის ოპტიმალურ პირობებში (მოცულობითი სიჩქარე 1600 სთ<sup>-1</sup>, CO-ს კონცენტრაცია ნარევში – 3%, ტემპერატურა 250°, 400°C) შედარებით მაღალი აქტიურობა გამოავლინეს pd/ქლნ, Fe/ქლნ, Co/ქლნ კატალიზატორებმა. გარდამავალ ელემენტებს შორის ყველაზე მაღალი აქტიურობა გამოამჟღავნა Fe/ქლნ კატალიზატორმა. კლინოპტილოლიტში რკინის კატიონების ვალენტური მდგომარეობის დადგენის მიზნით Fe/ქლნ კატალიზატორის საწყისი და ნამუშევარი ფორმები შესწავლილია ელექტრონული პარამაგნიტურული ზაზა Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ნაწილობრივ გადადის ფერმაგნიტურ FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ფაზაში. სავარაუდო ამ ფაზების თანაარსებობა განაპირობებს უანგვის რეაქციის წარმართვას [11].

შესწავლილია სხვადასხვა სტრუქტურული ტიპის (Y, L, ერთონიტი და მორდენიტი) რკინაშემცველი კატალიზატორები CO-ს მოლეკულური უანგბადით [12] და ოქსილოლის ღრმა დაუანგვის რეაქციებში [7-13]. აღნიშნულ რეაქციებში სხვადასხვა მეთოდით დამზადებული ერთ-ერთი სტრუქტურული ტიპის, კერძოდ, რკინაშემცველი ფორმის ცეოლითების კინეტიკური მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში 3.

ზემოაღნიშნულ რეაქციებში რეანის ფორმის ცეოლითები ამჟღავნებრ უფრო მეტ კატალიზურ აქტიურობას, ვიდრე საწყისი ცეოლითები, აქტიურობა იზრდება რეანის შემცველობის ზრდასთან ერთად. ასევე მათ კატალიზურ აქტიურობაზე გავლენას ახდენს რეანის ცეოლითებში შეყვანის მეთოდიც, კერძოდ, კატალიზატორების მომზადების მეთოდის მიხედვით რეანაშემცველი ცეოლითების კატალიზური აქტიურობა მცირდება შემდეგი რიგის მიხედვით: გაზოადსორბციული  $>$  იონური მიმოცვლის მეთოდი  $>$  გაულენტვით [12]. ეს კარგად ჩანს თუ შევადარებთ სხვადასხვა მეთოდით მომზადებული რეანაშემცველი ცეოლითების „ატომურ კატალიზურ აქტიურობებს“ (ცხრილი 3). ანალოგოური აქტიურობის რიგი აღინიშნება ო-ქსილოლის უანგვის რეაქციებშიც [7].

ცხრილი 3. რეანაშემცველი Y ფორმის კატალიზატორების კინეტიკური მახასიათებლები CO-ს უანგვის რეაქციაში

ნიმუში	მომზადების მეთოდი	Fe %	W (CO+O <sub>2</sub> ) მოლკ/გ წმ 10 <sup>-16</sup> 350°C	E (CO+O <sub>2</sub> ) კპალ/გრ.მოლ
NaY		-	6	13
FeNaY	ადს.	8,6	773	10
FeNaY	იონმიმ.	7,7	55,3	10
FeNaY	გაუდ.	4,5	28,2	10
FeHNaY	ადს.	3,1	141	9

ცეოლითების კატალიზური აქტიურობა უანგვის რეაქციებში დამოკიდებულია მყარი ფაზის უანგბადის ძვრადობაზე, რომელიც შეფასებულია უანგბადის ჰეტეროგენულ-იზოტოპური მიმოცვლის მეთოდით [14].

ცნობილია, რომ pH  $> 1,2 \div 2$ -ის პირობებში რეანის კატიონები განიცდიან ნაწილობრივ ჰიდროლიზს და წარმოქმნიან დიმერებს. მათში რეანის იონები დაკავშირებულია უანგბადის „ზიდებით“, რომლებიც არ მიეკუთვნებიან ცეოლითის მესერს. ამდენად, რეანის კატიონები ცეოლითში იმყოფებიან ასოციატების ან უანგეულის შენართის სახით, რომელიც შეიცავს არასტრუქტურულ უანგბადს. ასეთი უანგბადი გაცილებით ადვილად მიმოცვლება მოლეკულურ უანგბადთან. სწორედ ამაში მდგომარეობს რეანის იონების პრომოტირებადი მოქმედება.

უნდა აღინიშნოს, რომ ო-ქსილოლის დაუანგვის რეაქციაში რეანაშემცველ ცეოლითში ძვრადი უანგბადის გაჩენასთან ერთად იცვლება სელექტიურობა – მცირდება პარციალური უანგვის პროდუქტების წილი და იზრდება ღრმა დაუანგვის პროდუქტების წარმოშობის წილი.

შეძლება დავასკვნათ, რომ CO-ს მოლეკულური უანგბადით და ორთო-ქსილოლის ღრმა დაუანგვის რეაქციებში რეანაშემცველი ცეოლითების უანგბადის ძვრადობასა და მათ აქტიურობას შორის არსებობს პირდაპირპროცესური დამოკიდებულება. მიღებული შედეგები შეიძლება რეკომენდირებული იქნას უანგვის რეალური კატალიზატორების დასამზადებლად.

## ლიტერატურა – REFERENCES

1. *Карнаухов Н.А., Цырульников П.Г., Доронин В.П.* Каталитическая очистка газов (Материалы V Всесоюзной конференции), Тбилиси, Мецниереба, 1989, с. 18-20.
2. *Попова Н.М.* Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М., Химия, 1991, 175 с.
3. *Чивадзе Г.О., Антошин Г.В., Метревели В.Г.* Исследование природного и модифицированного клиноптилолита в реакции окисления ксилолов. Известия АН ГССР, сер. хим. 1987, т. 13, №2, с. 111-115.
4. *Антошин Г.В., Вассерберг В.Э., Борисович И.Г., Чивадзе Г.О., Метревели В.Г., Зедгинидзе Р.Ш.* Превращение О-ксилола на железохромосодержащих катализаторах. Известия АН ГССР, сер. хим. 1990, т. 16, №1, с. 47-51.
5. *Иоселиани Д.К., Карабегашвили Н.Г., Наскидашвили Ц.И., Бурджанадзе М.Н., Гиоргадзе Н.Г.* Каталитическое окисление О-ксилола в газовой фазе. Известия АН Грузии, сер. хим. 2006, т. 32, №1-2, с. 89-91.

6. Ioseliani D., Naskidashvili Ts., Kalabegashvili N., Burdjanadze M., Vacheishvili M. Oxidation of P-xylol on metal-containing clinoptilolites and industrial (secondary) catalysts. Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences, Chem. series, 2007, vol. 33, №4, p. 425-427.
7. Chivadze G., Tsitsishvili G., Maisuradze G., Metreveli V., Zedginidze R., Antoshin G. Catalytic Oxidation of O-Xylene over Zeolites Modified with Transition Elements. The 8-th International Zeolite Conference, Amsterdam, 1989, p. 469-470.
8. Арешиძე Х.И., Чивадзе Г.О., Наскидашвили Ц.И.. Сообщ. АН ГССР, 69 (3), 605-608 (1973).
9. აოსელიანი დ., ნასკიდაშვილი ც., კალაბეგაშვილი ნ., გომერგაძე ნ., ჩხეიძე გ. ტოლუოლის კატალიზური დაქანვა აირად ფაზაში. საქ. ქმითური ჟურნალი, 2005, ტ. 5, №3, გვ. 258-261.
10. აოსელიანი დ., ნასკიდაშვილი ც., კალაბეგაშვილი ნ., ბალარჯიშვილი გ. ეთილბენზოლის კატალიზური დაქანვა აირად ფაზაში. საქ. ქმითური ჟურნალი, 2007, ტ. 7, №1, გვ. 60-61.
11. Иоселиани Д.К., Наскидашвили Ц.И., Бурджанадзе М.Н., Калабегашвили Н.Г. Окислениеmonoоксида углерода на металлоксодержащих катализаторах. Известия Академии наук Грузии, серия химическая, 2006, т. 32, №3-4, с. 294-297.
12. Чивадзе Г.О., Зедгинидзе Р.Ш., Борисович И.Г., Антошин Г.В. Окисление CO на синтетических цеолитах разных типов, модифицированных железом. Известия АН Грузии, сер. хим. 1990, т. 16, №4, стр. 308-310.
13. Ioseliani D., Zedginidze R., Borisovitch I., Antoschin G., Chkheidze G. Catalytic activity of iron-containing Y, L, M and E-zeolites in oxidation reaction of carbon oxides by nitrogen oxide. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 2001, v. 163, №1, p. 81-84.
14. Зедгинидзе Р.Ш., Антошин Г.В., Чивадзе Г.О., Метревели В.Г. Изотопный обмен кислорода в системах молекулярный кислород – цеолиты, модифицированные железом. Тбилиси, Мoамбе, 1996, т. 151, №1 стр. 110-112.

## ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОКСИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Д.К.Иоселиани, Н.Г.Калабегашвили, Т.Н.Шатакишвили

### РЕЗЮМЕ

Исследованы каталитическая активность и стабильность металл-цеолитных, оксидных и промышленных отработанных катализаторов в реакциях глубокого окисления алкилароматических углеводородов и окиси углерода. Подобраны оптимальные катализаторы в указанных реакциях. Показано, что предварительная обработка цеолита растворами HCl и NH<sub>4</sub>Cl и его модификация переходными и благородными металлами увеличивает каталитическую активность и селективность катализаторов; она зависит также как от количества металлов, так и от метода их введения. Наиболее благоприятным методом введения металлов является газоадсорбционный метод. Также показано, что каталитическая активность железных форм цеолитов в реакциях окисления зависит от подвижности кислорода твердой фазы, не принадлежащей к цеолитному каркасу, который значительно легче обменивается с молекулярным кислородом.

### DEEP OXIDATION OF TOXIC GAS AND ORGANIC COMPOUNDS ON MODIFIED ZEOLITE CATALYSTS

Dali Ioseliani, Neli Kalabegashvili, Tamar Shatakishvili

### S U M M A R Y

It is studied catalytic activity and stability of metal-zeolite, oxide and industrial worked out catalysts in reactions of deep oxidation of alkylaromatic hydrocarbons and carbonic oxide. Optimal catalysts are selected in mentioned reactions. It is shown that preparative treatment of zeolite with HCl and NH<sub>4</sub>Cl solutions and its modification by transition and noble metal increases catalytic activity and selectivity of catalysts; it also depends on metals quantity, as well as on method of their insertion. Gas-absorption method is the most preferable method of metals insertion. It is also shown that catalytic activity of zeolites' iron forms in oxidation reaction depends on mobility of oxygen of solid phase, which doesn't belong to zeolite structure, which significantly easily interchanges with molecular oxygen.

**მიღწევები პეტროგენულ კატალიზი პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური  
და ორგანული ძიმის ინსტიტუტი ბოლო 20 წლის (1990-2009 წწ)  
ბანგავლობაში**

ციური რამიშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმის ინსტიტუტში პეტროგენული კატალიზური პროცესების კვლევას სათავე დაუდო 1934 წ. აკადემიკოსმა ლ.ვ. პისარევსკიმ (იმ დროს ინსტიტუტს ეწოდებოდა საბჭოთა კავშირის მეცნიერებათა აკადემის საქართველოს ფილიალის თბილისის ქიმიური ინსტიტუტი) [1] და შემდეგ, 1947 წელს - აკადემიკოსმა ქრისტეფორე არეშიძემ, როდესაც ინსტიტუტში მისი თაოსნობით შეიქმნა „ნახშირწყალადგბის კატალიზური გარდაქმნების ლაბორატორია“, შემდგომში – „ორგანული კატალიზის ლაბორატორია“, რომელსაც ხელმძღვანელობდნენ სხვადასხვა დროს აკადემიკოსი ქ. არეშიძე (1947-1983 წწ), ქიმის მეცნიერებათა დოქტორი გ. ჩიგაძე (1983-1997 წწ) და ქიმის მეცნიერებათა კანდიდატი დ. იოსელიანი (1997-2006 წწ).

უკანასკნელი ორი ათეული წლის განმავლობაში ინსტიტუტის ორგანული კატალიზის ლაბორატორიაში კვლევის ძირითადი მიმართულება იყო უანგიო-ალგენით პეტროგენული კატალიზი და შესწავლითი იყო კატალიზატორები – ბუნებრივი და სინთეზური ალუმინისილიკატების (გუმბრინი, ასკანიტი, თიხამიწა, ბუნებრივი ცეოლითები: მორდენიტი, კლინიკტილოლითი) მოდიფიცირებული ფორმები.

1975 წელს ამ ლაბორატორიის ბაზაზე ჩამოყალიბდა აგრეთვე “თხევადი საწვავის ქიმიის ლაბორატორია” ქიმიის მეცნ. დოქტორის ე. ბენაშვილის ხელმძღვანელობით, რომელსაც ის უძღვებოდა 1990 წლამდე; 1990-1995 წლებში ამ ლაბორატორიას ხელმძღვანელობდა ტექნიკის მეცნიერებათა კანდიდატი კ. ჯაფარიძე და 1995-2006 წლებში – ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი თ. უჩანევიშვილი; აღნიშნულ ლაბორატორიაში კვლევების ძირითადი მიმართულება იყო ნავთობის მძიმე ფრაქციების ღრმა გადამუშავება კატალიზური სისტემების გამოყენებით.

1967 წლიდან ინსტიტუტის ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიაში ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების კატალიზური თვისებების კვლევას საფუძველი ჩაუყარა აკადემიკოსმა გ. ციციშვილმა. პრიორიტეტად იქნა დასახული პრაქტიკული დირექტულების მქონე ფუძე-მჟავური ტიპის კატალიზურ რეაქციებში კატალიზატორების სტრუქტურულ მასასითებლებსა და აქტიურობას შორის კავშირის ძიება, რომელსაც დიდი მნიშვნელობა აქვს პროგნოზირებადი თვისებების კატალიზატორების შექმნაში. საერთოდ, მყარი მჟავა-ფუძის კატალიზი პროგნენურ ბრიონსტედ-ლუისის კატალიზატორების თანაობით მიმდინარე პროცესებთან შედარებით არის ერთ-ერთი ეკონომიკური და ეკოლოგიური მნიშვნელობის სფერო კატალიზში, რადგანაც ეს პროცესები არაკორონიული და გარემოსთვის უსაფრთხოა, რაც თავიდან გვაცილებს მთელ რიგ პრობლემებს.

2006 წლიდან ინსტიტუტში კატალიზური პროცესების კვლევის ტრადიციას აგრძელებენ ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების კვლევის ლაბორატორიაში (ლაბორატორიის ხელმძღვანელი ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი თ. კორმახა) და ქიმიური ეკოლოგიის პრობლემურ ლაბორატორიაში (ლაბორატორიის ხელმძღვანელი – ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი ა. დოლიძე, 2009 წლიდან – აკადემიური დოქტორი ი. მიქაძე).

ინსტიტუტის აღნიშნულ ლაბორატორიებში ბოლო ოც წელიწადში პეტროგენული კატალიზის დარგში ჩატარებული სამეცნიერო კვლევების ძირითადი შედეგები ეხმანება გარემოს დაცვის პრობლემებს, ენერგეტიკულ და კატალიზის თეორიის საკითხებს.

გარემოს დაცვის ტექნილოგიური საკითხების გადაწყვეტისათვის მნიშვნელოვანია ღრმა ჟანგვის რეაქციების გამოყენება მაღალტოქსიკური ნივთიერებების (CO, NO<sub>x</sub>, HCN, გოგირდნაერთები და ზოგიერთი ორგანული ნაერთი) გაუვნებელობა მათი გარდაქმნით გარემოსთვის უვნებელ ნივთიერებებად: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. კერძოდ, მოლექულური ჟანგბადით ნახშირჟანგის CO<sub>2</sub>-მდე ღრმა ჟანგვისთვის შესწავლილი მრავალრიცხვანი მოდიფიცირებული კატალიზური ცეოლითური სისტემებიდან რეკომენდებულია რკინის შემცველი FAU(Y) ტიპის ცეოლითი, როგორც ეფექტური კატალიზატორი; აგრეთვე - რკინისა და კობალტის შემცველი კლინოპტილოლითი ორთო-ქსილოლის CO<sub>2</sub>-მდე ღრმა ჟანგვისთვის 400°C ტემპერატურაზე [2, 3].

ერთდროულად ორი ტოქსიკური აირის – NO-სა და CO-ს გაუენებლობისთვის შემუშავებულია ორიგინალური მეთოდი - კატალიზატორზე –რკინის და კალიუმის იონების შემცველ LTL ტიპის ცელითზე  $400^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ხდება NO-სა და CO-ს ნარევის დისპროპონირება ნახშირორეანგამდე და აზოტამდე [4].

რუსთავის ს/ს „Energy Invest“-ის საწარმო „აზოტის“ ცენტრალურ ლაბორატორიასთან ერთად შემუშავებულია ცინკმარილების სამქროს გამონაბოლქვი აირის 100%-ით HCN-გან და ნაწილობრივ CO-გან კატალიზური გაწმენდის ხერხი, რომელიც ეკრინომიკურად ძალზედ უფექტურია – გამონაბოლქვი აირს ატარებენ წინასწარ  $\text{H}_2$ -ის არეში აღდგენილ Cr-ის შემცველ კატალიზატორებზე ( $\text{Ni} - \text{Cr}$ ,  $\text{Ni} - \text{Al} - \text{Cr}$ ,  $\text{Ni} - \text{Cr} - \text{Al}$ ); ეს ნამუშევარი კატალიზატორები საწარმო „აზოტის“ ტერიტორიაზე იყო დასწყობებული და გამოუსადევარად ითვლებოდა. არსებითა, რომ ამჯერად ეს კატალიზატორები გამოიყენება მრავალჯერადად რეგენერაციის შემდეგაც [5].

აგრეთვე საწარმო მნიშვნელობისაა პრაქტიკულად დამუშავებული შემდეგი საკითხები:

- ამიაკის სინთეზისათვის საჭირო  $\text{H}_2$ -ის მისაღებად გამოყენებული ბუნებრივი აირის გასუფთავება  $\text{H}_2\text{S}$ -ის, მერკაპტანების და გოგირდშემცველი ნახშირწყალბადებისაგან კალიუმის იონებით მოდიფიცირებულ კლინოკტილოლითზე („ძეგვი“-ს საბადო, საქართველო) [6].
  - ამინომჟავების სამრეწველო წარმოებისათვის მათი ასიმეტრიული კატალიზური სინთეზი არაცილოვანი ნედლეულიდან სტერეოსეციფიკურ მეტალკომპლექსურ (Pd-ის შემცველ) კატალიზატორებზე. ეს გამოკვლევა ჩატარებული იყო ნ. ზელინსკის სახ. მოსკოვის ორგანული ქიმიის ინსტიტუტთან ერთად; პირველად იქნა განხორციელებული:
- ა) ადგილობრივი ნედლეულის – α-ნიტროზოკაპროლაქტამის დიასტერეოსელექტიური ჰიდრირება  $20^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ქირალურ Pd-ის კომპლექსურ კატალიზატორებზე. მიღებულია ძვირფასი ცხვველური საკვები: R-ლიზინი – 7%, S-ლიზინი – 12% გამოსავლიანობებით [7].
- ბ) აცეტილამინოდარიჩინის მჟავას S-ფენილეთილამიდის და აცეტილდეპილოთიროზინის S-ფენილეთილამიდის დიასტერეოსელექტიური ჰიდრირება S-ა-ფენილალანინში (50% გამოსავლიანობით), კატალიზატორი –Pd/CaO.

აგრეთვე აცეტილთიროზინის დიასტერეოსელექტიური ჰიდრირება S-ა-ფენილეთილენამიდში (22% გამოსავლიანობით) კატალიზატორებზე Pd/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  და Pd/გუმბრინი [8, 9].

ბენზინებში ბენზოლის შემცველობის 5 მოც.-% -მდე ნორმირებასთან და ტყვიის შემცველი ანგიდეტონატორების აკრძალვასთან დაკავშირებით მნიშვნელოვანია დაბალოქტანური ბენზინების გამდიდრება იზოაგებულების ნახშირწყალბადებით.

ნაჩვენებია, რომ სამგორის ნავთობის პენტან-ჰექსანის და ჰექსან-ჰექტანის ფრაქციის კატალიზური იზომერიზაციის და არომატიზაციის რეაქციებში ძალზედ უფექტურია ბუნებრივი ალ-ჟინისილიკატური (გუმბრინი, ასკანტი, პერლიტი, მორდენიტი, კლინოკტილოლითი, ანალციმიანი ქვიშაქვები) და სინთეზური ცეოლითური კატალიზატორები [10,11]. გერმოდ, მაღალსილიციუმიანი ცელითის წყლბადურ ფორმაზე (НЦВК,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=45$ ), რომელიც 0,5 მას% Pd და 0,8 მას.% იშვიათიმიწათა მეტალებს შეიცავს, სამგორის ნავთობის ვიწრო ფრაქციის  $\text{C}_5 - \text{C}_6$  იზომერიზაციით  $450^{\circ}\text{C}$ -ზე იზოპარაფინების გამოსავლიანობა იზრდება 62 მას%, რაც 11-14%-ით მეტია საწყის ნედლეულში მათ შემცველობასთან შედარებით [12].

ქრომის იონებით მოდიფიცირებულ ცეოლითურ კატალიზატორზე НЦВК ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=45$ ) სამგორის ნავთობის ბენზინის ვიწრო ფრაქციის  $\text{C}_5 - \text{C}_7$  არომატიზაციით  $280-350^{\circ}\text{C}$  არომატიზაციის ხარისხი იზრდება 49,0-53,5%-მდე, მაშინ როცა საწყის ფრაქციაში არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობა მხოლოდ 0,5%-ია [13].

აქტუალურია ცეოლითების და მეზოფირებულ ცეოლითურ კატალიზატორზე НЦВК ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=45$ ) სამგორის ნავთობის ბენზინის ვიწრო ფრაქციის  $\text{C}_5 - \text{C}_7$  არომატიზაციით  $280-350^{\circ}\text{C}$  არომატიზაციის ხარისხი იზრდება 49,0-53,5%-მდე, მაშინ როცა საწყის ფრაქციაში არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობა მხოლოდ 0,5%-ია [13].

აქტუალურია ცეოლითების და მეზოფირებულ ცეოლითურ კატალიზატორების მიღება ორგანული სინთეზის ფუძე-მჟავური ტიპის უმნიშვნელოვანესი რეაქციებისთვის, როგორებიცაა: ო-, მ-ჸილოლების იზომერიზაცია პ-ჸილოლის მისაღებად; ფენოლის ალკილირება მეთანოლით ბენზოლის ბირთვება და გვერდით ჯაჭვი ჩანაცვლების პროდუქტების მისაღებად; სურნელოვანი ნივთიერებების (ტრანს-იზოევეგენოლის და გერანილის) მისაღებად, პ-ევენოლის და ლინალოლოლის იზომერიზაცია, მეთანოლის დეპიდრატაცია; დიზელის საწვავის ეკოლოგიურად დასაშვები შემცვლელის – დიმეთილეთერის ან ნახშირწყალბადების მისაღებად.

ამ მიზნით კომპლექსურადაა შესწავლილი საშუალო, ფართო- და მეზოფორმოვანი მოლეკულური საცრების MFI, FAU(Y), BEA, MAZ, MOR, OFF ტიპის ცეოლითების და მეზოფორმოვანი MCM(Al)-41 და MCM(Si)-41 ალუმინისლიკატების, რომლებიც შეიცავდა მჟავური, ფუძე ბუნების და ჟანგვით-აღდგენითი ბუნების მოდიფიკატორებს, კატალიზური თვისებები აღნიშნულ რეაქციებში [14].

დადგენილია ფენოლის მეთანოლით ალკილირების რეაქციის კანონზომიერებები ცეოლითურ და მეზოფორმოვან კატალიზატორებზე. ნაჩვენებია, რომ ძლიერი ფუძე ბუნების კატალიზატორებზე, ძირითადად, მიმდინარეობს ორთო-ალკილირების რეაქცია, მჟავურ კატალიზატორებზე – C-ალკილირება კრეზოლების წარმოქმნით, ქსილენოლები კი ალკილირების მეორადი პროდუქტებია, რომლებიც მიღება ძლიერი მჟავური ბუნების კატალიზატორებზე, რომელთა ფორმების დიამეტრი  $7\text{ \AA}$ -ზე მეტია. პირველადაა ნაჩვენები ფენოლის ორთო-ალკილირებაში დიმეთილკარბონატის უკეთესი მაღალკილირებელი თვისებები, ვიდრე მეთანოლის; კერძოდ, CsBEA/CsOH კატალიზატორზე ფენოლის დიმეთილკარბონატით ალკილირებისას ფენოლის გარდაქმნის ხარისხი რამდენიმე ათეულჯერ იზრდება მეთანოლით ალკილირების რეაქციასთან შედარებით და ანიზოლის წარმოქმნის შერჩევითობა საკმაოდ მაღალია – 96% [15].

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე მოწოდებულია ფენოლის მეთანოლით ალკილირების რეაქციით ანიზოლის, კრეზოლების, ორთო-კრეზოლის და 2,4-ქსილენოლის მიღებისთვის შერჩევითი ბუნების ცეოლითური (HBEA) და მეზოფორმოვანი (HMCM(Al)-41) კატალიზატორები [15].

$^{13}\text{C}$  ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის *in situ* სპექტროსკოპული მეთოდის გამოყენებით მჟავურ და ფუძე ბუნების ცეოლითურ კატალიზატორებზე დადგენილია ფენოლის მეთანოლით ალკილირების რეაქციის განსხვავებული მექანიზმები და კატალიზატორების დეზეტივაციის მიზეზები [16].

კვლევების გარკვეული მიმართულება ეხება სურნელოვანი ნივთიერებების კატალიზურ სინთეზს.

- საქართველოში დაპატენტებულია პალადიუმის დიქლორიდის პოლიმორფული მოდიფიკაციის მანამდე უცნობი, უჩვეულოდ მაღალი კატალიზური აქტიურობა და 100% შერჩევითობა ოთახის ტემპერატურაზე პარაევენოლის სურნელოვან ნივთიერებად – ტრანსიზოვაგნოლად იზომერიზაციის რეაქციაში [17,18].
- ნაჩვენებია სურნელოვანი ნივთიერების – გერანიოლის მიღების შესაძლებლობა მეზოფორმოვან სისტემებზე ქინბის ზეთის შემადგენელი მესამადი სპირტის ლინალოოლის იზომერიზაციით [19].
- ჟანგვით-აღდგენითი ცენტრების შემცველ კატალიზატორებზე –  $\text{V}_2\text{O}/\text{დრმადლეალუმინირებული}$  მოლეკულური საცრები ბ-ფენილეთოლის სპირტის ჟანგვითი დეპიდრირებით მიღებულია სურნელოვანი ნივთიერება ფენილაცეტალდეპიდი [20].
- ბუთილის, იზობუთილის და იზოამილის სპირტების ეთილაცეტატით აცეტილირებით ცეოლითების (კლინოპტილოლითი, FAU(X)) საფუძველზე მომზადებულ კატალიზატორებზე რბილ პირობებში ( $115\text{--}150^\circ\text{C}$ ) მაღალი გამოსავლიანობებით მიღებულია შესაბამისი როტული ეთერები, რომლებიც გამოიყენება სურნელოვან ნივთიერებებად და გამზსნელებად [21, 22].

1990-2009 წლებში ინსტიტუტში პეტეროგენული კატალიზის დარგში შესრულებულია 90-დე სამეცნიერო ნაშრომი, გამოქვენებულია 3 მონოგრაფია, გაცემულია რამდენიმე საავტორო მოწმობა და პატენტი; ამ დარგში დაცულია ერთი სადოქტორო და 12 საკანდიდატო დისერტაცია.

აღნიშნულ პერიოდში პეტეროგენული კატალიზის დარგში ჩატარებული კვლევების შედეგები მოხსენებული და განხილული იყო 16 რესპუბლიკურ და საერთაშორისო კონფერენციაზე, მათ შორის ცეოლითების მე-13 და მე-15 კონფერენციებზე მონცელიესა (საფრანგეთი, 2001) და პეკინში (ჩინეთში, 2007).

თეორიული ქმითის განვითარების მიზეზდავად, ეფექტური კატალიზატორების შერჩევა კვლავ რჩება ემპირიკის სფეროში; ეს კი, ინტელექტუალური რესურსების გარდა, მოითხოვს ძალზედ მოცულობატევადი და სპეციფიური ექსპერიმენტული სამუშაოების ჩატარებას კატალიზური თვისებების გამოვლენისთვის, მიღებულ ნაერთთა სრულყოფილი თვისებითი, რაოდენობითი და სტრუქტურული იდენტიფიკაციისთვის. ამ მხრივ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში შედარებით მცირერიცხოვანი კატალიზატორი კოლექტივის მიერ (დაახლოებით ოცამდე წევრით) ჩატარებულია პეტეროგენული კატალიზის დარგში ძალიან დიდი მოცულობისა და პრაქტიკული მნიშვნელობის მქონე სამეცნიერო კვლევები.

ბოლო 20 წელიწადში ინსტიტუტში ჩატარებული პრაქტიკული და თეორიული დირებულების გამოკვლევები პეტეროგენულ კატალიზში უპირატესად ეხება ცეოლითების – ძალზედ პერსპექტიული მასალების კატალიზური თვისებების შესწავლას.

კატალიზის დარგში მსოფლიოში აღიარებული მეცნიერების K.Tanabe-ს (იაპონია) და W. Hölderich-ის (გერმანიის ფედერაციული რესპუბლიკა) მიხედვით 127 სამრეწველო ქიმიური პროცესიდან 103 მიმდინარეობს მყარი მჟავების, 10 – მყარი ფუტების და 14 – მჟავა-ფუტის ტიპის კატალიზატორების თანდასწრებით; ამთავან 40%-ზე მეტი სწორედ ცეოლითურ კატალიზატორებზე მოდის [23].

სავარაუდოა, რომ უახლოეს მომავალში პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში სათანადო დონეზე აპარატურული აღჭურვის პირობებში ღირსეულად გავრმელდება მეცნიერული კვლევები ქიმიაში საზოგადოდ და კონკრეტულად კატალიზში, როგორც მის მნიშვნელოვან დარგში, რომელიც განაპირობებს პროგრესს ეკონომიკაში.

#### ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет о работе тифлисского химического Института за 1934 г. АН СССР. Грузинский филиал. Тифлис. 1935 г.
2. Чивадзе Г.О., Зедгинидзе Р.Ш., Борисович И.Г., Антошин П. В. Окисление CO на синтетических цеолитах разных типов, модифицированных железом. //Известия. Академии Наук Грузии. Серия химическая. 1990. Т.16. №4. С. 308-310.
3. Чивадзе Г.О., Антошин П. В., Метревели В.Г. Превращение о-ксилола на Co- и Fe-содержащих природном и модифицированном клиноптилолитах. //Сообщения Академии Наук Грузии. 1991. Т.143. №3. С. 277-300.
4. Ioseliani D., Zedginidze R., Borisovich I., Antoshin G., Chkheidze G. Catalytic activity of iron containing Y, L, M and E zeolites in oxidation reaction of carbon oxides by nitrogen oxide.// Bulletin of the Georgian Academy of Sciences. 2001. V.163. N1. P. 81-84.
5. Гигилашвили Ц.В., Сихарулидзе Н.К., Иоселиани Д.К., Долидзе А.В. Каталитическая очистка промышленных выбросов производства цианистых солей от токсических соединений. "Материалы 2-го западноукраинского Симпозиума по адсорбции и хроматографии". Львов. 2000. С. 156-158.
6. Гигилашвили Ц.В., Сихарулидзе Н.К., Иоселиани Д.К., Андроникашвили Т. Г., Долидзе А.В. Очистка природного газа от серосодержащих соединений. "Материалы 2-го западноукраинского Симпозиума по адсорбции и хроматографии". Львов. 2000. С. 311-315.
7. Гоголадзе Д.Д., Курцикдзе Т.Д., Сараджисишивили К.Г., Чивадзе Г.О. Каталитический синтез лизина из капролактама.// Сообщения Академии Наук Грузии. 1990. Т.139. №1. С. 97-100.
8. Иоселиани Д.К., Курцикдзе Т.Д., Сараджисишивили К.Г., Долидзе А.В. Каталитический асимметрический синтез S-α фенилэтиламида ацетилтироцина. //Georgian Engineering News. 2003. N2. С. 159-160.
9. Иоселиани Д.К., Курцикдзе Т.Д., Сараджисишивили К.Г., Гиоргадзе Н.Г., Долидзе А.В. Каталитический асимметрический синтез S-α фенилэтиламида ацетилтироцина. //Georgian Engineering News. 2003. N2. С. 159-160.
10. ქვემოთ ე., ქვემოთ მ., ბაიდაშვილი თ. ორთო- და მეტაქსილოლების კატალიზური გარდაქმა მაღალილიცუმანის სინთეზურ ცეოლითებზე. //საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე. 1991. ტ.141. 2. გვ. 330-333.
11. Бенашвили Е.М., Жгенти Ш.Ш., Баидошвили О.С. Диспропорционирование толуола на водородной форме высококремнистого синтетического цеолита. //Известия Академии Наук Грузии. Серия химическая. 1994. Т.19. №4. С. 70-73.
12. Церодзе Н.П., Ноникашвили Н.У., Долидзе А.В., Учанейшвили Т.Г. Каталитическая изомеризация пентан-гептановой фракции прямогонного бензина Самгори- Сартичальской нефтесмеси.// Химический журнал Грузии. 2006. Т.6. №4. С. 379-380.
13. Ноникашвили Н.У., Баидошвили О.С., Учанейшвили Т.Г. Долидзе А.В. Каталитическая ароматизация узких и широких фракций прямогонного бензина в присутствии высококремнистых синтетических и природных цеолитов, модифицированных ионами хрома.// Химический журнал Грузии. 2006. Т.6. №5. С. 519-522.
14. Рамишвили Ц.М. Каталитические свойства цеолитных и мезопористых молекулярных сит в реакциях органического синтеза. Автореферат докторской диссертации. ИФОХ им. П.Меликишвили. Тбилиси, 2006. с. 84.
15. Рамишвили Ц.М., Князева Е.Е., Ющенко В.В., Пономарева О.А., Иванова И.И. Алкилирование фенола диметилкарбонатом и метанолом на модифицированных цеолитах и мезопористых материалах. //Нефтехимия. 2005.Т.45. №3. С. 219-224.
16. Бородина И.Б., Помахина Е.Б., Рамишвили Ц.М., Пономарева О.А., Ребров А.И., Иванова И.И. Механизм метилирования фенола на цеолитных катализаторах кислотного и основного типа.// Журнал физической химии. 2006. т.80. №6. С.1022-1028. The mechanism of phenol methylation on acid and basic zeolite catalysts. //Russian Journal of Physical Chemistry. 2006. V. 80. №6. P. 892-898.

17. რამიშვილი ც. ბ., ჩარგვაიანი დ.კ., გაბელია ც. გ., კაშავა ლ. დ., ნ.გ. გვოლაშვილი. ევენტუალუს იზოევგნოლად კატალიზური გარდაქმნის ხერხი. საქართველოს პატენტი P2089. 1999.
  18. Рамишвили Ц.М., Чарквиани М.К., Цицишивили В.Г., Джапаридзе Л.К., Чиквадзе Э.Н. Изомеризация паразвгенола в изоэвгенол в присутствии хлористого палладия. Изомеризация паразвгенола в изоэвгенол в присутствии хлористого палладия. //Азербайджанский химический журнал. №4. 2004. С. 47-52.
  19. Рамишвили Ц.М., Ющенко В.В., Чарквиани М.К. Катализическое превращение линалоола и линалилацетата на широкопористых цеолитах и MCM-41. //Вестник МГУ, Серия 2. Химия. Т. 62. №4. С. 223-229. //Moscow University Chemistry Bulletin. 2007. V. 62. №4. pp. 180-186.
  20. Ramishvili Ts., Tsitsishvili V.G., Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Yushchenko V.V. Oxidative dehydrogenation of beta-phenylethyl alcohol over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-containing high dealuminated molecular sieves. 15<sup>th</sup> International Zeolite Conference, August, 12-17, 2007. Beijiling. China. In: Recent Research Reports Book. 2007. R-11-04.
  21. Долидзе А.В., Иоселиани Д.К., Баларджишвили Г.И., Калабегашвили Н.Г., Вачейшвили М.Л., Самхарадзе Л.О., Надирадзе Н.А. Перэтерификация этилацетата изобутиловым спиртом в гетерогенной системе. //Известия Национальной Академии Наук Грузии. Серия химическая. 2008. Т.34. N4. С.399-400.
  22. Долидзе А.В., Калабегашвили Н.Г., Баларджишвили Г.И., Иоселиани Д.К., Рамишвили Ц.М., Самхарадзе Л.О., Вачейшвили М.Л. Ацетилирование бутилового и изоамилового спиртов этилацетатом на модифицированных формах клиноптилолита.//Известия Национальной Академии Наук Грузии. Серия химическая. 2009. Т.35. N1. С. 29-31.
  23. Tanabe K., Hölderich W. Industrial application of solid acid-base catalysts.//Applied Catalysis A: General. 1999. V.181. P. 399-434.

**ДОСТИЖЕНИЯ ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. П.Г. МЕЛИКИШВИЛИ В ОБЛАСТИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА ЗА  
ПОСЛЕДНИЕ 20 ЛЕТ (1990-2009)**

РЕЗЮМЕ

Дается обзор научно-исследовательских работ, проведенных за последние 20 лет в Институте химии им. П.Г.Меликишвили, в том числе в содружестве с учеными других стран, в области гетерогенного катализа, в основном цеолитного катализа, и касающихся защиты окружающей среды, проблем энергетики, получения аминокислот, душистых веществ и других вопросов.

## **ACHIEVEMENTS OF PETRE MELIKISHVILI INSTITUTE OF PHYSICAL AND ORGANIC CHEMISTRY IN HETEROGENEOUS CATALYSIS OVER PAST 20 YEARS (1990-2009)**

TSIURI RAMISHVILI, VLADIMIR TSITSISHVILI

## SUMMARY

**SUMMARY**  
Review of research conducted at the Petre Melikishvili Institute of Chemistry on their own and in collaboration with scientists from other countries over the past 20 years in the field of heterogeneous catalysis, mainly zeolite ones, and about the environment protection, energy-saving problems, preparation of amino acids, aromatic substances, etc.

## ნაცომოდივიციანებული კლინოატილოლიტის გამოყენების შესაძლებლობა საშენ მასალათა დანამატებად

გიორგი წინწყალაძე, ვლადიმერ ციციშვილი, რაფელ სხვიტარიძე\*, ბელა კეშელავა\*,  
თინათინ შარაშენიძე, მანანა ბურჯანაძე

*\*კირიაკ ზავრიევის სამშენებლო მექანიკისა და სეისმომედეგობის ინსტიტუტი*

ადგილობრივი რესურსებისა და თანამედროვე ტექნოლოგიების გამოყენებით, ბაზარზე კონკურენტუნარიანი მაღალტექნოლოგიური სამშენებლო მასალებისაგან დამზადებული პროდუქციის წარმოება, ეკონომიკის ერთ-ერთი პრიორიტეტული მიმართულებაა. ქვეყნის აღმშენებლობასთან ერთად ასეთი ტიპის მასალებზე მოთხოვნილება იზრდება. XXI საუკუნეში ნანოტექნოლოგიები, მასალათა წარმოებაში ერთ-ერთი ყველაზე უფრო პერსპექტიული სფეროა მათი გამოყენება საშუალებას იძლევა შეიქმნას მრავალფუნქციური, ნანომოდიფიცირებული მაღალტექნოლოგიური საშენი მასალები - პირველ რიგში ცემენტი და ბეტონი [1].

კომპოზიციური საშენი მასალების სტრუქტურის მოდიფიცირების ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული მეთოდი – მათ შემადგენლობაში მაღალატექნიური ნანოდანამატების შეყვანაა. თანამედროვე სამეცნიერო მასალათმცოდნეობაში ძირითად ნანომოდიფიცირებულ დანამატად სხვადასხვა წარმოების წვრილდისპერსიული სილიციუმისა და ალუმინის ოქსიდები გამოიყენება. ბუნებრივი ცეოლითებიც ასევე საინტერესო მინერალურ დანამატად შეიძლება განვიხილოთ [2].

ჩვენს მიერ სამშენებლო ცემენტის დანამატად გამოყენებული იყო კასპის რ-ნის ზემო ზანდაკის ადგილმდებარების ბუნებრივი ცეოლით-კლინიპტილოლიტი. ნიმუშებში ცეოლითური ფაზის შემცველობა იცვლებოდა 65%-დან 85%-მდე. მინარევების სახითაა ძირითად თიხები, კვარცი, მინდვრის შპატი, რომლებიც ექსპერიმენტის დროს ცეოლითის თვისებებზე გავლენას ნაკლებად ახდენდნენ.

ბუნებრივი ცეოლითები კრისტალური, ჰიდრატირებული ალუმინისილიკატებია. მათი მესერის კრისტალური სტრუქტურა შეიცავს სიცარიელეებს, რომლებიც დაკავებულია თავისუფლად მოძრაობის უნარის მქონე იონებით და წყლის მოლექულებით. ექსპერიმენტულმა მონაცემებმა აჩვენა, რომ ცემენტის დანამატის ნაწილაკების ზომები პირდაპირ კავშირშია მიღებულ სუბსტანციის დიფუზიურ თვისებებთან. რაც უფრო დიდია დანამატის მოლექულის ზომები, მით უფრო იზრდება სიბლანტე და არ იცვლება დიფუზიის სიჩქარე. მცირე ზომის მოლექულების მქონე დანამატები ანელებენ იონურ დიფუზიას.

ცეოლითები გამოირჩევიან მაღალი ადსორბციული თვისებებით, ამიტომ ასეთი დანამატის შეტანა ცემენტის შემადგენლობაში ზრდის წყლის ხარჯს, რომელიც ბეტონების წარმოქმნის დროს არასასურველია. ამიტომ ჩვენ ამოცანას შეადგენდა ისეთი ტიპის ნანოდანამატები შეგვემნას, სადაც შემცირებული იქნებოდა წყლის ხარჯი.

სხვა მინერალური დანამატებისაგან განსხვავებით ცეოლითები შედარებით დაბალი თერმული მდგრადობით გამოირჩევიან, ამიტომ გარკვეულ ტემპერატურამდე დამუშავებით, შეიძლება მოვახდინოთ მათი სტრუქტურის ნაწილობრივი რღვევა, რომელიც გამოიხატება ცეოლითების სტრუქტურული გრძელი ჯაჭვის დაწყვეტით, ფორიანობის შემცირებით და ზედაპირული მოცულობის გაზრდით, რაც ცეოლითის ამორფიზაციითაა გამოწვეული; ერთი სიტყვით, შეიძლება მოვახდინოთ ცეოლითის "თერმული ნანომოდიფიცირება".

სხვადასხვა ტემპერატურაზე დამუშავებული კლინოპტილოლიტი შესწავლილ იქნა თერმული ანალიზისა და ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდებით. ცეოლითის თერმული ანალიზით შესწავლამ გვიჩვენა, რომ  $300^{\circ}\text{C}$ -ზე გახურების შემდეგ ნიმუში აღიღებს საწყისი დანაკარგის დაახლოებით 84% წყალს,  $500^{\circ}\text{C}$ -ზე გახურების შემდეგ 63%-ს,  $600^{\circ}\text{C}$  – ზე 37%-ს, ხოლო  $700^{\circ}\text{C}$  – ზე 3%-ს.

ი.წ. სპექტროსკოპიის მეთოდით სტრუქტურული ცელინპტილოლიტი შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ცეოლითური ფაზის შემცველობა ნიმუშში სხვადასხვა ტემპერატურაზე დამუშავებით შემდეგნაირად იცვლება (ცხრილი 1).

ამრიგად, ი.წ. სპექტროსკოპიის მონაცემები თითქმის სრულ თანხვდრაშია თერმული ანალიზის შედეგებთან.

**ცხრილი 1. საწყისი ცეოლითური ფაზის შემცველობის (%) დამოკიდებულება  
ტემპერატურულ დამუშავებაზე**

ტემპერატურა $^{\circ}\text{C}$	D $\frac{630}{460}$	ცეოლითური ფაზის შემცველობა, %
20	0,401	100
300	0,400	99,0
500	0,250	60,3
600	0,201	50,1
700	0,112	28,1
750	0,024	6,0

სხვადასხვა სამშენებლო კონსტრუქციების ხარისხის გასაუმჯობესებლად წარმატებით გამოიყენება პლასტიფიკატორები ან სუპერპლასტიფიკატორები, რომლებიც მოდიფიცირებული პოლიმერების საფუძვლზე დამზადებულ სპეციალურ თხევად დანამატებს წარმოადგენენ. მათი ბეტონთან შერევა ამცირებს წყლის ხარჯს, ამარტივებს დამუშავების პროცესს, ზრდის ბეტონის სიმტკიცეს, სიგლუვეს და ა.შ. ყოველივე ეს კი განსაზღვრავს ბეტონის ეპონომიას. ჩვენ ჯერ ვახდენდით დისპერგირებული ცეოლითის დეკორატულის 400 $^{\circ}\text{C}$ -ზე, ხოლო შემდეგ მის ნანომოდიფიცირებას თხევადი პლასტიფიკატორებით Sikament MR-50 და Sikament 32N-ით. პლასტიფიკატორებით ნანომოდიფიცირების შემდეგ ი.წ. სპეციალურ სკოპიის მეთოდით ცეოლითების სტრუქტურის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ სტრუქტურა შესამჩნევად არ იცვლება, თუმცა გარკვეულწილად ხდება მისი დეფორმაცია. ამ ნიმუშებზე წყლის ორთქლის აღსორბციის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ თუ კლინოპტილოლიტის საწყისი ფორმის აღსორბცია 4,75 მმოლ/გ იყო, ნანომოდიფიცირების შემდეგ ნიმუშებზე აღსორბციამ შესამჩნევად მოიკლო და შესაბამისად, ერთ შემთხვევაში 1,84 მმოლ/გ გახდა, ხოლო მეორე შემთხვევაში 1,53 მმოლ/გ. აქედან შეიძლება დავასკვნათ, რომ პლასტიფიკატორებმა მხოლოდ კლინოპტილოლიტის ორგანზომილებიანი არხების ნაწილობრივი ბლოკირება მოახდინა, რამაც შესაძლებლობა მოგვცა ცემენტებში ცეოლითური დანამატის შეტანის შედეგად გაზრდილი წყლის ხარჯი შეგვემცირებინა და მისი ხარისხი გავვეუმჯობესდინა.

ცეოლითშემცველი ცემენტის ტესტირების შედეგებმა გვიჩვენა (ცხრილი 2), რომ გამომშრალი და განსაკუთრებით გამომწვარი ცეოლითის შეყვანა ცემენტის შემადგენლობაში, აუმჯობესებს მის ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებს. 20% ცეოლითის დამატება, თუ ის გამომშრალია, იძლევა საშუალებას დამზადდეს M400 D20 და M500 D20 პორტლანდცემენტი. 35% თერმოდამუშავებულ ნანომოდიფიცირებულ ცეოლითის ცემენტის შემადგენლობაში შეყვანით შესაძლებელია დამზადდეს M300 ან M400 პუცოლანური (სულფატომედევი) პორტლანდცემენტი. გამომწვარი ცეოლითი აჩქარებს ცემენტის გამყარების სიჩქარეს.

**ცხრილი 2. ცეოლითშემცველი ცემენტის ტესტირების შედეგები**

№	ცემენტის შედგენილობა				ნარჩენი საცენტრზე №008	ხელისა ზე ნარჩენი ტედასარი ბლეინის მიხედვით გ/სჭ	წყალი ნორმალური სისქის ცომბისათვის, %	ხსნარის მახსიათებლები		მექანიკური სიმტკიცე, კგ/სმ <sup>2</sup>				
	კლინ	თაბაშირი	ცეოლითი, 200 $^{\circ}\text{C}$ 1სთ	ცეოლითი, 600 $^{\circ}\text{C}$ 15წთ				შ/ც	გაშლა სმ	ღუნვაზე				
										3 ღლე	28 ღლე			
1	90	5	-	-	5	3300	25,7	0,38	115	54	55			
2	80	5	15	-	5	4000	26,3	0,4	115	49	61			
3	75	5	20	-	5	4600	27,3	0,4	112	40	70			
4	75	5	-	20	4,5	4300	27,0	0,4	115	47	69			
5	60	5	35	-	5	4400	31,3	0,4	105	26	59			
6	60	5	-	35	5	5900	31,0	0,4	112	33	60			
										180	460			

ცეოლითების პლასტიფიკატორებით ნანომოდიფიცირების შემდეგ ცეოლითშემცველი ცემენტების ტესტირებამ გვიჩვენა (ცხრილი 3), რომ პლასტიფიკატორებით ცეოლითის ნანომოდიფიცირებამ საგრძნობლად შეამცირა წყალცემების ფარდობა, გაზარდა მისი მექანიკური მახასიათებლები და დააჩქრა შეკვრის ვადები.

ცხრილი 3. პლასტიფიკატორებით ნანომოდიფიცირებული ცეოლითის შემცველი ცემენტების ტესტირების შედეგები

სერია	ცემენტის შედგენილობა				დაზღვების სიურნენი ნარჩენი საკრებულო №008	წ/გ	შეკვრის ვადები სთ-წთ		სიმტკიცის ზღვაზე გუმშვაზე კგ/სმ <sup>2</sup> *28დღე
	კლინიკი	თაბაშირი	ცენტრი, 400°C	პლასტიფიკატორი			დაზღვების დრო	დასაცული	
I	75	5	20	-	10	30,0	2 - 40	4 - 00	300
II	75	5	20	1% Sikament MR-50	10	26,7	2 - 00	3 - 20	360
III	75	5	20	1% Sikament 32N	10	26,7	2 - 25	3 - 50	370

### ლიტერატურა – REFERENCES

1. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанообъектов. Монография-Бельгород, БГТХ им. В.Г.Шухова, 2005, 105с.
2. Королев А.С., Хакимова Э.Ш. Мелкозернистые бетоны с наполнителями синтетического цеолита – Москва. /Ж.Б./, 2008, №6, с.13-15.

### POSSIBILITY OF APPLICATION OF NANO-MODIFIED CLINOPTIOLITE AS AN ADDITIVE TO THE BUILDING MATERIALS

Georgi Tsintsikaladze, Vladimer Tsitsishvili, Rajden Skhvitaridze\*, Bela Keshelava\*, Tinatin Sharashenidze, Manana Burdjanadze

\*Kiriak Zavriev Institute of Structural Mechanics and Earthquake Engineering

#### SUMMARY

Natural zeolite, clinoptilolite of Georgian origin, and its nano-modified forms have been used for modification of structures of the composite building materials. Characteristics of this zeolite have been studied by thermal analysis, IR spectroscopy, and adsorptive methods. The testing results of the zeolite – containing cement showed that introduction of zeolite (treated at high temperature) into the composition of cement improves its physical-mechanical properties, while nano-modification of zeolite with plasticizers significantly decreased water-cement ratio, improved its mechanical properties, and quickened the setting time.

### ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА В ВИДЕ ДОБАВКИ СТРОЙМАТЕРИАЛАХ

Г.П.Цитцкаладзе, В.Г.Цицишвили, Р.Е.Схвтаридзе\*, Б.Ф.Кешелава\*, Т.В.Шарашенидзе, М.Н.Бурджанадзе

\*Институт строительной механики и сейсмостойкости им. Кириака Завриева

#### РЕЗЮМЕ

Для модификации структуры композиционных строительных материалов использован природный цеолит – клиноптилолит и его наномодифицированные формы. Методом термического анализа, а также ИК – спектроскопическим и адсорбционными методами изучены свойства этих цеолитов. Результаты тестирования цеолитодержащих цементов показали, что введение цеолита, обработанного при высокой температуре, в состав цемента улучшает его физико-механические свойства, а наномодификация цеолита пластификаторами значительно уменьшает отношение вода-цемент, увеличивает его механические характеристики и ускоряет время схватывания.

## პოლიმერების აქტიური შემაცხებლების მიღება ბუნებრივი კლინოპილოტიდან

ომარ ლომთაძე, ქეთევან ებრალიძე, ნინო ლომთაძე

პოლიმერების შემაცხებლებისადმი წაყენებულ მოთხოვნებს შორის ყველაზე მნიშვნელოვანია მაღალი დისპერსობა და პოლიმეროფილობა. მშრალი დაფქვის მეთოდით მაღალდისპერსული შემაცხებლების მისაღებად აუცილებელია ძვირადირებული და ენერგოტევადი დანადგარების (დეზინტეგრატორები, ბისერული და კოლოიდური წისქვილები) გამოყენება, რაც მნიშვნელოვად აძირებს მიღებულ პოლიეტის. სველი დაფქვის მეთოდის გამოყენებით შესაძლებელია მაღალი დისპერსობის შემაცხებლების მიღება ბურთულებიან წისქვილშიც სისტემის ალუმინიუმის ალუმინიუმის აუცილებელია სისტემიდან სითხის მოცილება, რაც ასევე დაკავშირებულია მნიშვნელოვან ენერგეტიკულ ხარჯებთან. ამდენად დისპერგაციის სველი მეთოდის გამოყენება კონცენტრირებული ხელსაყრელია, როდესაც პოლიმერში შემაცხებლის შეტანა შესაძლებელია კონცენტრირებული სუსპენზიის სახით.

ჩატარებული სამუშაოს მიზანია საქროველოს ბუნებრივი ცეოლიტშემცველი ტუფების საფუძველზე პოლიმერების აქტიური შემაცხებლების მიღების შესაძლებლობის დადგენა. პოლიმერების შემაცხებლის მისაღებად გამოყენებულია ცეოლიტშემცველი ტუფი კლინოპილოლიტი (თემმის საბადო). მიღებული შემაცხებლის ეფექტურობა შემოწმდა სილიციუმორგანული ლაქების საფუძველზე მომზადებული დამტავი კომპოზიციური საფარების საექსპლუატაციო თვისებების შესწავლით. რამდენადაც სილიციუმორგანულ ლაქებში ძირითადი გამხსნელი ტოლუოლია, კლინოპილოლიტის დისპერგაცია ბურთულებიან წისქვილში განხორციელდა ტოლუოლის არეში, ხოლო მიღებული კონცენტრირებული სუსპენზიით ხდებოდა სილიციუმორგანული ლაქის შევსება.

კლინოპილოლიტის დისპერგაციის პროცესის გაუმჯობესებისათვის სისტემაში ალუმინილიკატი – ტოლუოლი ემატებოდა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ოქტადეცილამინი. ამ შემთხვევაში ალუმინილიკატის ნაწილაკის სტრუქტურის დეფექტურ უბნებზე (მიკრობზარები, დისლოკაციის გამოსავალი და სხვა) ოქტადეცილამინის აღსორბით ხელს უწყობს მათ გაღრმავებას და ადგილებს ნაწილაკების დაშლას [1]. კლინოპილოლიტის დისპერგაციის პროცესში ახლადწარმოქმნილი ზედაპირების აქტიურ ცენტრებზე, Si-O-Si და Si-O-Me ვალენტური ბმების დარღვევის ადგილებზე, ხდება ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების დამაგრება [2].

შესწავლილია კლინოპილოლიტის დისპერსულობის და პოლიმეროფილურობის ხარისხის ცვლილება სადისპერგაციო არეში ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების შემცველობისგან დამოკიდებულებით. ოქტადეცილამინი სადისპერგაციო არეში ემატებოდა დასამუშავებელი კლინოპილოლიტის მასის  $0,025 \pm 1,5\%$ -ის ოდენობით. კვლებები დისპერსობისა და პოლიმეროფილობის ხარისხის დასადგენად ტარდებოდა დამუშავების შედეგად მიღებული სუსპენზიიდან ტოლუოლის აორთქლების შედეგად მიღებულ ფხვნილებზე. შედარებისათვის იგივე პირობებში მზადდებოდა ფხვნილები ოქტადეცილამინის გარეშე.

შემაცხებლების პოლიმეროფილობა იზრდება მათი ზედაპირის ორგანოფილიზაციის შედეგად. ამავე დროს მნიშვნელოვანია მოდიფიკატორის ნაწილაკის ზედაპირზე ხემოსორბციული დამაგრება, რამდენადაც პოლიმერულ სისტემაში შემაცხებლიდან დესორბირებული მოდიფიკატორი უარყოფითად მოქმედებს მიღებულ პოლიმერული კომპოზიციის საექსპლუატაციო მაჩვენებლებზე [3]. ოქტადეცილამინის კლინოპილოლიტის ზედაპირთან კავშირის ხასითის დადგენისათვის დისპერგატორში სხავდასხვა რაოდენობის ოქტადეცილამინის შემცველობის პირობებში, მიღებული ორგანოფილური ფხვნილებიდან ჩატარდა ოქტადეცილამინის ექსტრაქცია ტოლუოლით, სოქსლეტის აპარატში. კლინოპილოლიტის ნაწილაკის ზედაპირზე მასის  $1\% - მდე$  ოქტადეცილამინის შემცველობის შემთხვევაში ექსტრაქტში მოდიფიკატორის შემცველობა არ დაფიქსირდა. როგორც ექსტრაქციამდე, ისე ექსტრაქციის შემდეგ მიღებული მოდიფიკატურებული ფხვნილების 0.8 სპექტრებში, პრაქტიკულად უცვლელია ოქტადეცილამინის ნახშირწყალბაღური ჯაჭვის რხევების შესაბამისი 2940 და 2865 სმ<sup>-1</sup> ხაზების ინტენსივობა. მიღებული შედეგები მიუთიობებს მოცემული შემთხვევაში ოქტადეცილამინის კლინოპილოლიტის ზედაპირთან ხემოსორბციულ კაშშირზე. დისპერგატორში ოქტადეცილამინის 1%-ზე უფრო მაღალი შემცველობის შემთხვევაში ექსტრაქტში ფიქსირდება ოქტადეცილამინის შემცველობა,

რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს კლინოპტილოლიტზე მოდიფიკატორის მრავალშრიან ადსორბციას და ტოლუოლით ექსტრაგირდება ფიზიკურად ადსორბირებული ოქტადეცილამინი.

შემავსებლის ნაწილაკების ზომები, ასევე ამ ნაწილაკების ზომების მიხედვით გადანაწილება და შეთანაწყობა მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს პოლიმერული კომპოზიციის ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე [4]. დისპერგატორში ოქტადეცილამინის თანაბისას დამუშავების შემდეგ მიღებული ორგანოფილური კლინოპტილოლიტის ფხვნილების ნაწილაკების ზომების და ზომების მიხედვით გადანაწილების განსაზღვრა მოხდა “Option”-ის ფირმის (გერმანია) მიკროვიდეომატზე. აღნიშნულ ხელსაწყოზე შესაძლებელია ნაწილაკების ზომების დახასიათება ექვივალენტური სფეროების დამეტრების მიხედვით 1 30 მიკრონის დიაპაზონში და მათი რაოდენობრივი გადანაწილების დაგენერაცია. მიღებული ექპერიმენტული მონაცემების მიხედვით (სურათი 1), დისპერგატორში ოქტადეცილამინის რაოდენოს გაზრდის შემთხვევაში მცირდება მსხვილი ზომის ნაწილაკების ხვდრითი წილი და მატულობს მაღალდისპერსული ნაწილაკების რაოდენობა. დისპერგატორში ოქტადეცილამინის შემცველობის 1,5%-მდე გაზრდის შემთხვევაში მიღებულ ფხვნილებში ფაქტიურად აღარ არის 10 მმ-ზე დიდი ზომის ნაწილაკები.

პოლიმერების მაღალდისპერსული შემავსებლების აქტივობა მნიშვნელოვად არის დამოკიდებული მათ ხვედრით ზედაპირზე, განსაკუთრებით იმ შემთხვევაში, როდესაც ნაწილაკების ზედაპირზე ადსორბირდება ან ხემოსორბირდება ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები, მაღალისპერგირებელი აგენტები, ზედაპირის მოდიფიკატორები, პოლარული პოლიმერები და სხვა ნივთიერებები. კლინიპტილოლიტის ბუნებრივი და ორგანოფილური ფორმის ფხვნილების ნაწილაკების ხვედრითი ზედაპირის განსაზღვრა მოხდა აზოტის თბური დესორბციის მეთოდის გამოყენებით [5]. მიღებული ექპერიმენტული მონაცემების მიხედვით, რომელიც მოტანილია  $S_{\text{ეფ}}=f(C_{\text{მოღ}})$  დამოკიდებულების მიხედვით აგებული გრაფიკის სახით (ნახ. 2), მაღალდისპერგირებულ სისტემაში ოქტადეცილამინის შეტანის შედეგად მიმდინარეობს ორი პარალელური პროცესი - ნაწილაკების ზედაპირის ორგანოფილიზაცია და დისპერგაცია. სისტემაში ოქტადეცილამინის რაოდენობის გაზრდის შედეგად ნაწილაკების ზედაპირის ორგანოფილური უბნების ზრდა იწვევს შთანთქმული აზოტის რაოდენობის შემცირებას, ხოლო ნაწილაკების დისპერსობის გაზრდა განაპირობებს შეკავებული აზოტის მოცულობის მატებას. აღნიშნულიდან გამომდინარე მოტანილი გრაფიკი ასახავს მიმდინარე პროცესების ჯამურ ეფექტს, სადაც ოქტადეცილამინის მცირე კონცენტრაციების შემთხვევაში (0,025-0,3%) უპირატესად გამოხატულია ზედაპირის ორგანოფილიზაციით გამოწვეული შედეგი, ხოლო ოქტადეცილამინის უფრო მაღალი კონცენტრაციებისას (0,3-0,1%) ნაწილაკების დისპერგაციით გამოწვეული შედეგი. მაღალისპერგირებებულ სისტემაში ოქტადეცილამინის 1,0%-ზე მეტი რაოდენობის შემცველობის შემთხვევაში ხვედრითი ზედაპირის შემცირება გამოწვეული უნდა იყოს ოქტადეცილამინის მრავალფეროვანი ადსორბციის შედეგად. სორბენტის პოზიციიდან ორგანოფილურ კლინიპტილოლიტში ალუმინილიკატური ნაწილაკი წარმოადგენს მყარ მატერიელს, ხოლო მის ზედაპირზე ფიქსირებული ოქტადეცილამინი არის უძრავი თხევადი ფაზა, ამდენად ადსორბირებული ფენის სისქის გაზრდის შედეგად მცირდება შეკავებული აზოტის მოცულობა.

შემავსებლის პოლიმეროფილურობის ძირითადი პირობა არის მათი სრული დასველება პოლიმერებით. ვინაიდან შემავსებლის ეფექტურობის შემოწმება სდება სილიციუმორგანულ ლაქებზე, რომელშიც 50%-მდე ტოლუოლია, ორგანოფილური ფხვნილების ტოლუოლით დასველების პროცესის შესწავლით შესაძლებელია ამ ფხვნილების სილიციუმორგანულ ლაქებით დასველების შეფასება [6].

კლინიპტილოლიტის ბუნებრივი და ორგანოფილური ფხვნილების წყლითა და ტოლუოლით კაპილარული გაუღენთის კინეტიკის მონაცემებით (ცხრ. 1), ფხვნილების ორგანოფილიზაციის ხარისხსა და ტოლუოლით მათი გაუღენთის სიჩქარეს შორის არ არის პროპორციული დამოკიდებულება. სითხის (ტოლუოლის) ფრონტის ნაწილაკებშორის სივრცეში მოძრაობის სიჩქარეში აისახება ორი პროცესით (ნაწილაკების ორგანოფილიზაციის და დისპერსობის ხარისხის მატება) განპირობებული ჯამური ეფექტი. ამდენად კაპილარული გაუღენთის სიჩქარის შემცირება გამოწვეულია დისპერგირების პროცესის უპირატესი განვითარებით, ხოლო მატება – ნაწილაკების ზედაპირზე ორგანოფილური უბნების წილის გაზრდით. ფხვნილების გაუღენთვის კაპილარული სიჩქარის მკვეთრი შემცირება ნაწილაკის ზედაპირზე მასის 1,0 % ოქტადეცილამინის შემცველობის შემთხვევაში

გამოწვეულია ხელსაწყოს კუცეტის ქვედა ნაწილში ორგანოფილური კლინოპტილოლიტის ტოლუოლური დისპერსიის შემკვრივებული ფენის წარმოქმნით (ნაწილაკების მაღალი დისპერსიულობის გამო). გარდა აღნიშნულისა მრავალფენოვნად ადსორბირებული ოქტადეცილამინი ექსტრაგირებს ნაწილაკებმორის სივრცეში მოძრავ ტოლუოლში, რაც ზრდის სითხის სიბლანტეს და ამცირებს მისი გადაადგილების სიჩქარეს.

ორგანოფილური ფხვნილების წყლით გაუღენთის სიჩქარის მონაცემებით ნაწილაკის ზედაპირის ორგანოფილზაციის ხარისხის მატება განაპირობებს ფხვნილების გაუღენთის კაპილარული სიჩქარის შემცირებას. ფხვნილების დასველება და შესაბამისად გაუღენთა წყლება ნაწილაკის ზედაპირზე მასის 1.0%-ის შემცველობის შემთხვევაში რაც მიუთითებს ზედაპირის მთლიან ორგანოფილზაციაზე.

სილიციუმორგანული ლაქის KO 912-ის ბუნებრივი და სხვადასხვა ხარისხით ორგანოფილზებული კლინოპტილოლიტის კონცენტრირებული სუსაბენზიებით 50 %-ით (მშრალ ფხვნილებზე გადაანგარიშებით) შევსებული კომპოზიციური საფარების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების შესწავლამ აჩვენა დისპერგატორში 1.0% ოქტადეცილამინის შემცველობის პირობებში მომზადებული შემავსებლის გამოყენებით ფორმირებული საფარების უპირატესობა ყველა საექსპლუატაციო პარამეტრების მიხედვით (ცხრ. 2). ამდენად ბუნებრივი კლინოპტილოლიტიდან სამრეწველო დანიშნულების ადსორბებულების დამზადების შედეგ წარმოქმნილი მაღალდისპერსიული ფქვილის ნარჩენები შესაძლებელია გადამუშავდეს პოლიმერების აქტიურ შემავსებლად.

#### ლიტერატურა – REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

- Ходаков Г.С., Ребиндер П.А. Влияние среды на процессы тонкого измельчения твердых тел. Коллоидный журнал, 1960, 22, №3, 365-375.
- Таубман А.Б., Блицкай Г.С., Яснова Л.П. О механическом модифицировании поверхности пигментов и наполнителей прививкой полимеров. Лакокрасочн. материалы и их применение. 1966, №3, с.10-13.
- Таубман А.Б., Толстая С.Н., Бородина В.Н. Адсорбционное модифицирование наполнителей и пигментов иструктураобразование в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1962, 142, №3, с.407-410.
- Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие). Москва, «Химия», 1981, 786 с.
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва, «Мир», 1984, 306 с.
- Круглицкий Н.Н., Паховчишин С.В. Методические разработки применения ПАВ для повышения нефтеотдачи пластов. Киев, Наукова думка, 1983, 48 с.

#### ACTIVE FILLERS FROM NATURAL CLINOPTIOLITE FOR POLYMERS

Omar Lomtadze, Ketevan Ebralidze, Nino Lomtadze

#### SUMMARY

Quantitative distribution on the size of particles in the powders of organophilic clinoptilolite prepared by a method of mechanical adsorption is investigated. Dependence of size of a specific surface of powders, and speed of their saturation by water or toluene, from change of a organophilization degree of a surface of these powders is shown. According to the findings the optimum amount of surfactant – octadecyl amine - was selected (1 % of a taken clinoptilolite) which in conditions of given degree of dispersion provides preparation of a powder with the maximal dispersibility and affinity to polymers. Investigation of physical and mechanical properties of the compounded coverings containing the clinoptilolite, organophilized in a various degree, has shown suitability of the prepared clinoptilolite as active extender for polymers.

#### АКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

О.Г.Ломтадзе, К.Г.Эбралидзе, Н.О.Ломтадзе

#### РЕЗЮМЕ

Исследовано распределение по размеру и количеству частиц порошков органофилизованных форм клиноптиолита полученных механоадсорбционным методом. Показана зависимость скорости капилярной пропитки водой и толуолом, а так же удельной поверхности полученных порошков от изменения степени органофилизации поверхности и дисперсности частиц. Проведенными исследованиями установлено, что присутствие в диспергаторе 1.0% (от массы воздушносухого минерала) октадециламина определяет получение наполнителя с максимально возможной дисперсностью и оптимальной органофильностью поверхности частиц. Исследованиями физико-механических свойств композиционных покрытий, содержащих в различной степени органофилизованные формы клиноптиолита, подтвердили возможность использования органофилосированного в оптимальных условиях клиноптиолита как активного наполнителя полимеров.

## შერეული ოლიგომერების სინთეზი ნალჯობები

მარინა გურგენიშვილი, ია ჩიტრევაშვილი, გივი პაპავა, ზაზა მოლოდინაშვილი, ნანული ხოტენაშვილი, ზურაბ თაბუკაშვილი, ნორა დოხტურიშვილი, ნაზი გელაშვილი, ნუნუ მაისურაძე, ეთერი გავაშელიძე

თერმორეაქტიული პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად ერთ ერთ ძირითად კომპონენტს წარმოადგენს ფენოლის საფუძველზე მიღებული ოლიგომერი, რომელიც მიღება ფენოლის ურთიერთობის ფორმალდეპიდონი. რეაქცია ტრადიციულად ტარდება ხსნარში, ტუტე კატალიზატორის თანაბისას [1].

ფენოლის საფუძველზე მიღებული პოლიმერის ადგენის უნარის ასამაღლებლად, ჩვენს მიერ სინთეზირებული იყო რეზოლური ტიპის შერეული ოლიგომერები. საწყის მონომერებად გამოყენებული იყო ფენოლი, რეზორცინი და ჰიდროქინონი. ფორმალდეპიდონის ნაცვლად ჩვენს მიერ პირველად იყო გამოყენებული პარაფორმი. რეაქცია ტარდებოდა ნალღობში [2].

ფენოლისა და ფორმალდეპიდონის ურთიერთობის შედეგად წარმოიქმნება მეთილოლტარმოებულები, რომელთა შემდგომი ურთიერთობის გამოიყოფა წყალი და წარმოიქმნება მეთილენ- და დიმეთილენეთერული ბმები. გახურებისას დიმეთილენეთერული ბმები იშლება, რის შედეგადაც გამოიყოფა ფორმალდეპიდონი, ხოლო ფენოლის მოლეკულები ერთმანეთს უკავშირდებიან მეთილენური ბმებით. მიღებული ოლიგომერები გამოიყენებიან პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად.

შერეული ოლიგომერის მიღების დროს ფენოლთან ერთად გამოიყენება ორატომიანი ფენოლები, რომელთა რეაქციისუნარიანობა განსხვავდება ფენოლის რეაქციისუნარიანობისაგან. ცხრილში მოტანილია მონაცემები გამოყენებული მონომერების გარდაქმნის სიჩქარის შესახებ, ფორმალდეპიდონის მათი ურთიერთობისას. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს გარდაქმნის სიჩქარე განსხვავდებულია. რეზორცინის და ჰიდროქინონის გარდაქმნის სიჩქარე უფრო მაღალია ფენოლის გარდაქმნის სიჩქარეზე. ამასთან, ტემპერატურის მომატებასთან ერთად გარდაქმნის სიჩქარე იზრდება.

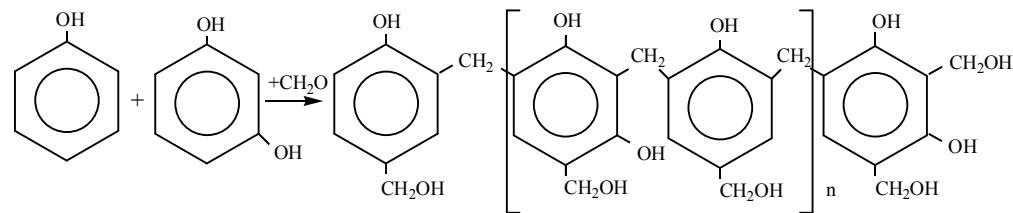
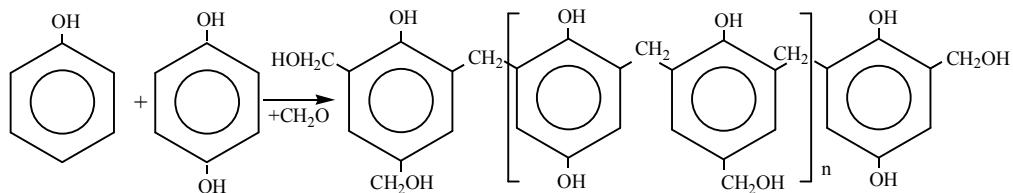
**ცხრილი №1. რეაქციის სიჩქარე ფენოლის, რეზორცინის და ჰიდროქინონის ურთიერთობის ფორმალდეპიდონის ნალღობში\***

წუთი	სიჩქარე, გ/წთ											
	40°C			60°C			80°C			100°C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
2	5,3	5,5	8,15	10,73	11,05	11,7	14,42	14,99	15,90	20,60	21,20	21,70
3,5	5,24	5,86	7,02	8,18	9,88	10,40	11,58	12,40	12,80	15,01	15,52	16,17
5	4,84	5,05	6,32	7,17	8,32	8,68	9,83	10,65	10,91	12,37	12,78	13,14
7,5	4,15	4,45	5,12	6,05	6,59	6,96	7,91	8,21	8,64	10,5	10,53	10,93
10	3,81	4,02	4,24	5,24	5,66	5,91	6,56	6,73	7,24	7,64	7,88	8,28
12,5	3,47	3,64	3,87	4,66	4,94	5,14	5,60	5,76	6,13	6,40	6,52	6,76
15	3,24	3,40	3,69	4,13	4,45	4,70	4,96	5,01	5,27	5,51	5,60	5,76
17,5	2,97	3,09	3,38	3,60	4,00	4,16	4,40	4,55	4,66	4,75	4,85	5,17
20	2,77	2,88	3,06	3,22	3,65	3,78	3,99	4,07	4,18	4,18	4,29	4,69

\* 1 - ფენოლი; 2 - რეზორცინი; 3 - ჰიდროქინონი

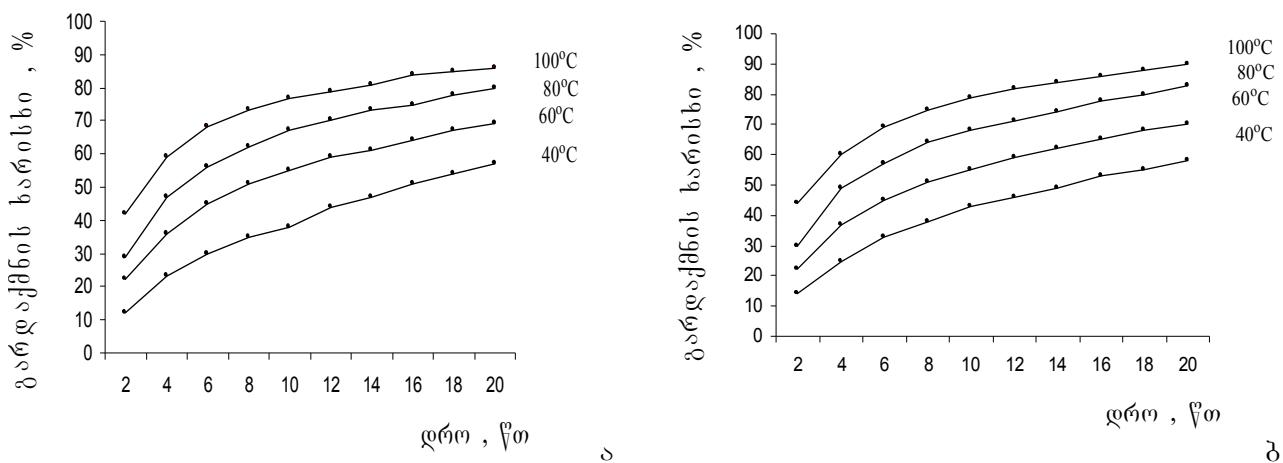
ვინაიდან შერეული ოლიგომერების მიღების დროს სარეაქციო არეში ფენოლი და ორატომიანი ფენოლები ერთდროულად შეაქვთ, რეაქციის დასაწყისში ფორმალდეპიდონი ურთიერთობის უფრო აქტიურ მონომერთან, ხოლო შემდეგ, პროცესის მიმდინარეობისას, რეაქციაში შედის მეორე, ნაკლებ აქტიური კომპონენტი. შედეგად, რეაქციის პირველ ეტაპზე, ოლიგომერის მოლეკულები გამდიდრებულია უფრო აქტიური კომპონენტით. შედეგად, მიღება ოლიგომერი, მოლეკულაში საწყისი კომპონენტების სტატისტიკური განაწილებით.

შერეული ოლიგომერის წარმოქმნა ფენოლისა და ორატომიანი ფენოლის საწყისი მოლური თანაფარდობისას 0,5:0,5, შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სახით:

 $n = 10:14$ 

შერეულ ოლიგომერში რეზორცინის და ჰიდროქინონის მოლური წილი იცვლებოდა 0,1-დან 0,5-მდე.

ნახაზზე 1 მოცემულია გარდაქმნის ხარისხის ცვლილება ფორმალდეპიდთან საწყისი მონომერების ნარევის ურთიერთმოქმედებისას. როგორც სურათიდან ჩანს, პროცესის მიმდინარეობისას, რეაქციის ხანგრძლივობის და ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად იზრდება გარდაქმნის ხარისხიც.



**ნახაზი 1.** გარდაქმნის ხარისხის ცვლილება ფორმალდეპიდთან ურთიერთმოქმედებისას ნალიღში: ფენოლისა და რეზორცინის (ა); ფენოლისა და ჰიდროქინონის (ბ). მოლური თანაფარდობა 0,5 : 0,5.

რეზოლები კარგად იხსენდან სპირტში, აცეტონში და სხვა ორგანულ გამსნელებში. ისინი გამოყენებული იყო პოლიმერული კომპოზიციების მისაღებად.

**ლიტერატურა – REFERENCES**

1. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград, Изд-во «Химия», 1972, с.199.
2. Технология пластических масс (под ред. Коршака В.В.). Москва: «Химия», 1985, 251 с.
3. Папава Г.Ш., Гелашивили Н.С., Молодинашвили З.П., Папава К.Р., Хотенашвили Н.З., Читрекашвили И.А. Получение фенолформальдегидного олигомера новолачного типа в расплаве. Азербайджанский химический журнал, 2005, № 4, с.33-35.

**SYNTHESIS OF MIXED OLYGOMERS IN MELT**

Marina Gurgenishvili, Ia Chitrekashvili, Givi Papava, Zaza Molodinashvili,  
Nanuli Khotenashvili, Zurab Tabukashvili, Nora Dokhturishvili, Nazi Gelashvili, Nunu Maisuradze,  
Eteri Gavashelidze

**S U M M A R Y**

Mixed oligomers are synthesized in the melt on the base of oxibenzene and dioxibenzenes. The content of dioxibenzene changes in the range of 0,1 – 0,5 mol. The influence of temperature and duration of the reaction of initial components' transformation has been studied

**СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ В РАСПЛАВЕ**

М.Б.Гургенишвили, И.А.Читрекашвили, Г.Ш.Папава, З.Р.Молодинашвили, Н.З.Хотенашвили,  
З.Ш.Табукашвили, Н.С.Дохтуришвили, Н.С.Гелашвили, Н.А.Маисурадзе, Э.Ш.Гавашелидзе

**РЕЗЮМЕ**

Синтезированы смешанные олигомеры в расплаве, на основе смесей окси- и диоксибензолов. Содержание диоксибензола изменялось в пределах 0,1 – 0,5 моли. Изучено влияние температуры и продолжительности реакции на степень превращения исходных компонентов.

## ნოვოლაქის ტიპის თანაოლდომერების სინთეზი ნალიგობი

მარინა გურგენიშვილი, ია ჩიტრეგაშვილი, გივი პაპავა, ზაზა მოლოდინაშვილი, ნანული ხოტენაშვილი, ზურაბ თაბუკაშვილი, ნორა ღონიშვილი, ნაზი გელაშვილი, ნუნუ მაისურაძე, ეთერი გაგაშვილიძე

ნოვოლაქის ტიპის თლივომერი მიღება ფორმალდეპიდის ურთიერთმოქმედებით ფენოლთან, მუვა კატალიზატორის თანაობისას. რეაქცია ჩვეულებრივ ტარდება წყალზენარში. რეაქციის დასრულების შემდეგ ოლიგომერს გამოყოფენ წყალზენარიდან, რომელიც შეიცავს ტოქსიკურ ნივთიერებებს – ფენოლს, ფორმალდეპიდს. საწარმოო პირობებში განარეცხი წყლები დიდი რაოდენობით გროვდება და მათი გასუფთავება ტოქსიკური ნივთიერებებისაგან დიდ მატერიალურ დანახარჯებთანაა დაკავშირებული. ამასთან, უმეტეს შემთხვევაში, პროცესი არის პერიოდული. ამიტომ, დიდ ინტერესს იწვევდა ოლიგომერის სინთეზის ჩატარება ნალიგობში. ამ პირობებში პროცესი არის უწყვეტი და აღარც განარეცხი წყლების გასუფთავებაა საჭირო, რაც უზრუნველყოფს გარემოს დაცვას დაბინძურებისაგან. მიღებული ოლიგომერები აღარ საჭიროებენ გაშრობას, რაც თავიდან აგვაცილებს აგრეთვე დამატებით ენერგეტიკულ დანახარჯებს.

ჩვენს მიერ ფორმალდეპიდის წყალზენარის ნაცვლად გამოყენებული იყო პარაფორმი. რეაქცია ტარდებოდა ნალიგობში, პარაფორმის, ფენოლის და ორატომიანი ფენოლის ნარევის გაზურებით, მუვა კატალიზატორის თანაობისას. ფენოლისა და ორატომიანი ფენოლის ნარევისა და ფორმალდეპიდის მოლური თანაფარდობა შესაბამისად შეადგენდა 1,15:1, კატალიზატორად გამოყენებული იყო მარილმჟავა (1% ფენოლური კომპონენტის მიმართ).

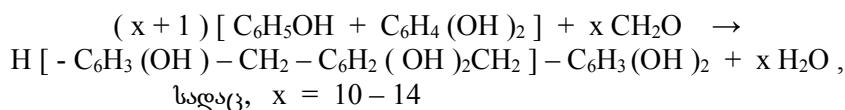
გახურებისას პარაფორმი დეპოლიმერიზდება. დეპოლიმერიზაციის შედეგად გამოყოფილი ფორმალდეპიდი წარმოქმნისთანავე ურთიერთმოქმედებს ფენოლურ კომპონენტებთან. ამ ურთიერთმოქმედებისას ადგილი აქვს რიგ თანმიმდევრულად და პარალელურად მიმდინარე რეაქციებს : მიერთებას და კონდენსაციას. რეაქციის პირველი აქტია მეთილოლწარმოებულების წარმოქმნა ფენოლთან ფორმალდეპიდის მიერთების შედეგად.

რეაქციის მიმდინარეობისას ფორმალდეპიდი შესაძლებელია ურთიერთმოქმედებაში შევიდეს უკვე წარმოქმნილ მეთილოლწარმოებულთან, ან ოლიგომერთან. პარალელურად, მეთილოლწარმოებულების ერთმანეთთან, ფენოლურ კომპონენტებთან, ან ოლიგომერებთან ურთიერთმოქმედებით მიმდინარეობს პოლიკონდენსაციის რეაქციები. მიერთება ხდება ფენოლის მოლეკულაში ჰიდროქსილის ჯგუფის მიმართ ორთო- და პარა მდგომარეობაში მყოფი აქტიური წყალბადის ატომების მონაწილეობით. რეაქცია ტარდება ფენოლის სიჭარისას. რეაქციის ტემპერატურა და კატალიზატორის კონცენტრაცია გავლენას ახდენენ რეაქციის სიჩქარეზე, ხოლო ხანგრძლივობა – ოლიგომერის საშუალო მოლექულურ მასაზე.

თანალიგომერების სინთეზის დროს ფენოლთან ერთად მეორე კომპონენტად ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო ორატომიანი ფენოლები – რეზორცინი და ჰიდროქინონი. ფენოლისა და ფორმალდეპიდის ურთიერთმოქმედების შედეგად ჯერ წარმოქმნება მეთილოლწარმოებულები, რომლებიც შემდგომ ურთიერთმოქმედებენ ერთმანეთთან, ან ფენოლთან. ჯაჭვის შემდგომი ზრდა ხდება მიერთებისა და კონდენსაციის რეაქციების შედეგად. ოლიგომერში ბენზოლის ბირთვები დაკავშირებული არიან ერთმანეთთან მეთილენის ხიდებით.

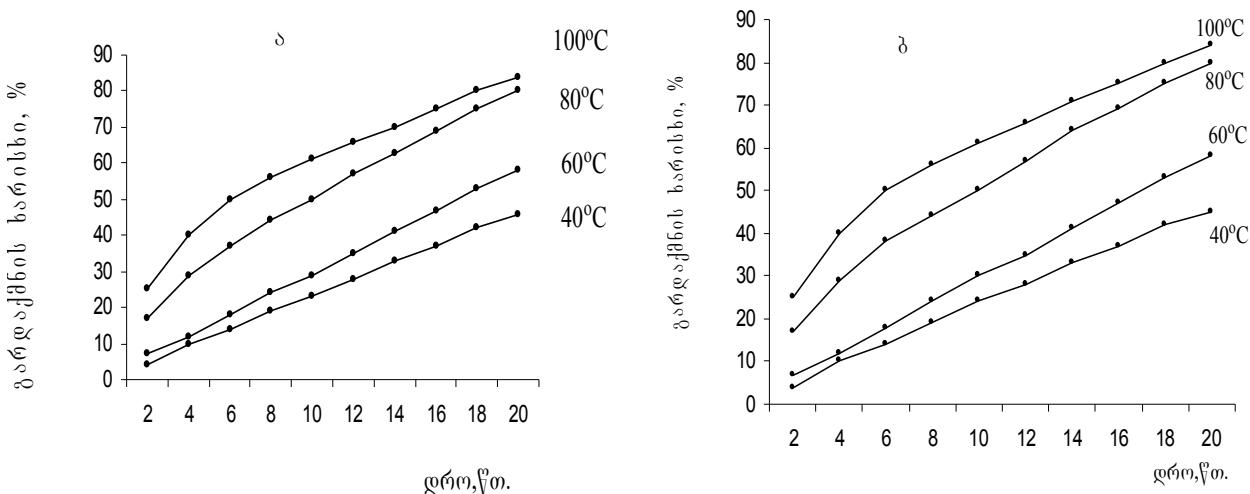
ვინაიდან კონდენსაციის რეაქციის სიჩქარე უფრო მაღალია, ვიდრე მიერთებისა, ამიტომ ოლიგომერები მეთილოლის ჯგუფებს პრაქტიკულად არ შეიცავენ, რასაც ადასტურებს სპექტრალური გამოკვლევაც. მეთილოლის ჯგუფების დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლის ინტენსივობა 1030 სმ<sup>-1</sup> უბანში თანდათან მცირდება და ბოლოს მთლიანად ქრება.

ზოგადად კონდენსაციის პროცესი მუვა არეში ფენოლისა და ორატომიანი ფენოლის (ნარევში მათი მოლური თანაფარდობისას 0,5:0,5) ურთიერთმოქმედებისას ფორმალდეპიდთან შეიძლება სქემატურად ასე გამოვსახოთ:



ნალღობში ნოვოლაქური თანაოლიგომერის მიღების რეაქცია ტარდებოდა  $40 - 120^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურის ინტერვალში. ფენოლისა და ორატომიანი ფენოლის ნარევის და ფორმალდეპიდის მოლური თანაფარდობა იყო  $1,15 : 1$ . კატალიზატორად გამოყენებული იყო მარილმჟავა. რეაქციის მიმდინარეობა კონტროლდებოდა სარეაქციო ნარევში ფორმალდეპიდის რაოდენობის ცვლილების მიხედვით.

№1 სურათზე მოტანილია მონაცემები სარეაქციო არეში ფორმალდეპიდის რაოდენობის ცვლილების შესახებ. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რეაქციის მიმდინარეობაზე გავლენას ახდენს როგორც ტემპერატურა, ასევე რეაქციის ხანგრძლივობა. რეაქციის ხანგრძლივობისა და ტემპერატურის გაზრდისას გარდაქმნის ხარისხი იზრდება. ასე მაგალითად, ფენოლისა და რეზოლის ნარევის ურთიერთმოქმედებისას ფორმალდეპიდთან (მოლური თანაფარდობისას  $1,15 : 1$ ; ნარევში კომპონენტების თანაფარდობა  $0,5 : 0,5$ , შესაბამისად)  $40^{\circ}\text{C}$ -ზე,  $20$  წუთის შემდეგ, გარდაქმნის ხარისხი არის  $45,8\%$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ -ზე გარდაქმნის ხარისხი  $58\%-ია$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ -ზე იზრდება  $80\%-მდე$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ -ზე –  $83\%-მდე$ .



სურ.1. გარდაქმნის ხარისხის ცვლილება ფენოლისა და რეზოლცინის (ა) და ფენოლისა და ჰიდროქინონის (ბ) ურთიერთმოქმედებისას ფორმალდეპიდთან ნალღობში. ნარევში ფენოლისა და ორატომიანი ფენოლის მოლური თანაფარდობა  $0,5 : 0,5$ . ფენოლისა და ორატომიანი ფენოლის ნარევისა და ფორმალდეპიდის მოლური თანაფარდობა  $1,15 : 1$ , კატალიზატორი  $1\% \text{ HCl}$

ფენოლისა და ჰიდროქინონის ურთიერთმოქმედებისას ფორმალდეპიდთან, იგივე მოლური თანაფარდობისას, გარდაქმნის ხარისხი  $20$  წუთის შემდეგ  $40^{\circ}\text{C}$ -ზე შეადგენს  $52,2$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ -ზე –  $64,8$  და  $80^{\circ}\text{C}$ -ზე –  $79,8$ , ხოლო  $100^{\circ}\text{C}$ -ზე –  $89,6\%-ს$ .

ცხრილში მოტანილია მონაცემები გარდაქმნის სიჩქარის შესახებ ფორმალდეპიდთან ფენოლისა და ორატომიანი ფენოლების ურთიერთმოქმედებისას. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, გარდაქმნის სიჩქარე განსხვავებულია. რეაქციის სიჩქარე, როდესაც ნარევი შეიცავს ჰიდროქინონს, უფრო მაღალია, ვიდრე რეზოლის შემთხვევაში. ტემპერატურის გაზრდისას გარდაქმნის სიჩქარე იზრდება, ხოლო რეაქციის ხანგრძლივობის გაზრდასთან ერთად იგი კლებულობს, რაც აიხსნება საწყისი კომპონენტების კონცენტრაციის შემცირებით სარეაქციო ნარევში.

შერეული ოლიგომერები კარგად ისხსნებიან სპირტში, აცეტონში, დიოქსანში, დიმეთილფორმამიდში, ტრიკრეზოლში და სხვ. ჰექსამეთილენტეტრამინის მოქმედებით  $180-200^{\circ}\text{C}$ -ზე განიცდიან სტრუქტურირებას და გადადიან სივრცითი სტრუქტურის მქონე რეზიტში, რომლებიც სრულიად კარგავენ ხსნადობას ზემოხსენებულ გამსხველებში და არ ლილებიან.

ცხრილი 1. რეაქციის სიჩქარე ერთატომიანი და ორატომიანი ფენოლების ურთიერთომოქმედებისას ფორმალდეჰიდთან ნალღობში, მოლური თანაფარდობა 0,5:0,5\*

წევი	რეაქციის სიჩქარე, გ/წო							
	40°C		60°C		80°C		100°C	
	1	2	1	2	1	2	1	2
2	2,10	3,85	3,65	5,10	8,60	10,00	12,50	13,1
3,5	2,03	3,20	2,51	3,48	7,22	7,88	9,48	10,37
5	2,24	3,06	3,08	3,92	6,82	8,48	9,16	9,96
7,5	2,05	2,70	2,32	3,09	8,80	6,36	6,96	7,48
10	2,14	2,51	2,90	3,04	5,18	5,50	6,02	6,48
12,5	2,17	2,24	2,90	3,36	4,84	5,05	5,50	5,88
15	2,34	2,53	2,96	3,14	4,48	4,62	4,89	5,30
17,5	2,48	2,67	3,12	3,16	4,16	4,29	4,63	4,92
20	2,29	2,61	2,90	3,24	4,00	3,99	4,15	4,48

\* 1 – ფენოლისა და რეზორცინის ნარევი; 2 – ფენოლისა და ჰიდროქინინის ნარევი.

#### ლიტერატურა – REFERENCES

1. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград: «Химия», 1972, с.199.
2. Технологи япластических масс (подред.Коршака В.В.). Москва: «Химия»,1985,с.251
3. Папава Г.Ш., Гелашивили Н.С., Молодинашвили З.П., Папава К.Р., Хотенашвили Н.З., Читрекашвили И.А. Получение фенолформальдегидного олигомера новолачного типа в расплаве. Азербайджанский химический журнал, 2005, № 4, с.33-35

#### NOVOLAC-TYPE CO-POLYMERS SYNTHESIS IN MELT

Marina Gurgenishvili, Ia Chitrekashvili, Givi Papava, Zaza Molodinashvili, Nanuli Khotenashvili, Zurab Tabukashvili, Nora Dokhturishvili, Nazi Gelashvili, Nunu Maisuradze, Eteri Gavashelidze

#### SUMMARY

Mixed novolac-type oligomers are synthesized in the melt on the base of oxibenzene and dioxibenzenes. The content of dioxibenzene changes in the range of 0,1 – 0,5 mol. The influence of temperature and duration of the reaction of initial components' transformation has been studied.

#### СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НОВОЛАЧНОГО ТИПА В РАСПЛАВЕ

М.Б.Гургенишвили, И.А.Читрекашвили, Г.Ш.Папава, З.Р.Молодинашвили,  
Н.З.Хотенашвили, З.Ш.Табукашвили, Н.С.Дохтуришвили, Н.С.Гелашивили,  
Н.А.Маисурадзе, Э.Ш.Гавашелиძე

#### РЕЗЮМЕ

Синтезированы смешанные олигомеры новолачного типа в расплаве, на основе смесей окси- и диоксибензолов. Содержание диоксибензола изменялось в пределах 0,1 – 0,5 моли. Изучено влияние температуры и продолжительности реакции на степень превращения исходных компонентов.

## მიპროელემენტების შემცველი კოროდინაციული ნაერთები და მათ საფუძველზე შექმნილი ფიზორეაბულატორები

სპარტაკ უროტაძე, იამზე ბეჭედნაძე, ნანა უორულიანი, მაია გოგალაძე, ლია გოგუა

როგორც ცნობილია, “სიცოკლის ელემენტებად” წოდებული ლითონების Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu, B, Mo და სხვ. ბიოლოგიური როლი მცენარეთა კვებაში უდიდესი და მრავალმხრივია. როგორც მცენარეში, ასევე ნიადაგში მიკროელემენტების დეფიციტი არის ერთ-ერთი ძირითადი მიზეზი, რომელიც განსაზღვრავს სასოფლო-სამეურნეო კულტურების დაბალ პროდუქტულობასა და ხარისხს. ამ პრობლემის გადაწყვეტის ერთ-ერთი აუცილებელი პირობაა სასოფლო-სამეურნეო კულტურების სახეობიდან გამომდინარე აუცილებელი მიკროელემენტების ოპტიმალური თანაფარდობით უზრუნველყოფა [1-2].

აგრარული ქიმიის პრობლემათა ლაბორატორიაში გრძელდება სამუშაოები აღნიშნული პრობლემის გადასაჭრელად. ამ მიზნით ჩვენს მიერ სინთეზირებული იყო ნაერთები ზოგადი ფიტორეაბულით: Me·L·nH<sub>2</sub>O, სადაც Me= Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu; L=ქარვისმავას ანიონი (ან ციტრატ იონი), n=1÷6. შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები; ნაერთების საფუძველზე შექმნილი ორი ფიტორეაბულატორიდან ერთი გამოცდილია საველე პირობებში საშემოდგომო ხორბლის ორ ჯიშზე (ბეზოსტაია-1 და კოპერი), ხოლო მეორე ლობითს კულტურაზე; მიღებულია დამაკამოფილებელი შედეგები [3-4].

ვაგრძელებთ რა ჩვენს მიერ სინთეზირებული ნაერთების და მათ საფუძველზე შექმნილი ფიტორეაბულატორების შესწავლას, მათი ინდივიდუალობის დაზუსტების და იზოსტრუქტურულობის დაგენის მიზნით ჩატარებული იქნა ნაერთების: Mg·ЯK·3H<sub>2</sub>O, Mn·ЯK·3H<sub>2</sub>O, Zn·ЯK·H<sub>2</sub>O, Fe·ЯK·3H<sub>2</sub>O, Co·ЯK·2H<sub>2</sub>O, Cu·ЯK·6H<sub>2</sub>O, Mg·HL·3H<sub>2</sub>O, Mn·HL·H<sub>2</sub>O, Zn·HL·4H<sub>2</sub>O, Fe·HL·4H<sub>2</sub>O, Co·HL·6H<sub>2</sub>O, Cu·HL·6H<sub>2</sub>O (სადაც ЯK<sup>2-</sup>-ქარვის მჟავას ანიონი, HL<sup>2-</sup>-ციტრატ იონი) რენტგენოდიფრაქტომეტრული კვლევა. ნიმუშების გადაღება წარმოებდა DROH-3M ტიპის დიფრაქტომეტრზე, სპილენძის ანოდის გამოსხივით. მიღებული ნაერთების იდენტიფიკაცია ხდებოდა ამერიკული კართოტეკის მიხედვით [5]. კოროდინაციული ნაერთების დიფრაქტოგრამების გაშივრით მიღებული ფარდობითი ინტენსივობის და შესაბამისი სიბრტყეთაშორისის მანძილების გაზომვის შედეგები გვიჩვენებს, რომ მიღებულ ნიმუშებში საწყისი ნივთიერებების არსებობა ცალკე ფაზის სახით არ შეინიშნება, რის საფუძველზეც ვასკვნით, რომ მიღებულია სრულიად ახალი ინდივიდუალური ნაერთები. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ სინთეზირებული ნაერთების ინდივიდუალობა დაზუსტებულია, აგრეთვე მათი ნიმუშების ლობითი ტემპერატურებით (კაპილარული მეთოდი).

ნაერთების - Co·ЯK·2H<sub>2</sub>O, Mn·HL·H<sub>2</sub>O რენტგენოდიფრაქტოგრამები ხასიათდებიან სუსტად გამოხატული დიფუზური პიკებით, ანუ ძირითადი ფაზა რენტგენულამორფულია, რის საფუძველზეც შეიძლება დავასკვნათ, რომ აღნიშნული ნივთიერებები წარმოადგენს რენტგენულამორფულ ნაერთებს.

ნაერთებს - Zn·ЯK·H<sub>2</sub>O, Mg·HL·3H<sub>2</sub>O აქვთ შედარებით სუსტად გამოხატული კრისტალური სტრუქტურა (რამდენადმე რენტგენულამორფული), ხოლო დანარჩენი ნაერთები ხასიათდებიან მკვეთრად გამოხატული კრისტალური სტრუქტურით სხვადასხვა ფარდობითი ინტენსივობის (I/I<sub>0</sub>) მქონე და სიბრტყეთაშორისი მანძილის (d/n) განსაზღვრული სიდიდეებით.

აღსანიშნავია, რომ ნაერთების: Mn·ЯK·3H<sub>2</sub>O- Fe·ЯK·3H<sub>2</sub>O, Zn·HL·4H<sub>2</sub>O- Fe·HL·4H<sub>2</sub>O, Co·HL·6H<sub>2</sub>O- Cu·HL·6H<sub>2</sub>O რენტგენოდიფრაქტოგრამები წყვილ-წყვილად იდენტურია, რაც მათ იზოსტრუქტურულობაზე მიუთითებს და გამომდინარეობს მათი ქიმიური შედეგებილობის და კრისტალური სტრუქტურების გეომეტრიული მახასიათებლების ანალოგიურობიდან, რასაც ვერ ვიტყვით Mg·ЯK·3H<sub>2</sub>O და Cu·ЯK·6H<sub>2</sub>O-ის შესახებ. სინთეზირებული ნაერთების საფუძველზე დამზადებული ორი ფიტორეაბულატორის (პირობითი სახელწოდებით X და Y) მუშა ხსნარების ოპტიმალური კონცენტრაციების დადგენის მიზნით მომზადდა თითოეულისათვის 5%, 7% და 10%-იანი მუშა ხსნარები და ლაბორატორიულ პირობებში ჩატარდა ტესტირება ხორბალზე; 100-100 ცალი ხორბლის მარცვალი წინასწარ დამუშავდა X და Y ფიტორეაბულატორების 5,7 და 10%-იანი მუშა ხსნარებით და 0,5 საათის დაყოვნების შემდეგ ჩაითესა სავეგეტაციო ჭურჭელებში (საცდელი); ასევე ჩაითესა 100 ცალი ხორბლის მარცვალი საკონტროლო სავეგეტაციო ჭურჭელში სამუშაო ხსნარით წინასწარი დამუშავების გარეშე (საკონტროლო). შვიდივე ჯეუფი ირწყვებოდა ერთი კვირის შუალედით. ოთახის ტემპერატურა

მერყეობდა  $4 - 10^{\circ}\text{C}$ -ის ზღვრებში. დაახლოებით ერთი თვის შემდეგ ხორბალმა დაიწყო აღმოცენება. დაკვირვება მიმდინარეობდა აღმოცენებული ღეროების სიხშირეზე და საშუალო სიგრძეზე. ბარტყობის ფაზის ბოლოს საცდელ ჯგუფებზე შევასხურეთ 5, 7და 10%-იანი მუშა ხსნარები. დაკვირვება წარმოებდა ორი თვის განმავლობაში, შედეგები მოტანილია ცხრილში.

### ლაბორატორიული ტესტირების შედეგები

N <sup>o</sup>	საქანტრ ენ	ღეროების რაოდენობა (ცალი)						ღეროების საშუალო სიმაღლე, სმ						t°C	
		საცდელ-საგეგეტაციო ვარიანტი						საცდელ-საგეგეტაციო ვარიანტი							
		X მუშა ხსნარი			Y მუშა ხსნარი			X მუშა ხსნარი			Y მუშა ხსნარი				
		5%	7%	10%	5%	7%	10%	5%	7%	10%	5%	7%	10%		
1	0	6	7	10	5	6	11	0	4	6	8	5	6	9	4
2	3	8	10	12	7	11	14	8	5	6	9	6	7	10	6
3	7	20	21	24	21	23	26	10	11	12	14	10	9	16	6
4	23	54	56	60	53	57	62	11	14	16	18	13	15	19	7
5	34	80	84	90	78	82	92	12	16	18	21	15	17	22	5
6	42	86	88	98	85	89	98	17	19	22	24	18	20	24	9
7	49	90	94	100	90	95	100	18	20	24	27	21	23	28	7
8	54	96	98	100	92	97	100	23	24	25	28	25	26	30	7
9	60	98	100	100	97	100	100	24	26	28	32	27	29	34	9

როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, დაკვირვების პერიოდში საცდელ სავეგეტაციო ჭურჭელში ხორბლის ღეროების რაოდენობა, რომლებიც დაზუშავებული იყო 10%-იანი X და Y მუშა ხსნარებით 2,5-3-ჯერ მეტია საკონტროლოსთან შედარებით; ასევე გამოკვეთილია უპირატესობა ღეროების სიმაღლეშიც. ორივე მიმართულებით განსხვავდება (საცდელ ჯგუფსა და საკონტროლოს შორის) შესამნევი გახდა საცდელ ვარიანტზე მუშა ხსნარის შესხურების შემდეგ.

დაკვირვების მთელი პერიოდის განმავლობაში 10% X და Y მუშა ხსნარებით დამუშავებული ხორბლის ღეროები გაცილებით უფრო ჯენსალი და ხასხასა მწვანეა საკონტროლოსთან შედარებით, რაც სრულიად აქმაყოფილებს წაყნებულ აგრომოთხოვნებს.

ამრიგად, ლაბორატორიულ პირობებში ჩატარებული ტესტირების შედეგებიდან გამომდინარე შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ ქარვის და ლიმონის მჟავების საფუძველზე დამზადებული მიკროელემნტების შემცველი ფიტორეგულატორების ოპტიმალური კონცენტრაციაა 10%-იანი მუშა ხსნარი. რამდენადაც საველე პირობებში ექსპერიმენტი ჩატარდა ფიტორეგულატორების 5-5%-იანი მუშა ხსნარებით, უნდა ვივარაუდოთ, რომ კონცენტრაციის 2-ჯერ გაზრდის შემთხვევაში შესაძლებელია მივიღოთ კიდევ უფრო მაღალი შედეგები.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ткаченко К. Г. Косарева И.А. Перспективы восстановления плодородия почв. Информационно-аналитический бюллетень. “Агроинформ”, Санкт-Петербург вы. 24, 2000, с.15-17.
2. Исследование микроудобрений при возделывании озимой пшеницы в степи Украины. Отчет по НИР Института зернового хозяйства УАН. Днепропетровск, 2000, 80 с..
3. გოგალაძე ბ., ბერებაძე ი., ურუშოლიანი ნ., საუკარელიძე თ. მიკროელემნტების შემცველი ფიტორეგულატორი. რესპუბლიკური სამეცნიერო პრაქტიკული კონფერენცია. ქუთაისი 2009წ. გვ.80-82.

- 
4. უროგაძე ს., ბეჭებაძე ი., ფორულიანი ნ., საყვარელიძე თ., ვოვალაძე გ. ქარვის მუავას და მიკროელემენტების შემცველი ფიტორეგულატორი, საქართველოს სოფლის მეურნეობის მცნიერებათა აკადემიის “მოამბე”, 2009, ტ.25. გვ.17-20.
  5. ASTM Amerikan Society for Testing Materials. 1960, 210 p.

## **MICROELEMENT CONTAINING COORDINATION COMPOUNDS AND PHYTO-REGULATORS CREATED ON THEIR BASIS**

Spartak Urotadze, Iamze Beshkenadze, Nana Zhorzhiani, Maia Gogaladze, Lia Gogua

### **SUMMARY**

Individuality and iso- structural properties of the following synthesized compounds:  $\text{Me}\cdot\text{ЯК}\cdot\text{nH}_2\text{O}$  and  $\text{Me}\cdot\text{HL}\cdot\text{nH}_2\text{O}$  (where  $\text{Me} = \text{Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu}$ ;  $\text{ЯК}^2-$ = anion of succinic acid,  $\text{HL}^{2-}$ - citrate- ion,  $n=1\div6$ ) have been established by XR-investigation. Phyto regulators proved in the laboratory conditions for wheat have been created; optimum concentrations of the working solutions have been established.

### **КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТЫ И ФИТОРЕГУЛЯТОРЫ СОЗДАННЫЕ НА ИХ ОСНОВЕ**

С.Л.Уротадзе, И.А.Бешкенадзе, Н.Б.Жоржолиани, М.А.Гогаладзе, Л.Д.Гогуа

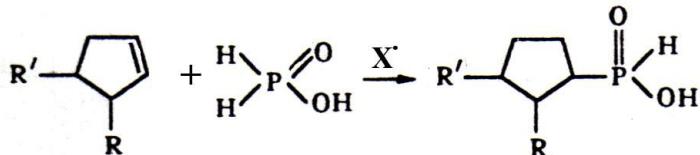
### **РЕЗЮМЕ**

В результате проведённого рентгенодифрактометрического исследования установлена индивидуальность и изоструктурность синтезированных соединений типа  $\text{Me}\cdot\text{ЯК}\cdot\text{nH}_2\text{O}$  и  $\text{Me}\cdot\text{HL}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ , где  $\text{Me} = \text{Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu}$ ;  $\text{ЯК}^2-$  – анион янтарной кислоты,  $\text{HL}^{2-}$ -цитрат ион,  $n = 1\div6$ . Составлены фиторегуляторы, которые апробированы в лабораторных условиях на пшеницу; установлены оптимальные концентрации рабочих растворов.

## ЦИКЛОПЕНТИЛФОСФОНИСТЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Л.О.Самхарадзе, Г.И.Баларджишвили, К.Г.Эбралидзе, Т.Н.Шатакишвили

Циклопентилфосфонистые кислоты (I) составляют группу малоизученных алициклических гидрофосфорильных соединений. Разработан простой метод синтеза циклопентилфосфонистых кислот и начато исследование их химических свойств. Циклопентилфосфонистые кислоты (I) получали гидрофосфорилированием циклопентенов фосфорноватистой кислотой [1].



В работе [2] приводятся результаты, полученные в этом направлении. В плане поиска новых биологически активных препаратов большой интерес представляет изучение превращений фосфонистых кислот циклопентанового ряда. Они также интересны как полупродукты для тонкого органического синтеза. Органические соединения, которые имеют как активные группы, так и циклопентальное ядро, могут проявлять средство к определенным местам молекул белка и зафиксировать активные группы на поверхности биополимера.

Реагенты (I) – сильные кислоты. Они легко взаимодействуют с оксидами и гидроксидами металлов, образуя соли. В плане поиска эффективных гербицидов [3] представлял интерес синтез магниевых солей циклопентилфосфонистых кислот (II). Соли (II) были получены в виде белых порошков, растворимых в воде, с выходом 90-99% (схема 1). Особенно энергично с саморазогревом проходила реакция оксида магния с незамещенной (Ia) и 3-метилцикlopентилфосфонистой кислотой (Ib). Введение метильного или этильного заместителя в положение 2 пятичленного цикла приводило к некоторому замедлению процесса. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  магниевых солей (II) зафиксированы дублетные сигналы в области 36-39 м.д. с КССВ 527-533 Гц, характерные для солей фосфонистых кислот. Реагенты (I) легко этерифицируются. Так, этерификацией кислоты (Ia) аллиловым спиртом получен ее аллиловый эфир (IIIa). Реакцию проводили в присутствии катализатора (серная кислота) с азеотропной отгонкой воды. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  эфира (IIIa) фиксировался дублетный сигнал с  $\delta_p$  42.38 м.д. и КССВ 517 Гц. Для установления строения аллилового эфира был изучен спектр ПМР.

Далее нами было изучено окисление кислот (I) перекисью водорода. Реакцию проводили при длительном нагревании реагентов с выходом соответствующих фосфоновых кислот (IV) 85-93%. Заметим, что окисление алкилфосфонистых кислот проходит в более мягких условиях [4].

Кислоты (I) легко хлорируются и хлористым тионилом, и пятихлористым фосфором с образованием дихлорангидридов циклопентилфосфоновых кислот (V). Эти способы синтеза более просты и эффективны, чем описанное в литературе [5,6] окислительное хлорфосфорирование циклопентана и его производных. Дихлорангидриды фосфоновых кислот отличаются высокой реакционной способностью и могут быть использованы в синтезе эфиров и амидов фосфоновых кислот с циклопентильным радикалом [7].

Синтезированы диаллиламид циклопентилфосфоновой кислоты (XVI) и этиленамидоаллиламид циклопентилфосфоновой кислоты (XVII). Они показали высокую хемостерилизующую активность [8, 12].

Реакция циклопентилфосфонистых кислот с хлористым сульфиуром дает олигомерные ангидриды фосфоновых кислот (VI), о чем свидетельствуют спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$ , в которых фиксируются уширенные сигналы в области 29.1-29.6 м.д., характерные для олигомерных ангидридов фосфоновых кислот. Ангидриды фосфоновых кислот – эффективные фосфорилирующие средства [9]. Они очень легко гидролизуются водой. Реакция идет даже при комнатной температуре с образованием соответствующих фосфоновых кислот (IV), идентичных веществам, полученным окислением кислот (I) перекисью водорода. Бутанолизом ангидрида (VIa) бутанолом получен монобутиловый эфир циклопентилфосфоновой кислоты (VIIa) с выходом 65%.

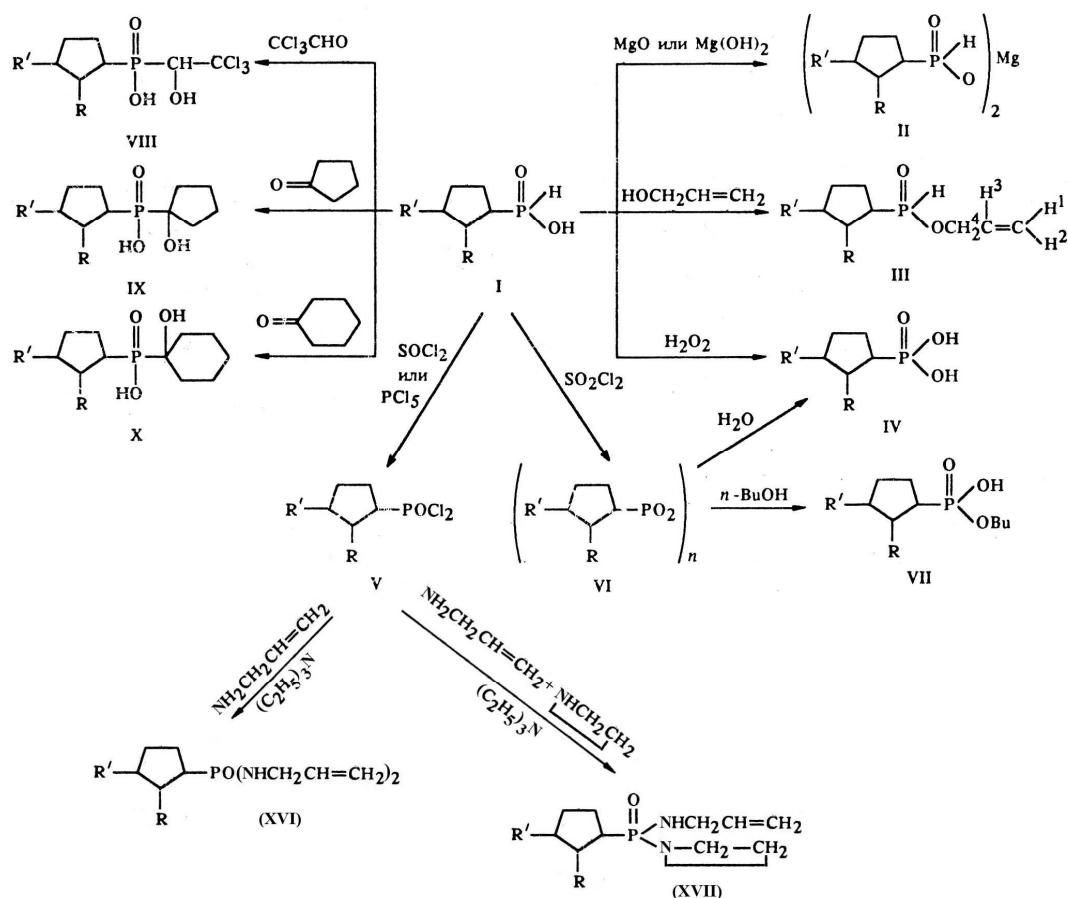


Схема 1.  $R = R' = H$  (а);  $R = Me$ ,  $R' = H(б)$ ;  $R = H$ ,  $R' = Me$  (в);  $R = Et$ ,  $R' = H(г)$ ;  $R'' = Et$  (а-в),  $Bu$  (д).

Нами изучены и реакции гетеролитического присоединения к реагентам (I). Взаимодействие кислот (I) с хлоралом приводит к фосфиновым кислотам (VIII) с выходом 40-50%. С еще меньшим выходом даже при длительном нагревании идет реакция с циклопентаноном и циклогексаноном, хотя гомолитическое присоединение соединения (Ia) к циклопентену в присутствии органических перекисей проходит более эффективно (выход дициклопентилфосфиновой кислоты 71%) [1].

Известно, что силилирование гидрофосфорильных соединений широко используется для их активации в реакциях с электрофилами [10]. Нами исследовано trimetilsилилирование кислот (I) гексаметилдисилазаном (схема 2).

При молярном соотношении реагентов 1:0.5 – 0.75 образуются силиловые эфиры фосфонистых кислот (XI) с выходом 74-78%. Строение полученных продуктов установлено методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1H$  и  $^{31}P$ .

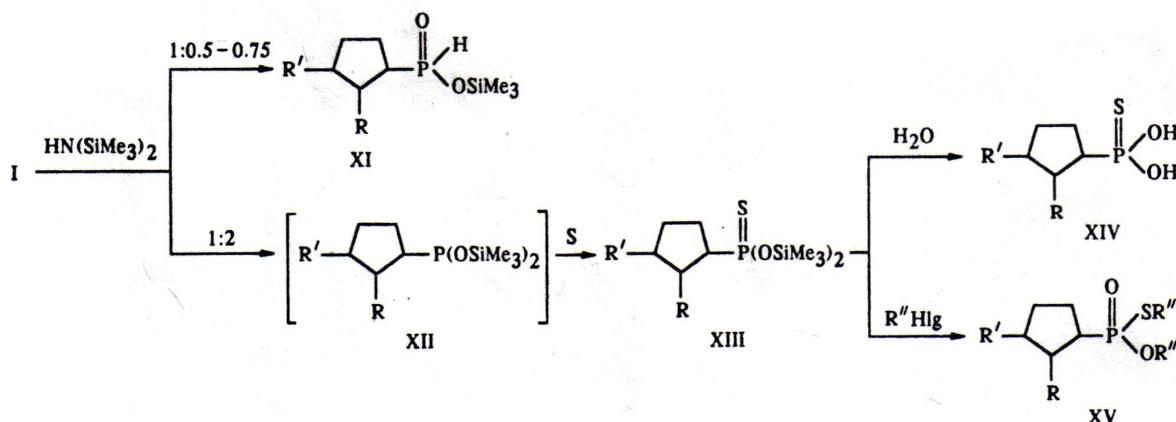


Схема 2.

При применении избытка гексаметилдисилазана и в более жестких условиях образовывались дисилиловые эфиры циклопентифосфонистых кислот (XII). В связи с неустойчивостью к хранению соединений (XII) их целесообразно без выделения переводить в производные пятивалентного фосфора, например сульфуризировать. Строение тиофосфонатов (XIII) устанавливалось методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ .

При гидролизе фосфонатов (XIII) образуются тиофосфоновые кислоты (XIV), о чем свидетельствуют спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  и эквиваленты титрования.

Ранее был разработан препаративный метод синтеза S,O-диалкилалкилфосфонатов алкилированием O,O-ди( trimетилсилил)тиофосфонатов галоидными алкилами [11]. С целью поиска фунгицидных и инсектоакарицидных препаратов мы распространяли этот метод для получения S,O-диалкилциклогексенилфосфонатов (XV). Реакцию проводили в два этапа: сначала S-алкилирование тиофосфонатов (XIII) алкилбромидом и абсолютным спиртом с выделением S-алкилтиофосфоновых кислот, затем с последующим алкилированием новой порцией алкилбромида в присутствии триэтиламина. Строение фосфонатов (XV) также устанавливали методом спектроскопии ЯМР.

## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  записаны на приборе Bruker WP-80 на частоте 32.4 МГц относительно внешнего стандарта – 85%-ной фосфорной кислоты. Спектры ПМР получены на приборе Bruker AM-400 (400 МГц) в  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Контроль за ходом реакций и индивидуальностью продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol в системах гексан-ацетон, 1:1 (А), бензол-диоксан, 3:1 (Б), бензол-диоксан, 1:3 (В). Хроматограммы проявляли парами йода.

## **Магниевые соли циклопентилфосфонистых кислот (II а-г).**

а. Реакция с оксидом магния. К 0.01 моль соответствующей фосфонистой кислоты (I) добавляли при перемешивании в атмосфере инертного газа 0.005 моль оксида магния. При взаимодействии кислот (Ia) и (Ib) с оксидом магния наблюдался саморазогрев реакционной смеси. Полученные бесцветные порошки промывали от примеси циклопентилфосфонистых кислот эфиrom или гексаном. Выход 94-99%.

б. Реакция с гидроксидом магния. К 2 мл воды добавляли 0.005 моль оксида магния. Массу перемешивали 0.5 ч при комнатной температуре и оставляли на ночь. К образовавшейся сметанообразной массе гидроксида магния при перемешивании в атмосфере инертного газа добавляли 0.01 моль соответствующей фосфонистой кислоты (I). Небольшой разогрев наблюдался при добавлении кислот (Ia) и (Iв). Избыток воды упаривали. Выход 91-97%. Магниевая соль (IIa), выход 95-99%.

### *Аллиловый эфир циклопентилfosфонистой кислоты (IIIa).*

К 0.02 моль кислоты (Ia) в 30 мл безводного бензола добавили 0.04 моль аллилового спирта и 3-5 капель конц.  $H_2SO_4$ . Реакционную массу кипятили 8-10 ч с азеотропной отгонкой воды, после чего охлаждали, промывали водой, насыщенным раствором  $NaHCO_3$ , снова водой до исчезновения кислоты (Ia) в промывных водах (контроль методом ТСХ). Растворитель отгоняли. Остаток сушили в вакууме, перегоняли в глубоком вакууме. Выход эфира (IIIa) 51%. Т. кип.  $135^\circ C$  ( $10^{-4}$  мм рт. ст.).

## **Циклопентилфосфоновые кислоты (IV а-г).**

К 0.02 моль соответствующей кислоты (I) добавляли по каплям при перемешивании 0.03 моль 30%-ной перекиси водорода. Реакционную массу перемешивали 12-15 ч при 85-90°C. Образующуюся фосфоновую кислоту (IV) растворяли в воде, от примесей фосфонистой кислоты (I) очищали экстракцией последней гексаном. Воду упаривали, целевой продукт (IV) сушили в вакууме. Выход и свойства полученных фосфоновых кислот (IV) приведены в табл. 1.

## *Дихлорангидриды циклопентилфосфоновых кислот (V).*

а. К 0.03 моль соответствующей кислоты (I) добавляли 0.06 моль хлористого тионила. Реакционную массу нагревали 2-3 ч при 70-80°C, после чего избыток хлористого тионила упаривали, продукт (V) перегоняли в вакууме масляного насоса.

6. К 0.22 моль тонкоизмельченного пятихлористого фосфора при 10-15°C при перемешивании добавляли по каплям 0.1 моль соответствующей кислоты (I). Реакционную массу перемешивали 2 ч при комнатной температуре и еще 2 ч при 50-60°C, после чего жидкость декантировали, образовавшиеся треххлористый фосфор и хлорокись фосфора отгоняли, продукт перегоняли в вакууме. Выход и свойства полученных дихлорангидридов приведены в табл. 1.

#### **Ангиидриды циклопентилфосфоновых кислот (VIa,b).**

К 0.03 моль соответствующей кислоты (I) в 20 мл безводного бензола прибавляли по каплям при перемешивании 0.03 моль хлористого сульфурила со скоростью, предотвращающей подъём температуры реакционной массы выше 50°C. Перемешивали 2 ч при 40°C, растворитель упарили, остаток выдерживали 3 ч в вакууме. Выход ангидрида циклопентилfosфоновой кислоты (VIa) 90%.

#### *Гидролиз ангидридов (VIa,б).*

К 0.1 моль ангидрида (VI) добавляли 0.15 моль воды, оставляли на ночь, избыток воды упарили, остаток выдерживали 2-3 ч в вакууме. Получены фосфоновые кислоты (IVa,в).

#### *Бутанолиз ангидрида (VIa).*

К 0.01 моль ангидрида (VI) при перемешивании добавляли по каплям 0.04 моль бутанола, массу перемешивали 2 ч при 100°C, растворитель упарили, остаток сушили в вакууме, получили смесь диастереомеров бутилового эфира циклопентилfosфоновой кислоты (VIIa) (табл. 1).

Таблица 1. Свойства циклопентилfosфоновых кислот и их производных

№	Вы- ход % (метод)	Т.кип., °C (р, мм. рт.ст.)	$n_D^{20}$	$R_f$		$\delta_P$ , м.д.	Эквивал ент		Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
				A	B		найдено	вычислено	C	H		C	P
IVa	85	126-127 <sup>a</sup>	-	0.5	0.4	34.7	75	75	39.77	7.29	$C_5H_{11}O_3P$	40.00	7.38
IVб	92	-	1.4824	0.8	0.5	37.6, 36.4	82	82	43.81	7.92	$C_6H_{13}O_3P$	43.90	7.98
IVв	92	-	1.4790	0.8	0.5	37.5, 36.9	81	82	43.84	7.87	$C_6H_{13}O_3P$	43.90	7.98
IVг	93	-	1.4890	0.8	0.5	38.9, 38.1	88	89	47.01	8.48	$C_7H_{15}O_3P$	47.19	8.48
Va	72 (а) 60 (б)	60 (1) <sup>б</sup>	1.4996	-	-	56.7	-	-	-	-	-	-	-
Vb	73 (а) 61 (б)	83 (1) <sup>в</sup>	1.4925	-	-	57.1, 56.4	-	-	-	-	-	-	-
VIIa	90	-	1.4710	-	0.5	34.9, 34.6	-	-	52.18	9.16	$C_9H_{19}O_3P$	52.42	9.28

#### *Реакция кислот (I) с циклопентаноном и циклогексаноном.*

К 0.01 моль фосфонистой кислоты (I) добавляли 0.01 моль циклопентанона или циклогексанона. Реакционную массу перемешивали в атмосфере инертного газа 10-12 ч при 95-100°C, охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре гексаном или эфиром. 1-Гидроциклопентилциклопентилfosфиновая кислота (IXa), выход 30%, т. пл. 174-175°C.

#### *Силиловые эфиры циклопентилfosфонистых кислот (XI).*

К 0.03 моль соответствующей кислоты (I) при перемешивании добавляли 0.02 моль гексаметилдисилазана. Реакционную массу перемешивали 1 ч при 125-130°C в атмосфере инертного газа, затем охлаждали до комнатной температуры, избыток гексаметилдисилазана упарили, продукт перегоняли в вакууме. Свойства полученных силиловых эфиров приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства силиловых эфиров циклопентилfosфонистых и циклопентилтиофосфоновых кислот

№	Вы- ход %	Т.кип., °C (р, мм. рт.ст.)	$n_D^{20}$	$\delta_P$ , м.д. (J <sub>PH</sub> , Гц)	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
					C	H	P		C	H	P
XIa	78	70 (1)	1.4250	30.3 (525.7)	46.72	9.19	14.91	$C_8P_{19}O_2PSi$	46.58	9.28	15.01
XIб	76	74-76 (1)	1.4450	30.9 (528.7) 30.7	49.14 48.96	9.70 9.74	14.02 13.91	$C_9P_{21}O_2PSi$	49.06	9.61	14.06
XIв	74	75 (1)	1.4435	29.7 (523) 29.0	49.16 49.22	9.72 9.78	13.99 13.65	$C_9P_{21}O_2PSi$	49.06	9.61	14.06
XIIIa	71	85 (1)	1.4610	80.1	42.62 42.67	8.71 8.88	9.89 9.84	$C_{11}P_{27}O_2PSSi_2$	42.54	8.76	9.97
XIIIб	66	87-89 (1)	1.4710	79.9 75.4	44.52 44.59	8.99 8.96	9.46 9.41	$C_{12}P_{29}O_2PSSi_2$	44.41	9.01	9.54
XIIIв	68	92-95 (1)	1.4600	80.9 79.7	44.56 44.61	8.98 8.95	9.42 9.37	$C_{12}P_{29}O_2PSSi_2$	44.41	9.01	9.54
XIIIг	67	115-118 (2)	1.4670	80.3 75.8	46.18 46.22	9.22 9.18	9.07 9.01	$C_{13}P_{31}O_2PSSi_2$	46.11	9.23	9.15

**Циклопентилтиоfosfonаты (XIII).**

К 0.01 моль соответствующей кислоты (I) добавляли в атмосфере инертного газа 0.02 моль гексаметилдисилазана, реакционную смесь перемешивали в атмосфере инертного газа 5 ч при 125-130°C, затем охлаждали до комнатной температуры и при перемешивании в токе инертного газа добавляли 0.016 моль серы, нагревали 1 ч при 40°C, охлаждали, отфильтровывали от избытка серы, непрореагировавший гексаметилдисилазан упаривали. Продукты очищали перегонкой в вакууме. Свойства тиофосфонатов (XIII) приведены в табл. 2.

**Циклопентилтиоfosfonовые кислоты (XIV).**

К 0.01 моль соответствующего тиофосфоната (XIII) добавляли 0.14 моль воды. Реакционную смесь перемешивали 15 ч при 65-75°C. Избыток воды и побочные продукты упаривали, остаток выдерживали 2-3 ч в вакууме. Тиофосфоновая кислота (XIV), выход 75%,  $n_D^{20}$  1.4965.

**S,O-Диалкилцикlopentилfosfonаты (XV).**

К 0.01 моль соответствующего тиофосфоната (XIII) в 5 мл абсолютного этанола добавляли 0.02 моль триэтиламина и затем по каплям при перемешивании – 0.02 моль бромистого алкила, реакционную массу перемешивали 2 ч при 50-55°C, охладили до комнатной температуры, осадок отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме. Остаток растворили в 4 мл абсолютного бензола. К раствору добавили 0.02 моль триэтиламина и по каплям – 0.02 моль бромистого алкила. Реакционную смесь перемешивали 6 ч при 70-75°C, охладили, осадок бромгидрата триэтиламина отфильтровали. К фильтрату добавили 20-25 мл бензола, бензольный экстракт промыли ледяной водой (3-4 раза по 2-3 мл), сушили над сульфатом натрия. Растворитель упарили. Продукты очищали перегонкой в вакууме.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

- Нифантьев Э.Е., Магдеева Р.К., Долидзе А.В., Ингороква К.В., Самхарадзе Л.О., Васянина Л.К., Беккер А.Р. ОХ, 1991, т. 61, вып. 1, с. 96-106.
- Самхарадзе Л.О., Магдеева Р.К., Нифантьев Э.Е., Долидзе А.В. Изв. АН ГССР, 1990, т. 16, №4, с. 264-267.
- Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М., Химия, 1987, 711с.
- Нифантьев Э.Е., Щепетьевна Н.П., Магдеева Р.К. // ЖОХ, 1979, вып. 8, с. 1905-1906.
- Isbell A.F., Wadsworth F.T. Am. Chem. Soc. 1956, vol. 78, p. 6042-6045.
- Шихиев И.А., Алиев М.И., Исрафилова С.З. Докл. АН АзССР, 1965, т. 21, №7, с. 7-9.
- Алиев М.И., Подобаев Н.И., Исрафилова С.З. ЖОХ, 1968, т. 38, вып. 4, с. 883-886.
- А.С. СССР №1702655 (1991) Амиды циклопентилфосфоновой кислоты, обладающие хемостерилизующей активностью. Магдеева Р.К., Самхарадзе Л.О., Нифантьев Э.Е., Долидзе А.В., Кипиани А.А., Мачавариани Э.А.
- Петров К.А., Трециалина Л.В. Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. технол. орг. веществ. 1977, №4, с. 60-94.
- Лебедев Е.П., Пудовик А.Н., Цыганов Б.Н., Назмутдинов Р.Я., Романов Г.В. ЖОХ, 1977, т. 47, вып. 4, с. 765-769.
- Буторина Л.С., Залесова Н.Н., Нифантьев Э.Е., Мастрюкова Т.А. ЖОХ, 1987, т. 57, вып. 4, с. 786-792.
- Самхарадзе Л.О., Баларджишвили Г.И., Долидзе А.В. О хемостерилизующей активности некоторых фосфорорганических соединений. Georgian Engineering News, 2003, №2, с. 335-337.

**ციკლოპენტილფოსფონიკური მჟავები და მათი გარდამანა ბიოლოგიურად აძლიშვილი  
60300 ერებებად**

ლია სამხარაძე, გულნარა ბალარჯიშვილი, ქეთევან ებრალიძე, თამარ შატაკიშვილი

**რეზიუმე**

შესწავლითა ციკლოპენტილფოსფონიკური მჟავების რეაქციები ჰარმოლიტურ და ელექტროფილურ რეაგენტებთან. შემუშავებულია სხვადასხვა ფოსფოციკლოპენტილური სისტემების სინთეზის ხელსაყრელი მეთოდები. ჩატარებულია ციკლოპენტილფოსფონიკური მჟავების მიხო- და ბის-ტრიმეთილსილილირება. მიღებული ნაერთები გამოიყენება ციკლოპენტილთონფოსფონატების სინთეზისთვის.

**CYCLOPENTYLPHOSPHONOUS ACIDS AND THEIR CONVERSION IN BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS**

Lia Samkharadze, Gulnara Balarjishvili, Ketevan Ebralidze, Tamar Shatakishvili

**SUMMARY**

Reactions of cyclopentylphosphonic acids with homolytical and electrophilic reagents are studied. Profitable methods of synthesis of various phosphocyclopentyl systems are elaborated. It is carried out mono- and bis-trimethylsilylation of cyclopentylphosphonic acids. Obtained compounds will be used for synthesis of cyclopentylthiophosphonates.

## მდგრადი ორგანული დამაპირდებლების (POPs) შემცველი ბაზგარბისებული კასტიციდების ნარჩენების ბაზნებების შესახებ

ირმა მიქამე, ნინო ქავთარაძე, ლიპარიტ დოლიძე, რუსულან ურიდია, ნათია ბარბაქაძე,  
ავთანდილ დოლიძე

სოფლის მეურნეობის განვითარებასთან ერთად წარმოიქმნა მცენარეთა დაცვის ქიმიური საშუალებების გამოყენების აუცილებლობა. გასულ საუკუნეში განსაკუთრებით გაიზარდა სინთეზური პესტიციდების გამოყენება. თუმცა შემდგომში, გარემოზე ნეგატიური ზეგავლენის გამო, მეტი ფურადღება ექცევა ბუნებრივი პესტიციდების ანალოგებისა და ბიოლოგიური პრინციპების საფუძველზე შექმნილი პესტიციდების წარმოებას და გამოყენებას. ამჟამად, მავნებლებთან ბრძოლისათვის გამოიყენება 500-ზე მეტი სხვადასხვა პესტიციდი. სინთეზური ორგანული პესტიციდების პირველი თაობა წარმოადგენდა ქლორორგანულ ნაწარმებს (DDT და სხვ.), რომლებიც ევექტურობასთან ერთად დიდ ზიანს აექნებდნენ გარემოს თავისი მაღალი მდგრადობის და ცოცხალ ქსოვილებში დაგროვების უნარის გამო. შემდგომ ქლორორგანული პესტიციდები შეიცვალა ფოსფოროგანული ნაერთებით, რომლებიც ტოქსიკური არიან არა მხოლოდ მწერებისათვის, არამედ ასევე თბილისხსნლიანი ცხოველებისა და ადამიანისათვის. გამოიყენება ასევე კარბამატები და სხვა ნაერთები, რომლებიც ხელს უწყობენ მოსავლის შენარჩუნებას. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ ნაერთების მიმართ მავნებლებს უკითარდებათ რეზისტენტობა და ამიტომ აუცილებელია პესტიციდების ნომენკლატურის მუდმივი განახლება. ამჟამად მავნებლების საწინააღმდეგოდ ძირითადად გამოიყენება პირეტროიდული პრეპარატები, რომლებიც ბუნებრივი პირეტრინების სინთეზურ ანალოგებს წარმოადგენენ და ბუნებაში იშლებიან ნაკლებად სახიფათო ნივთიერებებად. გასული წლების განმავლობაში საქართველოში დაგროვილია გამოიყენებელი პესტიციდების მარაგები, რომლებიც ნეგატიურ ზეგავლენას ახდენენ გარემოზე და ადამიანის ჯანმრთელობაზე, რის გამოც აუცილებელია მათი გაუვნებელყოფა.

### არსებული მდგომარეობა და გამოიყენებული მეთოდები

გაუვარგისებული პესტიციდების, მათ შორის POPs შემცველი ნივთიერებების ისტორიულ სამარხებში განლაგებულია ათასობით ტონა სახიფათო ნარჩენები სხვადასხვა თაობის პესტიციდების ნარევების სახით. მათი წინასწარი დაცილება შეუძლებელია და აუცილებელი ხდება გარემოსდამზოგავი ახალი ტექნოლოგიების შემუშავება POPs შემცველი პესტიციდების ნარევების გაუვნებელყოფისათვის. აღანიშნავია, რომ DDT აკრძალვის შემდეგ ნებადართული იყო პექტაქლორციკლოპექსანის გამა იზომერის ე.წ. ლინდანის გამოყენება, რის გამოც იგი ინახებოდა სხვა საერთო მოხმარების პესტიციდებთან ერთად და ამჟამად პესტიციდების სამარხი მთლიანად დაბინძურებულია ქლორორგანული ნაერთებით. აღსანიშნავია ის გარემოებაც, რომ შსოფლობრივი, განსაკუთრებით ევროპაში ამჟამად რამოდენიმე მილიონი ტონა პექტაქლორციკლოპექსანის სხვადასხვა იზომერების ნარჩენებია თავმოყრილი. ამდენად, მიღებული შედეგები სასარგებლო იქნება ვადაგასული და გაუვარგისებულუი პესტიციდების სხვადასხვა ნარჩენების გაუვნებელყოფის რაციონალური მეთოდის შემუშავებისათვის [1].

უკანასკნელ წლებში სულ უფრო მეტად ვითარდება პესტიციდების გაუვნებელყოფის დაწვის გარეშე (non-combustion) ტექნოლოგიები, რომლებიც ნაკლებად სახიფათო გარემოსათვის და ამავე დროს იძლევა შესაძლებლობას გამოვიყენოთ "ნიადაგის თვითგაწმენდის" პროცესები. ჩვეულებრივ, ტექნოლოგია მუშავდება ამა თუ იმ სახეობის პესტიციდების დეგრადაციისათვის, მაშინ როდესაც მრავალწლიანი შენახვის პირობებში წარმოიქმნება სხვადასხვა თაობის პესტიციდების ნარევები და მათი დაცილება შეუძლებელია. აუცილებელი ხდება კომპლექსური ტექნოლოგიის შემუშავება.

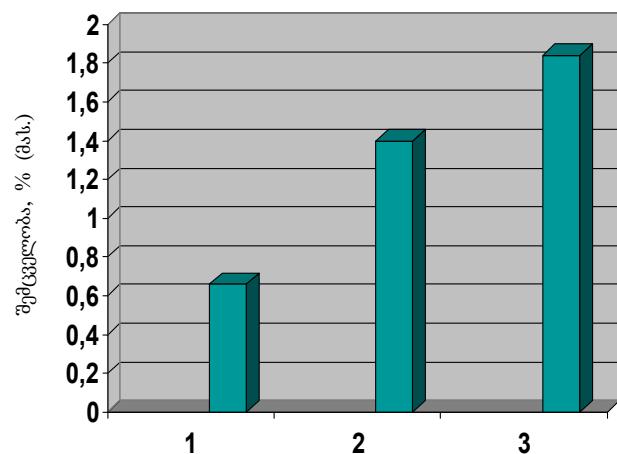
საქართველოში ამჟამად პესტიციდები შემოიტანება მხოლოდ დამკვეთი ორგანიზაციების მოთხოვნით და ფაქტიურად აღარ არის მათი მრავალწლიანი დასაწყობების აუცილებლობა. ძველი გაუვარგისებული პესტიციდების დარჩენილი მარაგები თავმოყრილია იაღლუჯის სამარხებში და შემუშავებულია რამდენიმე წინადაღება მათი გაუვნებელყოფისათვის. POPs პესტიციდები ძირითადად განთავსებულია რკინა-ბეტონის ბუნკერებში ან სპეციალურ სტანდარტულ კონტეინერებში. იგეგმება მონიტორინგისა და პომოვენიზაციის შემდეგ მათი გატანა საზღვარგარეთ მაღალტემპერატურულ დაზურული ტიპის

ინსენირატორებში დასაწვავად. გარდა ამისა, რჩება POPs შემცველი პესტიციდების ნარევები, რომლებიც განლაგებულია ღია ტრანშებში, დაახლოებით 2500 ტონის ოდენობით. სხვადასხვა თაობის პესტიციდების ნარჩენებთან ერთად აღნიშნება ჰექსაქლორციკლოჰექსანის გამა-იზომერის (ლინდანის) შემცველობა. მისი მცირე რაოდენობის შემთხვევაში შესაძლებებლივ კომპონსტირებით ქლორორგანული ნაერთების შეცველობის შემცირება ბიორემდიაციასთვის მისაღებ დონემდე (5-7%).

სამუშაოში გამოყენებულია GC/MS და მიკრობიოლოგიური კვლევის მეთოდები, ხოლო საცდელი ნიმუშები აღიერებულია სტანდარტული მეთოდიების შესაბამისად.

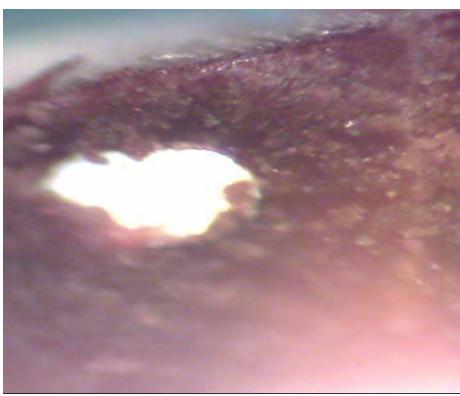
### მიღებული შედეგები და განსჯა

იაღლუჯის სამარხიდან აღებულია გაერთიანებული ნიმუშები დასაწყობებული ზედაპირიდან, სიღრმეში და პერიმეტრზე, ასევე მიმდებარე ტერიტორიის ნიადაგებიდან. აღნიშნული რეალური ნიმუშები შესწავლილი იქნა GC/MS მეთოდით და დადგენილია პესტიციდების ნარევების თვისობრივი და რაოდენობრივი შემადგენლობა. დასაწყობებული პესტიციდების ნარევები წარმოადგენს გოგირდისა და ფოსფორის შემცველი ნაერთების კომპლექსს, სადაც ცალკეული ფენების სახით აღინიშნება კარბამატების, პირეტროიდების და ლინდანის არსებობა.



ქლორორგანული ნაერთების შემცველობა ტრანშების მიხედვით

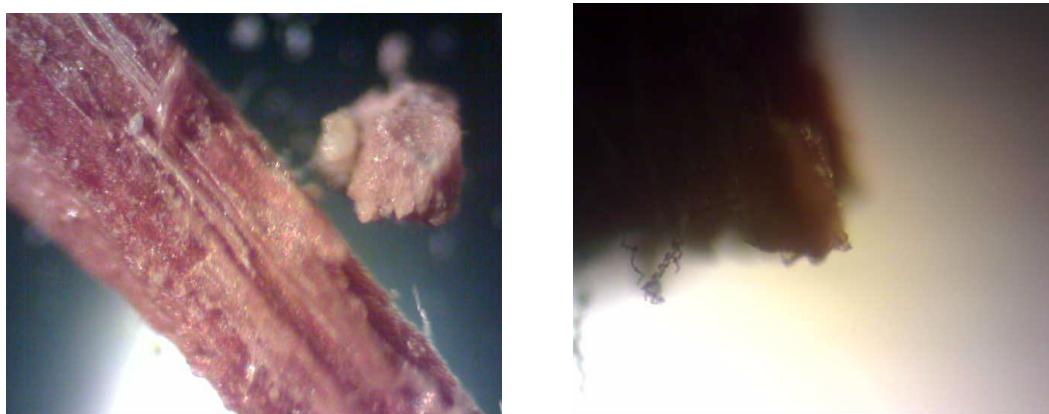
ცხრილის მონაცემების მიხედვით ქლორორგანული ნაერთების შემცველობა არ აღემატება 2%-ს და შესაძლებელია მისი გაუვნებელყოფა ბიორემდიაციური მეთოდებით. აღსანიშნავია ნიადაგის თვითგაწმენდის პროცესების აქტიურობა. აღღლუჯის სამარხის ტერიტორიაზე მრავალი წლის განმავლობაში შენახვის პროცესში ბუნებრივად შეირჩა ადგილობრივი მიკროორგანიზმების კონსორციუმები, რომლებიც ეფექტურად შლიან და ასიმილირებენ ბიომასის გაზრდის ხარჯზე POPs შემცველი პესტიციდების ნარევებს. ლაბორატორიაში შექმნილი იყო ოპტიმალური პირობები ბიოლოგიური აგენტების სტიმულაციისათვის სხვადასხვა მცენარეული სუბსტრატების გამოყენებით (თხილის ნაჭუჭი, მანდარინის ქერქი, მუხის ფოთლები, ჩალა და სხვ.). შედარებით უკეთესი შედეგები მიღებული იქნა თხილის ნაჭუჭის გამოყენებით, 10 დღის შემდეგ აღინიშნა მნიშვნელოვანი დეკლორირების პროცესი (იხ. მიკროსკოპული სურათები).



თხილის ნაჭუჭი სოკოს გაზრდამდე



სოკოს ბიომასის გაზრდის პროცესი



სოკოს ჰიფები

სავარაუდოდ ჰომოგენიზაციის, კომპოსტირების, მჟავიანობის კორექტირებით, მკვებავი კომპოზიციებისა და მცენარეული სუბსტრატების შეტანით იქმნება ოპტიმალური პირობები ბიოლოგიური აგენტების, კერძოდ მიკროსკოპული სოკოების აქტივაციისათვის, რაც ხელს უწყობს ბიოდეგრადაციის ღარებას. ამასთან ერთად, ნიადაგის თვითგაწმენდის პროცესებში მნიშვნელოვანი წილი შეავთ ადგილობრივ ბაქტერიებს, რომლებიც უფექტურად გადაამუშავებენ პესტიციდებს, რომლებიც არ შეიცავენ ქლორნაწარმებს [2-3].

ძალზე მნიშვნელოვანია ფიტორემედიაციის შესაძლებლობების გამოყენება. საქართველოს მცენარეული საფარიდან შერჩეულია სოია, ბარდა და ლობიო, რომლებიც ახდენენ ქსენობიოტიკების ასიმლაციას მცირე კონკრეტრაციის პირობებში. აუცილებელია სამიერე ბიოლოგიური აგენტის (ბაქტერია, სოკო, მცენარე) ერთობლივი სინერგიული მოქმედება, რათა მოხდეს სახიფათო ნარჩენების ეკოლოგიურად უსაფრთხო გაუვნებელყოფა. დაბინძურებული ნიადაგების გასუფთავებასთან ერთად, ასევე მნიშვნელოვანია ნიადაგების ნაყოფიერების აღდგენა-რეაბილიტაცია.

წინასწარი ლაბორატორიული გამოცდები ადასტურებს პესტიციდებით დაბინძურებული ტერიტორიების გასუფთავებისა და შემდგომი სრულყოფილი რეაბილიტაციის შესაძლებლობას ადგილობრივი ბუნებრივი მასალებისა და საშუალებების გამოყენების საფუძველზე. სხვადასხვა დამაბინძურებელები და ნიადაგურ-კლიმატური პირობები ახდენენ ზეგავლენას რემედიაციისა და რეაბილიტაციის პროცესებზე, რაც მოითხოვს წარმოდგენილი მოდელის შესაბამისად ადაპტირებას [4].

რემედიაციისა და რეაბილიტაციის სამუშაოები საჭიროებენ მნიშვნელოვან დაფინანსებას, ხოლო საერთაშორისო ორგანიზაციები და დამფინანსებლები მოითხოვენ მხოლოდ აღიარებული და სარწმუნო ტექნოლოგიების გამოყენებას. უნდა აღინიშნოს, რომ ბოლო წლებში სულ უფრო მეტად გამოიყენება სტიმულირებული ბიორემედიაციისა და რეაბილიტაციის შესაძლებლობები სხვადასხვა მეთოდების გამოყენებით. აშშ-ს გარემოს დაცვის სააგენტომ POPs შემცველი პესტიციდების გაუვნებელყოფის საიმდო მეთოდებს შორის რეკომენდაცია მისცა ფირმა "DERAMEND"-ის ტექნოლოგიას, რომელიც სტიმულირებისათვის გამოიყენებს სისხლის შრატს, თუმცა აღინიშნა რომ უკეთესია ამ მეთოდოლოგიის გამოყენება ტოქსიკანტის ნაკლები კონცენტრაციის დროს [5].

ჩვენს მიერ ადგილობრივი მიკრორგანიზმების სტიმულირებისათვის გამოყენებულია ბუნებრივი სამუშალებები: მკვებავი კომპოზიციები - პუმინური მჟავების შეცველი ტორფი ან მურა-ნახშირი, ოპტიმალური pH არეს შესაქნელად ჩამქრალი კირი, მცენარეულ სუბსტრატად თხილის ნაჭუჭი, ჩალა და სხვ. რიგ შემთხვევაში საჭირო მინერალური კომპონენტები შეტანილია ბუნებრივი დოლომიტის სახით. ადგილობრივი ბუნებრივი მასალების გამოყენება განაპირობებს წარმოდგენილი მეთოდის გარნომიკურ ხელმისაწვდომობას.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ა.დოლიძე, ვ.ციციშვილი, თ.დგებუაძე, ი.მიქაძე, ლ.დოლიძე. საქართველოში გაუვარგისებული პესტიციდების მარაგის გაუვნებელყოფის შესაძლო მეთოდები. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2007, 33, 3, გვ. 350-354.

2. Andersson B.E., Lundstedt S., Tornberg K., Schnurer Y., Oberg L., Mattiasson B. Incomplete degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil inoculated with wood-rotting fungi and their effect on the indigenous soil bacteria, Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22, p.1238-1243.
3. Rajashekara Murthy H.M., Thakur M.S., Manonmani H.K. Degradation of technical grade hexachlorocyclohexane in soil slurry by a defined microbial consortium. Int. J. Environ. 2010, 4, 3, p.471-478.
4. Coleman D.C., Obum E.P., Crossley D.A. Soil biology, soil ecology, and global change. Biol. Fertil. Soils, 1992, 14, 2, p.104-111.
5. DERAMEND Bioremediation, Review of emerging, innovative technologies for the destruction of POPs. The Scientific and Technical Advisory Panel of the GEF, 2005, p.34.

## **ABOUT NEUTRALIZATION OF MIXTURES OF OBSOLETE PESTICIDES CONTAINING PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs)**

Irma Mikadze, Nino Kavtaradze, Liparit Dolidze, Rusudan Uridia, Natia Barbakadze, Avtandil Dolidze

### **SUMMARY**

Thousands of tons of dangerous residues of pesticides in the form of mixtures of various generations are located in historical burials of obsolete pesticides containing POPs. Their preliminary separation is impossible and development of new environmentally friendly technologies for neutralization of pesticides mixtures containing POPs becomes necessary. It should be noted that after prohibition of DDT application of gamma-isomer of hexachlorocyclohexane (lindane) was allowed and burials of pesticides were contaminated by chlororganic compounds. The complex method of neutralization of mixtures of different generations of obsolete pesticides using homogenization and composting for reducing toxic components to an acceptable level is elaborated; on the next stage optimal conditions for stimulation of local microorganisms on the basis of soils self purification processes is created.

## **ОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ СМЕСЕЙ НЕПРИГОДНЫХ ПЕСТИЦИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ (СОЗ)**

И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе, Р.З.Уридия, Н.Г.Барбакадзе, А.В.Долидзе

### **РЕЗЮМЕ**

В исторических хранилищах непригодных пестицидов, в том числе содержащих СОЗ расположены тысячи тонн опасных остатков в виде смесей пестицидов различных поколений. Их предварительное разделение невозможно и становится необходимым разработка новых природосберегающих технологий для обезвреживания смесей СОЗ содержащих пестициды. Следует отметить, что после запрещения ДДТ было разрешено применение гамма-изомера гексахлорциклогексана т.н. линдана и хранилища пестицидов общего назначения были загрязнены хлорорганическими соединениями. Разработан комплексный метод обезвреживания смесей пестицидов различных поколений гомогенизацией и компостированием для понижения содержания токсических компонентов до приемлемого уровня; на следующем этапе созданием оптимальных условий для стимуляции местных микроорганизмов, на основе процессов самоочищения почв.

## ნავთობური ნარჩენების რაციონალური გამოყენების გზები

გურამ წიტირი, ლეილა თოფურიძე, თინათინ გაბუნია

ჩატარებული კვლევების შედეგად ნაჩვენებია, რომ ნავთობური ნარჩენების გადამუშავებით შესაძლებელია მიღებულ იქნას გამსხველები სამრეწველო-ტექნიკური მოხმარებისათვის, კომპონენტი საგზაო ბიტუმებისათვის და მცირებულნაჟიანი პროდუქტები საყოფაცხოვრებო მიზნებისათვის.

ნავთობის რესურსების სწრაფი კლება, აქედან გამომდინარე საწვავის ფასების მკვეთრი ზრდა და ბუნების დაცვის მკაცრი მოთხოვნები (რომლებიც კავშირშია გლობალურ დაბობასთან), მოითხოვს ახალი ეფექტური მეთოდების დამუშავებას ნავთობის ნარჩენების უტილიზაციისა და გამოყენებისათვის.

დღეისათვის საკმაოდ მწირი ინფორმაცია არსებობს ნავთობური ნარჩენების გადამუშავების ინოვაციური მეთოდების შესახებ. ცნობილია, რომ ნარჩენების რაოდენობა მომავალშიც მოიმატებს და მისი გამოყენებლობა გამოიწვევს გარემოს კიდევ უფრო მეტად დაბინძურებას და ნარჩენებიდან, რომლებსაც წვავენ, პოტენციურად საჭირო პროდუქტების მიღების შესაძლებლობის დაკარგვას.

ერთ-ერთ სერიოზულ პრობლემას წარმოადგენს ნამუშევარი ნავთობპროდუქტების ნარჩენების გამოყენება დაწვის გარეშე. დღი ხანია მრავალ განვითარებულ ქვეყნაში არსებობს ნარჩენების დაწვის ამკრძალავი კანონი, რაც ჩვენთვის მისაღებია.

სათბურის ეფექტის პრობლემა წამყვანი ქვეყნების დიდ ყურადღებას იქცევს. ევროკავშირის თაოსნობით ჩატარდა სპეციალური სამიტი, რომელზედაც დადგინდა, რომ 2010 წელს ეკოლოგიური პრობლემების გადასაჭრელად გამოიყოფოდა 50 მილიარდი დოლარი.

საქართველოში მსგავსი პრობლემის გადასაწყვეტად საჭიროა ნავთობური ნარჩენების ინდივიდუალური შესწავლა და მისი გადამუშავება კომპლექსურად, რაც ხელს შეუწყობს ძვირფასი ნედლეულის - ნავთობის რესურსების დაზოგვას და მისი რაციონალური გამოყენების პერსპექტივას.

ჩვენ მიერ შესწავლილია ნარჩენების სხვადასხვა ტიპები: 1. ნამუშევარი ნავთობპროდუქტების პიროლიზის შედეგად მიღებული ნარჩენი; 2. ნორიოს უნიკალური არომატული ბუნების ნავთობის გადამუშავების შედეგად მიღებული მძიმე ნარჩენი; 3. ნავთობსადენის პერიოდული პროფილაქტიკის შედეგად მიღებული ნარჩენი.

როგორც ჩატარებული სამუშაოდან ჩანს [1], ნარჩენი ნავთობპროდუქტების პიროლიზის შედეგად შესაძლებელია არომატული ნახშირწყალბადების მიღება, რომლებიც გამოიყენება გამსხველებად ტექნიკური მიზნებისათვის და აგრეთვე როგორც დანამატი დაბალოქტანური ბენზინებისათვის (ცხრილი).

ნორიოს ნავთობის მაღალმოლეკულური ნარჩენის  $500^{\circ}\text{C}$ -ზე ზემოთ ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებისა და ჯგუფური შედგენილობის შესწავლის შედეგად ნაჩვენებია, მისი როგორც კომპონენტის შესაძლებლობის გამოყენება საგზაო ბიტუმის მისაღებად [2].

წინათ ნავთობის ნარჩენების გამოყენება ხდებოდა ძალზე არარაციონალურად. ბუნებრივი რესურსების სიძვირე და ბუნების დაცვის მკაცრი მოთხოვნები დღის წესრიგში აყენებს ახალი, ეფექტური მეთოდების ძიებას ნავთობური ნარჩენების უტილიზაციისათვის.

ნავთობსადენის ნარჩენის აპარატ APH-2-ზე გამოხდის შედეგად მიღებული ფრაქციებისათვის განსაზღვრული იყო რიგი მახასიათებლები:

ფრ.  $80\text{-}190^{\circ}\text{C}$ : გამოსავალი 12%;  $n_D^{20}$  - 1,4520;  $\rho_4^{20}$  - 0,8158; გაყინვის ტემპ.  $-10^{\circ}\text{C}$ -ზე დაბლა; ფერქვის ტემპ.  $+62^{\circ}\text{C}$ .

ფრ.  $190\text{-}300^{\circ}\text{C}$ : გამოსავალი 14%;  $n_D^{20}$  - 1,4702;  $\rho_4^{20}$  - 0,8519; გაყინვის ტემპ.  $+10^{\circ}\text{C}$ ; ფერქვის ტემპ.  $115^{\circ}\text{C}$ .

ფრ.  $300\text{-}350^{\circ}\text{C}$ : გამოსავალი 10%;  $n_D^{20}$  - 1,4860;  $\rho_4^{20}$  - 0,8830; გაყინვის ტემპ.  $+8^{\circ}\text{C}$ ; ფერქვის ტემპ.  $168^{\circ}\text{C}$ .

ფრ.  $350\text{-}450^{\circ}\text{C}$ : გამოსავალი 23,3%;  $\rho_4^{20}$  - 0,8890; გაყინვის ტემპ.  $55^{\circ}\text{C}$ ; ფერქვის ტემპ.  $178^{\circ}\text{C}$ .

ფრ.  $> 450^{\circ}\text{C}$ : გამოსავალი 40,7%; გაყინვის ტემპ.  $65^{\circ}\text{C}$ .

ამრიგად, სარექტიფიკაციო სეტში გამოხდის შედეგად მიღებული თხევადი და მყარი პარაფინული ფრაქციებისათვის მახასიათებლების განსაზღვრის შედეგად შეიძლება დავასკვნათ, რომ ეს ფრაქციები გამოიყენება როგორც იაფი ნედლეული სხვადასხვა საყოფაცხოვრებო დანიშნულების პროდუქტების მისაღებად [3].

(ცრილი 1. პიროლიზის პროდუქტის გამოხდის შედეგები

ფრაქცია °C	გამოსავალი, %	$\rho_4^{20}$ $\text{g}/\text{cm}^3$	$n_D^{20}$	იოდის რიცხვი 1g L/100g	ტემპერატური წილი	არომატული ნახშირწყლია- ლების რაოდენობა	პიროლიზი სიბორნები 80°C	აფეთქერატურა ტემპერატურა 10°C	გაყინვის ტემპერატურა 10°C
60-150	11,8	841	1,4696	77	30				
150-200	15,2	847	1,4892	70	30				
60-200	27	869	1,4850	90	35	51,4			
200-250	18	922	1,5056						
250-300	11	955	1,5430						
300-350	9,8	979	1,5706						
ნარჩენი >350°C	34,2	994	-				3,87	150	16

**ლიტერატურა – REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА**

- Хитири Г.Ш., Топуридзе Л.Ф., Габуния Т.И., Амиридзе З.С. Изучение продукта пиролиза отработанных нефтепродуктов. Химический журнал Грузии, т.8, №3, 2008, с. 295-296.
- Топуридзе Л.Ф., Хитири Г.Ш., Габуния Т.И., Шатакишвили Т.Н. Перспектива применения остатка норийской нефти в качестве дорожного битума. Известия национальной академии наук Грузии, т. 35, № 3, 2009, с. 389-390.
- გ.ხიტირი, ლ.თოფურიძე, თ.გაბუნია. ნავთობსადენის ნარჩენების რაციონალური გადამუშავება. სიმპოზიუმი ორგანულ ქიმიაში. 16 ოქტომბერი, 2009, სიღნაღი, გვ. 143-144.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

Г.Ш.Хитири, Л.Ф.Топуридзе, Т.И.Габуния

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

**РЕЗЮМЕ**

Показано, что переработкой любого типа нефтяного остатка могут быть получены растворители для промышленно-технических целей, компоненты дорожного битума, а также малотоннажные продукты бытового назначения.

**UTILIZATION OF RATIONAL METHODS FOR PROCESSING OF OIL RESIDUES**

Guram Khitiri, Leila Topuridze, Tinatin Gabunia

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

**SUMMARY**

It is shown that by way of processing of oil residues solvents of industrial-technical designation, components of road bitumen and low-tonnage products for everyday use can be obtained.

## МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОКИПЯЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НЕФТЕЙ

В.Г.Цицишвили, Э.Г.Леквейшвили, Н.Т.Хецуриани

Изучение высококипящих ароматических углеводородов нефти, качественная и количественная информация, полученная о химической природе указанных углеводородов, во многом предопределяется эффективностью методов разделения нефти на узкие и близкие в химическом отношении группы соединений и совершенством методов их исследования. В настоящее время нефтехимия имеет в своем распоряжении целый арсенал физических, физико-химических и химических методов разделения компонентов нефти - различные виды перегонок, термодиффузия, хромадистилляционная разгонка, селективная экстракция, хроматографические методы, пикратный метод, комплексообразование с карбамидом и др. [1-3].

Широко используется в нефтехимии метод селективной экстракции различными растворителями и их комбинациями: анилином, нитробензолом, диметилформамидом, фурфуролом, ацетоном и др. [4,5]. При выделении из нефтяных фракций ароматических углеводородов применяется также метод кристаллизации [1]. Среди методов разделения нефтяных фракций на отдельные, более или менее, однородные по составу группы соединений наиболее широкое применение получили адсорбционно-хроматографические методы, в основном жидкостная хроматография со всеми ее разновидностями – распределительной, ионообменной, бумажной, тонкослойной, колоночной и др. Для общей характеристики нефтей исследования проводятся по методу ускоренного разделения на силикагеле АСК с элюированием компонентов разделяемой смеси растворителями повышающейся полярности. Для четкой дифференциации ароматических углеводородов применяют многоступенчатую хроматографию с использованием различных марок силикагеля, оксида алюминия и других адсорбентов. Обычно разделение ароматических и нафтенопарафиновых углеводородов хорошо происходит на силикагеле, а дальнейшая дифференциация ароматических углеводородов на моно-, ди- и трициклические углеводороды совместно с полициклическими – на оксиде алюминия. Поэтому при углубленном исследовании нефтей, в основном, применяют их сочетание [6-8].

Хорошие результаты при разделении ароматических углеводородов по числу бензольных колец получены различными исследователями на модифицированных адсорбентах, обработанных пикриновой кислотой [9]. При хроматографическом разделении большую роль играет степень адсорбционной активности и характер пористости адсорбента, размеры колонки, весовые соотношения исследуемых образцов и адсорбента, подбор растворителей по элюирующей способности, температура. Наилучшие результаты дифференцированного извлечения адсорбированных соединений получаются при последовательном использовании растворителей с возрастающей десорбционной способностью. В литературе отмечен ряд закономерностей по адсорбции углеводородов на оксиде алюминия; повышение адсорбируемости происходит в основном в следующей последовательности: алканы < циклоалканы < моноарены < биарены < полиарены [10]. Особую сложность представляет четкое разделение ароматических углеводородов от сернистых соединений нефти, поскольку указанные соединения склонны к ассоциативному взаимодействию [11]. Хотя адсорбционная хроматография позволяет концентрировать сернистые соединения нефтей, однако наиболее полно можно отделить от них лишь нафтенопарафиновые углеводороды; четкое разделение ароматических углеводородов до сих пор остается неразрешенной задачей. Следует отметить, что эффективность хроматографического выделения и разделения нефтяных ароматических углеводородов повышается при предварительном упрощении нефтяных фракций путем разгонки, селективной экстракции и других методов, поэтому обычно применяют сочетание различных методов разделения. В этом отношении удачным сочетанием является комплекс методов, использованных академиком Л.Д.Меликадзе с сотрудниками [12]. Для разделения нефтяных ароматических углеводородов применяют также тонкослойную хроматографию. Высокая чувствительность, универсальность, экспрессность обеспечивают указанному методу в некоторых случаях даже преимущество перед колоночной хроматографией [1].

При изучении ароматических углеводородов нефтей наряду с физическими и физико-химическими методами разделения применяются также и химические методы, хотя перечень их не

столь обширен. Успешно используется в отношении нафталиновых, фенантреновых, антраценовых и бензфлуореновых углеводородов пикратный метод, основанный на образовании кристаллических комплексов указанных углеводородов с пикриновой кислотой [13]. Как известно, комплексообразование с мочевиной широко используется для выделения из нефтей нормальных алканов с длинной цепью. Однако, в случае высококипящих углеводородов с длинной углеводородной цепью нормального строения мочевина образует комплексы даже при наличии в молекулах моно-, би- и трициклических ароматических структурных элементов [14]. Таким образом, как видно из приведенного выше краткого обзора, вышеуказанные методы разделения ароматических углеводородов не дают возможность получения узких концентратов, в которых было бы возможно исследование углеводородов на молекулярном уровне. В этом отношении определенное преимущество имеет разработанный нами метод выделения фенантреновых углеводородов и их бензолов из нефтей на основе реакции фотоконденсации указанных углеводородов с малеиновым ангидридом [15,16]. Указанный метод был успешно применен в отношении широких масляных и остаточных фракций малосернистых и сернистых нефтей различной природы. Метод включает три последовательные стадии: 1. синтез аддуктов фотоконденсацией нефтяной фракции с малеиновым ангидридом в присутствии сенсибилизатора бензофенона в кварцевом реакторе в н.гексане в атмосфере инертного газа при температуре  $10-15^{\circ}\text{C}$  при облучении ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 в течение 6 часов; 2. получение ароматических концентратов фоторазложением аддуктов на исходные углеводороды и малеиновый ангидрид в кварцевом реакторе в атмосфере инертного газа в этиловом спирте при температуре  $10-15^{\circ}\text{C}$  в течение 15ч ртутно-кварцевой лампой ПРК-2; 3. хроматографическое разделение ароматических концентратов на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; элюирование н.гексаном и бензолом; экстракция горячим бензолом и диоксаном. В дальнейшем полученные однородные по составу весьма узкие концентраты были исследованы различными инструментальными методами: ГЖХ, спектрофотометрии, спектрофлуориметрии, МС и ГХ/МС. Следует отметить, что в полученных узких концентратах даже на шестиметровых насадочных колонках методом ГЖХ возможно идентифицировать отдельные фенантреновые углеводороды. Для примера на рис.1 и 2 приведены хроматограммы ароматических концентратов, выделенных из норийской нефти (фракция  $498-510^{\circ}\text{C}$ ) до и после обработки малеиновым ангидридом [17].

Первоначально метод был апробирован на высококипящих ароматических фракциях норийской нефти, полученных по методике [12]. В дальнейшем с таким же успехом выделение и исследование фенантренов проводилось из широких масляных фракций мирзаанской и самгорской нефтей. Меняя продолжительность облучения нефтяных фракций с малеиновым ангидридом, можно получить узкие концентраты различных ароматических углеводородов. Оказалось, что при небольшой продолжительности облучения (1-2 ч) в реакцию преимущественно вступают нафталиновые углеводороды. Дальнейшее увеличение продолжительности облучения приводит к росту содержания фенантренов в полученных концентратах, которое достигает максимума при 6-часовом облучении. Впоследствии, с увеличением времени облучения, увеличивается содержание бензольных углеводородов, причем их максимальное содержание наблюдается при 28-часовом облучении [18,19]. В таблице 1 приведен групповой состав ароматических концентратов до хроматографического разделения при различной продолжительности облучения (2, 6 и 28ч), полученных из мирзаанской нефти (фракция  $460-475^{\circ}\text{C}$ ). Что касается антраценовых углеводородов, их выделение возможно путем предварительной термической конденсации с малеиновым ангидридом до облучения; при этом в аналогичных условиях в реакцию с малеиновым ангидридом частично вступают и полиалкилзамещенные нафталина.

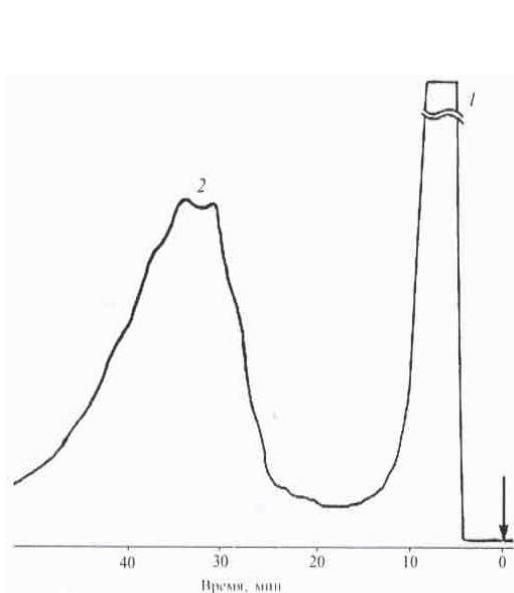


Рис.1. Хроматограмма ароматического концентратата, выделенного из норийской нефти(фр.498-510°C) до обработки малеиновым ангидридом

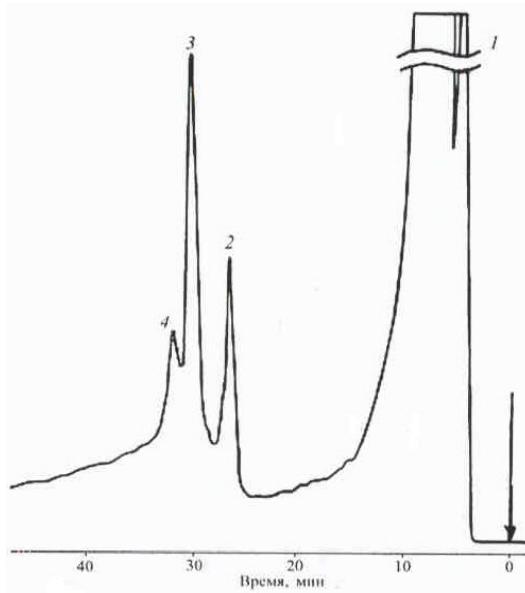


Рис.2. Хроматограмма ароматического концентратата, выделенного из норийской нефти(фр.498-510°C) после обработки малеиновым ангидридом

Таблица 1. Групповой состав (мас.%) ароматических концентратов, выделенных при различной продолжительности облучения из мирзаанской нефти

№	Типы соединений	Z*	Продолжительность облучения, ч		
			2	6	28
1	Алкилбензолы	6	11,4	9,8	10,6
2	Инданы(тетралины)	8	1,7	2,5	6,1
3	Динафтенобензолы	10	3,8	7,9	9,7
4	Нафталины	12	18,7	6,7	10,5
5	Аценафтены	14	20,7	3,1	8,6
6	Флуорены	16	11,7	4,4	10,3
7	Фенантрены	18	18,7	51,1	25,5
8	Нафенофенантрены	20	11,9	10,9	11,1
9	Пирены	22	1,4	2,7	5,6
10	Хризены	24	-	0,9	2,0
	ΣБензольные углеводороды		28,6	24,6	36,7
	ΣНафталиновые углеводороды		39,4	9,8	19,1
	ΣФенантрены и нафенофенантрены		30,6	62,0	36,6
	ΣФенантрены, пирены и хризены		32,0	62,7	44,2

\* Z – Степень водородной ненасыщенности в  $C_nH_{2n-z}$

Исследования узких ароматических концентратов проводилось с применением различных инструментальных методов. Спектрофотометрическими исследованиями [20] и люминесцентным анализом [21,22] показано наличие в различных нефтях бензольных, нафталиновых, фенантреновых, пиреновых и хризеновых углеводородов с высоким содержанием фенантренов и их бензологов в элюатах и экстрактах бензолом. Узкие концентраты были исследованы методом ГЖХ [19,23]. При этом были идентифицированы как на насадочных (6м) так и на капиллярных (25м) колонках: фенантрен, 9-метил-, 9-этил-, 9-пропил-, 9-изопропил-, 9,10-диметил-,1-метил-7-изопропил-, циклогексисилфенантрены и хризен. На рис.3-5 приведены хроматограммы некоторых образцов, выделенных из норийской (фракция 525-540°C) и мирзаанской нефтей (фракция 410-425°C; 460-475°C). Узкие ароматические концентраты были исследованы также методом ГХ/МС [24]. Были идентифицированы: фенантрен, 1-метил-, 2-метил-, 3-метил-, 9-метил-, 9,10-диметил-,2,5-диметил-, 2,3-диметил-, 2,7-диметил-, 4,5-диметил-, 9-этил-,9-пропил-, 9-изопропил-, 9-бутил-, 1-метил-7-

изопропилфенантрены, 3 изомера триметилфенантрена, циклогексил-, диметилнафено-, диметилдинафено-, бутилнафено-, бутилдинафенофенантрены и хризен. В то же время из мирзаанской и самгорской нефтей выделены в индивидуальном виде и идентифицированы: фенантрен, 9-метил - и 9- этилфенантрены [17].

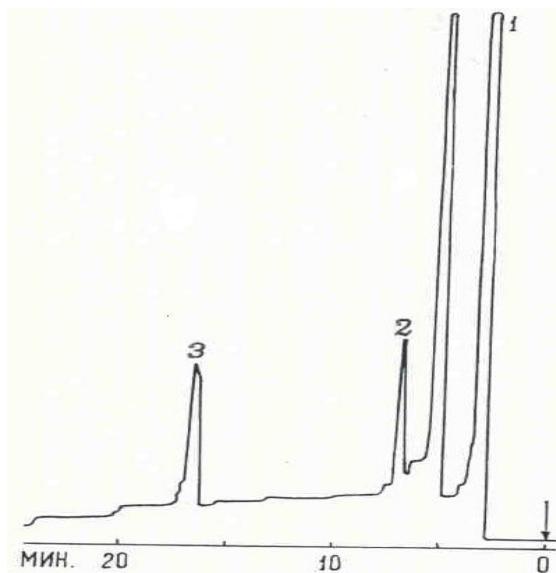


Рис. 3. Хроматограмма образца, выделенного из норийской нефти:  
1 – н-гексан, 2 – фенантрен, 3 – хризен

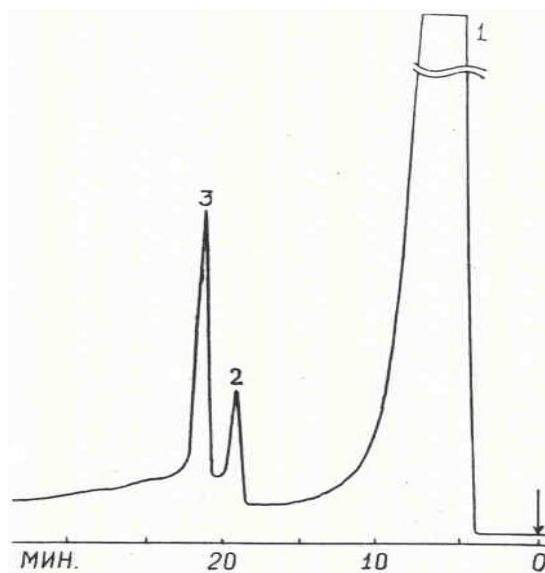


Рис. 4. Хроматограмма образца, выделенного из мирзаанской нефти:  
1 – н-гексан, 2 – фенантрен, 3 - хризен

Узкие ароматические концентраты, выделенные из норийской, мирзаанской и самгорской нефтей, были исследованы также методом масс-спектрометрии. Как показали исследования, наибольшее количество фенантренов и нафенофенантренов, наблюдается в элюатах и экстрактах бензолом. Для сравнения группового состава узких ароматических концентратов, выделенных из различных нефтей и фракций, выкипающих приблизительно в одинаковом температурном интервале, в таблице 2 приведены результаты масс-спектрального анализа экстрактов горячим бензолом. Указанные экстракты были выделены при 6-часовом облучении из фракции 498-510°C норийской (образец 1), 490-505°C мирзаанской (образец 2) и 450-500°C самгорской (образец 3) нефтей [17,18].

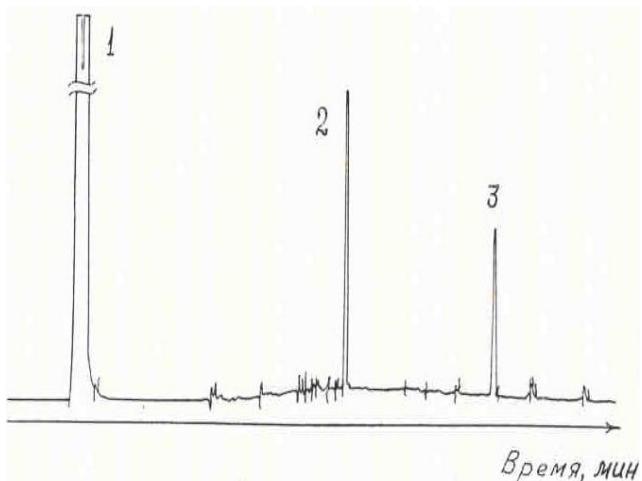


Рис.5. Хроматограмма образца, выделенного из мирзаанской нефти (фр. 460-475°C)  
1 – н-гексан, 2 – 9-метилфенантрен, 3 - хризен

Таблица 2. Углеводородный состав (мас.%) концентратов фенантреновых углеводородов, выделенных из норийской (образец 1), мирзаанской (образец 2) и самгорской (образец 3) нефей

№	Типы соединений	Z*	Образцы		
			1	2	3
1	Алкилбензолы	6	3,5	3,0	5,3
2	Инданы(тетралины)	8	-	-	1,2
3	Динафтенобензолы	10	3,7	4,3	6,7
4	Нафталины	12	3,7	2,5	6,7
5	Аценафтены	14	-	4,1	5,9
6	Флуорены	16	-	3,8	3,0
7	Фенантрены	18	59,7	71,2	63,2
8	Нафенофенантрены	20	22,1	9,8	6,3
9	Пирены	22	3,6	1,3	1,7
10	Хризены	24	3,7	-	-
$\Sigma$ Фенантрены и нафенофенантрены			81,8	80,0	69,5
$\Sigma$ Алкилфенантрены, нафенофенантрены, пирены и хризены			89,1	80,0	71,2

\*/ Z – Степень водородной ненасыщенности в  $C_nH_{2n-z}$

Рассмотренные выше нефти, хотя и отличаются по природе, все являются малосернистыми. Поэтому интересно было апробировать разработанный нами метод и в отношении нефей с высоким содержанием серы. Как известно, задача разделения ароматических углеводородов и сераорганических соединений нефти до сих пор остается весьма сложной вследствие ассоциативного взаимодействия их между собой. Объектом изучения была взята углеводородная часть полугудрона смешанной сернистой нефти, выделенная коагуляционным обессмоливанием [25]. Содержание серы в нефти составляет 2,0 мас.%, а в углеводородной части полугудрона – 3,1-3,7 мас.%. В таблице 3 приведен элементный состав исходной нефтяной фракции (1), аддуктов с 6-часовым (2) и 28-часовым облучением (3) и продуктов фоторазложения соответствующих аддуктов (4 и 5).

Как показали результаты исследований, при облучении нефтяной фракции с малеиновым ангидридом сернистые соединения вступают в реакцию с малеиновым ангидридом наряду с ароматическими углеводородами. Однако, при фоторазложении аддуктов на исходные соединения, распад аддуктов сернистых соединений протекает с весьма малой скоростью по сравнению с аддуктами ароматических углеводородов, и содержание общей серы в продуктах фоторазложения аддуктов составляет 0,16-0,21 мас. %, почти в 20 раз меньше, чем исходной фракции ( $S=3,1-3,70$  мас.%,). При исследовании узких ароматических концентратов, выделенных из сернистой нефти, наблюдается та же закономерность, что и в случае малосернистых нефтей. Наибольшее количество фенантренов приходится на элюаты и экстракти бензолом.

Таблица 3. Элементный состав исходной нефтяной фракции, аддуктов с малеиновым ангидридом и продуктов фоторазложения аддуктов

Исследуемые образцы	Элементный состав, мас.%			
	C	H	S	O
1	84,70; 84,30	12,20; 12,11	3,10; 3,70	-
2	73,47; 73,91	9,00; 8,90	3,50; 3,40	14,03; 13,79
3	71,43; 71,63	9,92; 9,70	2,15; 2,49	16,50; 16,18
4	89,35; 89,28	10,44; 10,45	0,17; 0,21	-
5	89,90; 89,81	9,91; 10,00	0,16; 0,17	-

Таким образом, сравнивая различные методы выделения и разделения высококипящих ароматических углеводородов, можно сделать вывод, что разработанный нами метод выделения фенантренов и их бензолов из нефтей обладает рядом преимуществ:

1. Позволяет получать весьма упрощенные ароматические системы, в которых возможно исследование на молекулярном уровне, т.е. идентификация индивидуальных углеводородов,

- что представляет собой весьма сложную задачу при исследовании высококипящих фракций нефти.
2. Дает возможность выделения из нефтей узких фенантреновых концентратов из широких масляных и остаточных фракций малосернистых и сернистых нефтей.
  3. В случае остаточных фракций с высоким содержанием серы наряду с выделение фенантреновых концентратов имеет место и отделение сераорганических соединений от ароматических углеводородов.

#### **ՀՈՒԹԱԳՅՐԸ – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Современные методы исследования нефтей. Под.ред.А.И.Богомолова и др. Л.Недра, 1984, 431с.
2. Химия нефти и газа. Под ред. В.А.Проскурякова и А.Е.Драбкина. Л.Химия, 1989, 424с.
3. Проблемы химии нефти. Под ред.Г.Ф.Большакова. Сиб.отд., Новосибирск, Наука, 1992, 350с.
4. *Kotowski W., Berndt H., Lucke B., Fechner W.* Analytical innovations in characterisation of petroleum refining residues/ Przem. Chem. 1997, v.76, №12, pp.528-529.
5. *Марданов М.И., Мархасева С.М., Самедова С.Г.* Выделение ароматических углеводородов из нефтяных фракций селективными растворителями. Азерб.хим. журнал, 1961, №3, с.25-31.
6. *Yogh J.W., Thomson J.S.* Preparative liquid chromatography for fractionation of petroleum and synthetic crude oils. Anal. Chem. 1981, v.53, №9, pp.1345-1350.
7. *Атамалов Б.Ш., Сергиенко С.Р., Полякова А.А., Эрнепесов Х.И., Талалаев Е.И.* Хроматографическое разделение тяжелых нефтяных фракций. Изв.АН Туркм.ССР, сер.физ.-техн., хим. и геол.наук, 1981, №1, с.82-87.
8. *Ramaswaty Veda, Kumar P., Gupta P.L.* Simple method for chromatographic separations and determination of mono-, di- and tricyclic aromatic hydrocarbons in heavier petroleum fractions. Fresenius Z.Anal.Chem. 1984, v.137, №1, pp.37-41.
9. *Козак В.А., Закупра В.А.* Зависимость результатов жидкостного хроматографического разделения ароматических углеводородов от степени модификации силикагеля пикриновой кислотой. ЖАХ, 1981, т.36, №2, с.325-331.
10. *Snyder L.R., Saunders D.L.* Chromatography in Petroleum Analysis. New York, Marcel Dekker, 1979, Ch.10, 215 р.
11. *Ляпина Н.К.* Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. М.Наука, 1984, 120с.
12. *Меликадзе Л.Д., Элиава Т.А., Ушарули Э.А.* К познанию природы флуоресцирующих компонентов нефти. Тбилиси, Изд. АН ГССР, 1958, 79с.
13. *Арешидзе Х.И.* Исследования в области химии нефти. Тбилиси, Мецниереба, 1980, 335с.
14. *Казакова Л.Т.* Твердые углеводороды нефти. М. Химия, 1986, 176с.
15. *Меликадзе Л.Д., Леквейишвили Э.Г.* Фотохимическая конденсация малеинового ангидрида с углеводородами фенантренового ряда. Тбилиси, Мецниереба, 1977, 104с.
16. *Леквейишвили Э.Г., Меликадзе Л.Д., Тевдорашвили М.Н., Картьелишвили Э.В.* К изучению фенантреновых углеводородов нефти. Нефтехимия, 1979, т.19, №5, с.689-695.
17. *Леквейишвили Э.Г.* Исследования в области синтетических и природных углеводородов фенантренового ряда. Дис. докт. хим. наук. ТГУ им. Ив.Джавахишвили. Тбилиси, 1999.
18. *Леквейишвили Э.Г., Меликадзе Л.Д., Полякова А.А., Тевдорашвили М.Н., Коган Л.О., Семанюк Р.Н., Токарев М.И.* Выделение фенантреновых углеводородов из высококипящих фракций нефтей. Нефтехимия, 1988, т.28, №5, с.602-605.
19. *Тевдорашвили М.Н., Леквейишвили Э.Г.* Фенантреновые углеводороды и их бензологи в нефтях Грузии. Сб. «Проблемы химии нефти». Сиб. отд. Новосибирск, Наука, 1992, 230-234.
20. *Леквейишвили Э.Г., Тевдорашвили М.Н.* Исследование ароматических фракций норийской, миранской и самгорской нефтей методом ультрафиолетовой спектроскопии. Сообщ. АН ГССР, 1988, т.130, №2, с.329-332.
21. *Алексеева Т.А., Леквейишвили Э.Г., Тевдорашвили М.Н., Теплицкая Т.А., Меликадзе Л.Д.* Спектрофлуориметрическое изучение ароматических углеводородов норийской нефти. Сообщ. АН ГССР, 1979, т.96, №1, с.93-96.

22. *Марушкевич В.С., Козлова Г.Г., Леквейшвили Э.Г., Тевдорашивили М.Н.* Исследование ароматических углеводородов высококипящих фракций миризанской нефти люминесцентным методом. Сообщ. АН ГССР, 1988, т.132, №3, с.517-520.
23. *Леквейшвили Э.Г., Тевдорашивили М.Н., Карцевелишвили Э.В., Асатиани Л.П., Эдилашвили И.Л.* Исследование фенантреновых углеводородов и их бензоловых некоторых грузинских нефтей. Хим. журнал Грузии, 2005, 5, с.456-458.
24. *Полякова А.А., Тевдорашивили М.Н., Леквейшвили Э.Г., Меликадзе Л.Д., Семанюк Р.Н., Коган Л.О.* Изучение ароматических углеводородов норийской нефти методом масс- и хроматомасс-спектрометрии. Сообщ. АН ГССР, 1982, т.105, №1, с.65-68.
25. *Леквейшвили Э.Г.* Разделение ароматических и сернистых соединений полугудрона смешанной сернистой нефти. Сообщ. АН ГССР, 1989, т.134, №1, с.113-116.

**ნავთობიდან მაღალმდუღარე არომატული ნახშირწყალბადების გამოყოფის  
მეთოდები**  
ვლადიმერ ციციშვილი, ერნა ლეკვეიშვილი, ნათელა ხეცურიანი

### რეზიუმე

მოცემულია ნავთობიდან მაღალმდუღარე არომატული ნახშირწყალბადების გამოყოფის სხვადასხვა მეთოდების დახასიათება. ნაჩვენებია ფენანტრენული ნახშირწყალბადების მაღინის ანჰიდრიდთან ფოტოკონდენსაციის რეაქციის საფუძველზე ჩვენს მიერ შემუშავებული ფენანტრენებისა და მათი ბენზოლოგების ნავთობიდან გამოყოფის მეთოდის გარკვეული უპირატესობა.

### METHODS OF SEPARATION OF HIGH-BOILING AROMATIC HYDROCARBONS FROM OILS

Vladimer Tsitsishvili, Erna Lekveishvili, Natela Khetsuriani

### SUMMARY

Description of different methods of separation of high-boiling aromatic hydrocarbons from oils is gived. Some advantages of the method of separation of phenanthrene hydrocarbons and their benzologues from oils on the basis of their photocondensation with maleic anhydride are showed.

## მიკროლემანტების კვლევა საქართველოს ნაცოლებასა და პიტზმები

თინათინ გაბუნია, ქეთევან გოდერძიშვილი, ნათელა ზეცურიანი

მზარდი ენერგეტიკული პრობლემების გადასაჭრელად აუცილებელია ნახშირწყალბადების ალტერნატიული წყაროების ძიება. ნავთობის მძიმე ნარჩენები და ბიტუმები განიხილება, როგორც 21-ე საუკუნის პერსპექტიული ნედლეული საწვავი ნავთობპროდუქტების მისაღებად. წარმოების მაღალი ტექნოლოგიური მაჩვენებლების მისაღწევად და ასევე, გარემოს დაცვის პრობლემების უფექტურად გადასაჭრელად, საჭიროა გადასამუშავებელ ნედლეულში მძიმე მტალების შემცველობის გათვალისწინება. ამასთან აღსანიშნავია, რომ მძიმე ნავთობებსა და ბიტუმებში კონცენტრირებულია ვანადიუმის, ნიკელის და სხვა ძვირფასი ლითონების მნიშვნელოვანი მარაგი, რაც შესაძლებელს ხდის მათ გამოყენებას სამრწველო პირობებში დეფიციტური მეტალების მისაღებად.

ნავთობების წარმოქმნა და მიგრაცია, საბადოს ფორმირება, გარემომცველ ქანქბთან და წყალთან ურთიერთქმედება – ამ საკითხების გარკვევისათვის დიდი მნიშვნლობა ენიჭება ნავთობში არსებული მეტალშემცველი ნაერთების შესწავლას. გარდა ამისა, ნავთობის მინერალური კომპონენტების შესახებ მონაცემები მნიშვნელოვანი კორელატივია ნავთობის წარმოშობის, ძიების და მოპოვების რიგი გეოქიმიური საკითხების გადასაწყვეტად [1]. საკითხის მნიშვნელობის გათვალისწინებით ჩვენს მიერ შესწავლილი და დახასიათებულია საქართველოს სამრწველო ნავთობები და ბიტუმები.

სრულად არის შესწავლილი საქართველოს საბადოების – მირზანი, ტარიბანი, ნორიო, სამგორი, ნინოწმინდა, თელეთი, საცხენისი, სუფსა, ჭალადიდი – ნავთობებში მიკროელემნტების რაოდნობრივი შემცველობა. ჩატარებული კვლვების შედეგად საქართვლოს ნავთობებში იდენტიფიცირებულია შემდეგი მიკროელემნტები: V, Ni, Cr, Co, Mn, Cu, Fe, Mo, Ti, Pb, Zn, Ba, Sr, Be, B, Sn, Ga, Ag, Zr (ცხრილი 1).

**ცხრილი 1. საქართველოს ნავთობების მიკროელემნტური შედეგების მიხედვით**

№	საბადოს დასახელება	ჟან	მიკროლემნტების რაოდნობრივი შედეგებისა და მიმობის ნაცარში. %												V/Ni	
			V	Ni	Cr	Co	Mn	Mo	Cu	Ti	Pb	Sn	Zn	Sr	Ba	
1	სამდორის სამზრეთი თაღი	18	0,33	1,12	0,08	0,12	0,09	0,005	0,10	0,24	0,07	0,03	0,3	0,05	0,12	0,29
		40	0,48	1,54	0,06	0,16	0,15	0,003	0,21	0,28	0,10	0,08	0,1	0,08	0,18	0,31
		46	0,46	1,30	0,05	0,20	0,13	0,002	0,10	0,16	0,10	0,06	0,1	0,08	0,30	0,35
2	ნინოწმინდა	9	0,13	0,63	0,06	0,04	0,14	0,002	0,05	0,13	0,08	0,04	0,1	0,02	0,17	0,21
		43	0,16	0,47	0,10	0,04	0,35	0,002	0,12	0,30	0,10	0,03	1,0	0,07	1,0	0,34
3	თელეთი	22	0,05	0,10	0,03	0,01	0,12	0,002	0,15	0,25	0,60	0,02	0,1	0,08	0,30	0,5
		40	0,27	0,70	0,07	0,16	0,12	0,001	0,15	0,26	0,30	0,10	0,3	0,08	0,24	0,38
4	რუსთავი	2	0,03	1,0	0,10	0,03	0,18	0,03	0,5	0,07	0,8	0,10	0,06	0,23	0,8	0,03
		13	0,06	0,12	0,02	0,01	0,09	0,013	0,12	0,08	0,01	0,01	0,1	0,01	0,50	0,50
5	გიორგანი	187	0,5	1,4	0,13	0,1	0,08	0,001	1,0	0,01	0,01	0,001	0,1	–	0,03	0,35
		273	0,3	1,5	0,07	0,1	0,21	0,001	1,0	0,10	0,03	0,001	0,1	–	0,02	0,20
		278	0,24	1,0	0,09	0,1	0,18	0,005	1,0	0,08	0,03	0,002	0,1	–	0,07	0,24
6	ტარიბანი	18	0,74	3,0	0,10	0,12	0,18	0,003	0,22	0,25	0,18	0,02	0,2	0,3	1,3	0,23
		22	0,40	3,0	0,03	0,10	0,14	0,002	0,4	0,22	0,12	0,12	0,5	0,11	0,26	0,13
		33	1,6	5,0	0,03	0,07	0,16	0,002	0,1	0,16	0,10	0,007	0,1	0,18	0,16	0,32
7	სუფსა	59	0,41	1,2	0,02	0,08	0,08	0,001	0,10	0,09	0,03	0,01	–	0,04	0,07	0,34
		68	0,56	1,8	0,08	0,12	0,11	0,002	0,10	0,18	0,10	–	0,05	0,05	0,17	0,31
		32	0,57	1,5	0,03	0,13	0,10	0,006	0,07	0,16	0,30	0,06	0,3	0,05	0,22	0,38
8	ნორიო	27	0,15	0,6	0,02	0,02	0,20	0,03	0,26	0,17	0,02	0,012	0,6	0,2	0,45	0,25
		31	0,26	10	0,10	0,03	0,15	0,005	0,14	0,25	0,02	0,008	0,4	1,0	1,0	0,26
		57	0,40	1,0	0,02	0,04	0,16	0,007	0,24	0,22	0,02	0,011	0,3	1,4	1,0	0,40
9	საცხენისი	1	0,17	0,5	0,03	0,01	0,18	0,001	0,2	0,09	0,15	0,01	0,3	0,14	0,21	0,34
		14	0,19	0,8	0,08	0,04	0,21	0,004	0,27	0,21	0,08	0,03	0,6	0,12	0,30	0,24
		18	0,13	0,7	0,04	0,03	0,10	0,002	0,3	0,07	0,10	0,08	–	0,03	0,12	0,18
10	ჭალადიდი	2	0,24	1,0	0,02	0,30	0,14	0,03	0,28	0,20	0,1	0,01	0,3	0,27	1,0	0,24
		3	0,38	1,0	0,03	0,30	0,13	0,03	0,20	0,16	–	0,03	0,5	0,40	0,36	0,38
		9	0,09	0,36	0,01	0,08	0,10	–	0,08	0,5	0,3	0,3	0,3	0,12	0,18	0,25

სამგორის საბადოს 20 სხვადასხვა სიღრმის ჭაბურღილიდნ აღებული ნიმუშების შესწავლის საფუძველზე დადგენილია მიკროელემნტების რაოდენობრივი ცვლილების კანონზომიერება. სიღრმის ზრდის შესაბამისად აღინიშნება ნაცრიანობისა და მიკროელემნტების შემცველობის ზრდა.

მიკროელემნტების კვლევისას მნიშვნელოვანია მათი გენეზის საკითხი – ნავთობში მათი მოხველის წყაროს დადგენა [4]. ამ მიზნით შესწავლილია ნავთობის სხვადასხვა საბადოს თანამდევი ქანური წყლების ნიმუშები. ჩატარდა ამ წყლების მშრალი ნაშთის ანალიზი ექვსი საბადოდან: სამგორი, მირზაანი, ტარიბანი, სუფსა, საცხენისი, ნორიო. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. მიკროელემნტების შემცველობა საქართველოს ნავთობსაბადოების ქანურ წყლებში

საბადო	ჭაბ.	მიკროელემნტების შემცველობა ქანურ წყლების მშრალ ნაშთში, %									
		Mn	Ni	V	Cr	Mo	Cu	Sr	Ba	Mg	Fe
სამგორი	10	0,014	-	-	-	-	0,002	0,22	0,003	0,10	0,004
	43	0,028	-	0,001	0,01	0,007	0,006	0,17	0,008	0,60	0,030
მირზაანი	273	0,007	0,001	0,002	0,002	0,01	0,0016	0,10	0,006	0,23	0,040
ტარიბანი	18	-	-	0,002	-	-	0,0003	0,01	0,006	0,02	0,003
სუფსა	68	0,002	-	0,001	-	-	0,0002	0,20	0,08	0,70	0,003
ნორიო	57	0,001	-	-	0,002	-	0,0001	0,07	0,04	1,00	0,002
საცხენისი	4	0,004	-	-	-	0,002	0,0001	0,04	0,05	0,70	0,025

სპეციტრალური ანალიზის მონაცემებიდან ჩანს, რომ ქანურ წყლებში არ არის აღმოჩენილი Zn, Co, Ag, Be, Zr, Sn. ხოლო ნავთობის სპეციფიური ელემენტები: V, Ni, Cr, Mo, Mn, Pb, Ti არის ძალიან უმნიშვნელო რაოდენობით. ჩატარებული კვლებით ნაჩვენებია, რომ მიკროელემნტების შემცვლობა ქანურ წყლებში მნიშვნელოვანდ დაბალია, ვიდრე ნავთობებში. ამდენად ნაკლებსავრაუდოა, ნავთობში სპეციფიკური მიკროელემნტების წყარო იყოს ქანური წყლები. შეიძლება დავასკვნათ, რომ მიკროელემნტები ნავთობთან გენეტიკურად დაკავშირებული კომპონენტებია.

შესწავლილია მიკროელემნტების გადანაწილება ნავთობის სხვადასხვა ფრაქციებში – მიმმე ნარჩენებში ( $>350^{\circ}\text{C}$ ), ქრომატოგრაფიული დაყოფით მიღებულ ფრაქციებში, თერმოდიფუზიურ ფრაქციებში, კოაგულაციური გაუფისოების პროცესებში [5,6]. დადგენილია, რომ მიკროელემნტები ძირითადად კონცენტრირდება მძიმე ფრაქციებში – ფისებსა და ასფალტენებში.

პირველად არის შესწავლილი საქართველოს სხვადასხვა ბიტუმების მიკროელემნტური შედენილობა. გამოკვლეულია ნიმუშები როგორც აღმოსვლეთ, ისე დასავლეთ საქართველოდან: ბაიდა-1, ბაიდა-2, პოლპოიტები, კარის გადასასვლელი, ჭიბრევი, კილა-კუპრა და მირზაანი. ბუნებრივი ბიტუმებიდან ორგანული ნაწილის გამოყოფა ხდებოდა ქლოროფორმით სოქსლეტის აპარატში. ორგანული მასის პირდაპირი წვით მიღებულ ნაცრებში მიკროელემნტების განსაზღვრა ჩატარდა ემისიური სპეციტრალური ანალიზით [7-9]. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 3.

ცხრილი 3. საქართველოს ბიტუმების ორგანული ნაწილის ნაცრების სპეციტრალური ანალიზის შედეგები

მოედანი	მიკროელემნტების შემცველობა ნაცარში, %											
	V	Ni	Cr	Co	Mn	Mo	Cu	Ti	Pb	Sr	Ba	Zr
ბაიდა-1	0,06	0,09	0,04	0,002	0,5	0,0003	0,06	0,07	0,002	0,5	0,27	0,001
ბაიდა-2	0,06	0,19	0,02	0,004	0,34	0,003	0,25	0,22	0,001	0,7	0,009	0,001
პოლპოიტები	0,03	0,15	0,01	0,004	0,18	0,0003	0,15	0,22	0,002	0,65	0,19	0,003
კარის გად.	0,04	0,05	0,03	-	0,4	0,003	0,06	0,19	0,001	0,4	0,15	0,002
ჭიბრევი	1,0	0,86	0,02	0,01	0,3	0,002	0,15	0,1	0,16	0,7	0,11	-
მირზაანი	0,05	0,04	0,01	-	0,4	0,0003	0,04	0,19	0,005	0,06	0,07	0,002
კილა-კუპრა	0,01	0,07	0,01	0,08	0,07	0,001	0,03	0,09	0,003	<1	<1	0,007

დადგინდა, რომ ბიტუმებში გახდება ნავთობისათვის დამახასიათებლი ყველა ელემენტი მნიშვნელოვანდ მაღალი კონცენტრაციით. განსაკუთრებით ყურადღებას იმსახურებს ჭიბრევის (რაჭა) ასფალტიტში განაღიერების (1%) და ნიკელის (0,86%) მაღალი შემცველობა, რაც აღნიშნული საბადოს პრაქტიკული დამუშავების პერსპექტიულობაზე მიუთითებს და იძლევა ბიტუმიდან დეფიციტური მეტალების გამოყოფის შესაძლებლობას.

## ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. Антипенко В.Р. Металлы в нефтях. Основные аспекты исследования и способы удаления (обзор). // Нефтехимия, 1999, т. 39, №6, с. 403-413.
2. Quddus M., Iqbal Z., Sarwar S. Quality Assessment of Furnace Oil with Special Reference to Trace Metals. Petrol. Science Technology, 2004, v. 22, N5/6, p. 523-536.
3. Ковальчук Л.А., Сатонкина О.А., Тарханова А.Э. Тяжёлые металлы в окружающей среде Среднего Урала и их влияние на организм. // Экология, 2002, №5, с. 358-361.
4. Методы изучения нефтей, природных газов, органического вещества пород и вод. Ленинград, Недра, 1980, 232 с.
5. Меликадзе Л.Д., Топуридзе Л.Ф., Хитири Г.Ш., Хецуриани Н.Т. Коагуляционная деасфальтизация высококипящих остатков нефти. Сообщ. АН ГССР, 1984, 116, №1, с 105-107.
6. გოდერძიშვილი ქ., გაბუნია თ., ხეცურიანი ნ., თოვფურიძე ლ., შატაკიშვილი თ. მიეროელებენტების განაწილების შესწავლა ნავთობის ფრაქციებში. საქ. მეცნ. ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2008, ტ.34, №4, გვ.441-445.
7. Годердзишвили К.Г., Ткемаладзе М.Т., Лобжанидзе Р.В., Габуния Т.И. Распределение микроэлементов в некоторых природных битумах Грузии. Сообщения Академии наук ГССР, 1990, т.137, № 3, с.535-536.
8. Aiyesanmi A.F., Jinmoxotzi R. O., Adeeyinwo C.E. Baseline geochemical characteristics of groundwater of the bituminous sands field of Nigeria. International Journal of Environmental Studies, 2004, v.61, N1, p. 49-58.
9. Alboudwarej H., Jakher Rajesh K., Svrcek W.Y., Yarranton H.W. Spectrophotometric Measurement of Asphaltene Concentration. Petroleum Science & Technology. 2004, v. 22, N5/6, p. 647-665.

## INVESTIGATION OF MICROELEMENTS CONTAINED IN GEORGIAN OILS AND BITUMENS

Tinatin Gabunia, Ketevan Goderdzishvili, Natela Khetsuriani

### S U M M A R Y

Investigation of qualitative and quantitative microelemental composition of several oil and bitumen deposits of Georgia had been carried out. Microelements of 10 basic oil deposits of Georgia, namely Mirzaani, Taribani, Norio, Samgori, Teleti, Ninotsminda, Supsa, Satskhenisi, Chaladidi, had been studied. The following microelements had been identified in Georgian oils: V, Ni, Cr, Co, Mn, Cu, Fe, Mo, Ti, Pb, Sn, Zn, Sr, Ba, B, Be, Ga, Ag, Zr. Microelemental content of several bituminous layers of Georgia, namely Baida, Polpoiteibi, Karis Gadasasvleli, Tchibrevi, Mirzaani, Kila-Kupra, had been investigated for the first time. The asphalt from the Tchibrevi deposit is of practical interest because a high content of Vanadium (1%) and Nickel (0,86%) is registered in it. It is recommended to enlarge the sphere of bitumen utilization by way of extraction of less-common metals out of them.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФЯХ И БИТУМАХ ГРУЗИИ

Т.И. Габуния, К.Г.Годердзишвили, Н.Т.Хецуриани

### РЕЗЮМЕ

Проведены исследования по изучению качественного и количественного микроэлементного состава нефтей и битумов различных месторождений Грузии. Изучены микроэлементы 10 основных нефтяных месторождений Грузии - Мирзаани, Таривани, Норио, Самгори, Телети, Ниноцминда, Супса, Сацхениси, Чаладиди. В нефтях Грузии идентифицированы следующие микроэлементы: V, Ni, Cr, Co, Mn, Cu, Fe, Mo, Ti, Pb, Sn, Zn, Sr, Ba, B, Be, Ga, Ag, Zr. Впервые изучено содержание микроэлементов в различных битуминозных породах Грузии - Байда, Полпоитеби, Переход Кари, Чибреви, Мирзаани, Кила-Купра. Практический интерес представляет битум месторождения Чибреви, в котором отмечено высокое содержание ванадия (1%) и никеля (0,86%). Рекомендовано расширить сферу использования битумов путем извлечения из них редких металлов.

## მანავისა და ნინოვმინდის ახალი ჰაბურლილების ნავთობების კვლევა

ნათელა ზეცურიანი, ესმა უშარაული, ქეთევან გოდერძიშვილი, მაღლუნა ჩხაიძე, გორგა შავგულიძე

პარაფინული ნახშირწყალბადები ნებისმიერი საბადოს ნავთობის მნიშვნელოვანი შემადგენელი ნაწილია. მათი რაოდენობა დამოკიდებულია ნავთობის ტიპზე და მერყეობს 20-დან 60%-მდე, ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადებისა კი 1-დან 20%-მდე. ნავთობები, რომლებმიც ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების შემცველობა 5%-ს აღემატება, პარაფინულ ნავთობებად ითვლება [1].

საქართველოს ნავთობების კვლევამ აჩვენა, რომ სამგორის, ნინოწმინდის, ოქუმის და მანავის ნავთობები პარაფინულ ნავთობებს განეკუთვნებიან. ამათგან სამგორის ნავთობი დეტალურადაა შესწავლილი. ნინოწმინდის და განსაკუთრებით მანავის ახალი ჭაბურლილების ნავთობები არასაკმარისადაა გამოკვლეული. ამ ნავთობების საფუძვლიანი შესწავლა კი მნიშვნელოვანია, ვინაიდან ხარისხიანი სასაქონლო ნავთობპროდუქტების მისაღებად (რეაქტიული და დიზელის საწვავი, გაზოილი, სხვადასხვა ზეთები, საგზაო ბიტუმები და სხვა) აუცილებელი ხდება მათი დეპარაფინიზაცია. ამასთან არანაკლებ მნიშვნელოვანია, რომ ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადები წარმოადგენს გამოყენების ფართო დიაპაზონის მქონე, მაღალი ღირებულების პროდუქტებს. კერძოდ: ასეთი ნავთობების  $40-200^{\circ}\text{C}$  დისტილატური ფრაქციები შეიძლება ნავთობურ გამხსნელებად გამოვიყენოთ [2],  $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$  ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადები შესანიშნავი ნედლეულია სხვადასხვა სახეობის მრავალფეროვანი პროდუქტების მისაღებად (სარეცხი საშუალებები, პლასტიკური და საცხი მასალები, ემულგატორები, სინთეზური კუურები და სხვ.), მყარ პარაფინებს –  $\text{C}_{20}-\text{C}_{44}$  იყენებენ ქაღალდის წარმოებაში, ტყვავის, კოსმეტიკური ნაერთების, ასანთის მრეწველობაში, ვაზელინის მისაღებად და ა.შ. [3].

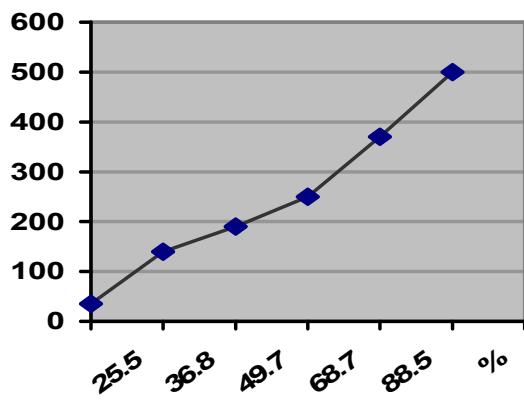
წინამდებარე შრომის მიზანია მანავისა და ნინოწმინდის ნავთობების შესწავლა, მათი ფრაქციული შედგენილობის და დიზელის ფრაქციების ზოგიერთი მახასიათებლის დადგენა, დიზელის ფრაქციებიდან ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების გამოყოფა და მათი დახასიათება.

ცხრილი 1. ნინოწმინდის და მანავის ნავთობების დახასიათება

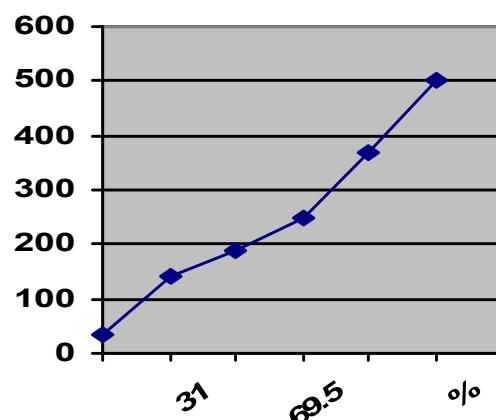
საბადო	ჭაბურლილის №	სიმკვრივე, $20^{\circ}\text{C} \text{ კგ/გ}^3$	განებატიცერი სიბლანტის სტ	ტემპერატურა, $^{\circ}\text{C}$		პარაფინები		გრადური, მას. %	გვისები, მას. %	ასფალტენები, მას. %	გამოსავალი, მას. %	
				გაყნების	აფეთქების	გამოსავალი, მას. %	გაყნების, $^{\circ}\text{C}$				200 $^{\circ}\text{C}$ მდე	350 $^{\circ}\text{C}$ მდე
ნინოწმინდა	9	830.7	6.5	3	6.5	5.9	48.5	0.30	7.07	1.86	33.0	62.0
მანავი	12	822.5	3.5	0	-2	6.1	49.6	0.17	8.12	3.7	40.0	62.7

ცხრილში 1 წარმოდგენილია საკვლევი ნავთობების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები. ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ ორივე ნავთობი საშუალო სიმკვრივისაა, გაყინვის თითქმის ერთნაირი ტემპერატურით და საქართველოს სხვა ნავთობების მსგავსად ხასიათდებიან გოგირდის და ფისოვან - ასფალტენური ნაერთების დაბალი შემცველობით. მსუბუქი ფრაქციების გამოსავლები მაღალია.

ნახაზებზე 1 და 2 წარმოდგენილია ნინოწმინდის და მანავის ნავთობების გამოხდის ტემპერატურული მრუდები.



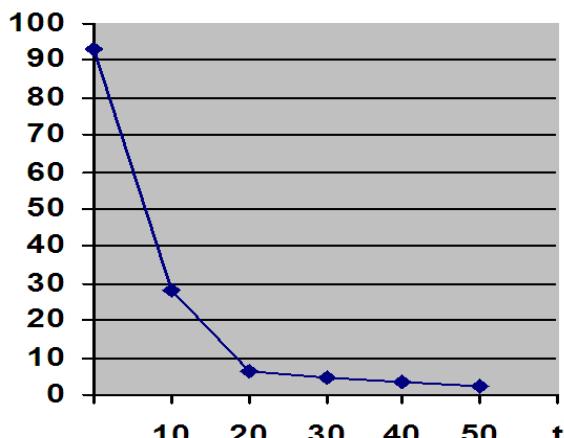
ნახ. 1. მანავის ნავთობის ფრაქციული გამოსავლები



ნახ. 2. ნინოწმინდის ნავთობის ფრაქციული გამოსავლები

ნავთობების პარაფინულ ბუნებაზე მიუთითებს ნინოწმინდის ნავთობის კინემატიკური სიბლანტის ტემპერატურული მრულიც (ნახ. 3), რომელიც ძალზე დამრეცია. თუ  $0^{\circ}\text{C}$  –ზე სიბლანტე 93,6 სსტ-ია,  $10^{\circ}\text{C}$ -ზე მისი მნიშვნელობა 28 სსტ-მდე ეცემა, რაც აშკარად ნ-პარაფინების მაღალი შემცველობითაა გაპირობებული.

ნახ. 3. ნინოწმინდის ნავთობის კინემატიკური სიბლანტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე



ცხრილში 2 მოცემულია ნაფტას, ნავთის, დიზელის და ზეთის ფრაქციების გამოსავლები.

#### ცხრილი 2. მანავის და ნინოწმინდის ნავთობების ფრაქციული შედგენილობა

№	ფრაქციის დასახელება	ფრაქციის დუღილის ტემპერატურა, $^{\circ}\text{C}$	ფრაქციების შემცველობა მოცულობით პროცენტებში	
			მანვი	ნინოწმინდა
1	მსუბუქი ნაფტა	35-140	25.5	18.6
2	მბიმე ნაფტა	140-190	11.3	12.4
3	ნავთის ფრაქცია	190-250	12.9	11.0
4	დიზელის ფრაქცია	250-370	19.0	27.5
5	ზეთის ფრაქცია	370-500	19.8	21.0
6	ნარჩინი	> 500	11.5	9.5

საკვლევი ნავთობების ფრაქციული შედგენილობის მონაცემებიდან ირკვევა, რომ ისინი დაახლოებით ერთნაირი რაოდენობით შეიცავენ მძიმე ნაფტას, ნავთის და ზეთის ფრაქციებს და ერთმანეთისგან განსხვავდებიან მსუბუქი ნაფტას და დიზელის ფრაქციების შემცველობით. მანავის ნავთობში მსუბუქი ნაფტას შემცველობა 25,5%-ია, ნინოწმინდის ნავთობში 18,6%. დიზელის ფრაქციის შემცველობა, პირიქით, მანავის ნავთობში 19,0%-ია და ნინოწმინდის ნავთობში 27,5%  $500^{\circ}\text{C}$ -ზე ზემოთ, ნარჩინის გამოსავალი ნინოწმინდის ნავთობისთვის – 9,5 %, მანავის ნავთობისთვის – 11,5%.

საკვლევი ნავთობიდან გამოყოფილი, დუღილის სხვადასხვა ტემპერატურის მქონე დიზელის ფრაქციების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები წარმოდგენილია ცხრილში 3. მონაცემებიდან ჩანს, რომ საკვლევი ნავთობების დიზელის ფრაქციების მახასიათებლები: გამოსავლები, გარდატეხის მაჩვენებელი, სიმკვრივე, კინემატიკური სიბლანტე, დიზელის ინდექსი და ცეტანის რიცხვი ახლოსაა ერთმანეთთან, რაც კიდევ ერთხელ მიუთითებს ამ ნავთობების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების მსგავსებაზე.

ცხრილი 3. ნინოწმინდის და მანავის ნავთობების დიზელის ფრაქციების დახასიათება

საბადო	ფრაქცია °C	გამოსა ვალი მას. %	$n_D^{20}$	სიმკვრივე 20°C, გგ/მ³	კინემატ. სიბლანტე, 20°C, სსტ	დიზელის ინდექსი	ცეტანის რიცხვი
ნინო- წმინდა	140-320	42.1	1.4528	814.2	2.61	64.42	57.12
	140-350	47.0	1.4560	820.8	3.17	63.27	55.04
	180-320	33.0	1.4542	816.7	3.00	63.56	56.20
	180-350	37.0	1.4650	834.3	4.53	61.37	50.60
მანავი	140-320	42.0	1.4580	819.2	2.80	64.72	58.00
	140-350	49.0	1.4640	825.3	3.27	63.52	55.60
	180-320	34.1	1.4633	837.0	3.20	63.84	56.43
	180-350	40.0	1.4682	842.0	4.60	61.6	51.80

საკვლევი ნავთობების დიზელის ფრაქციებიდან ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების გამოსაყოფად გამოყენებული იყო კარბამიდული მეთოდი [4]. აქტივატორად გამოყენებული იყო მეთილის სპირტი. მიღებული აღუქტი იფილტრებოდა გუჩის ფილტრზე წყლის ვაკუუმის გამოყენებით და ირეცხებოდა იზოლებული. აღუქტის დაშლა ხდებოდა თბილი წყლით, გაცივების შემდეგ ემატებოდა ეთილის ეთერი. ეთერისნარის გაუწყლოების, გადადენით ეთერის მოცილების და ვაკუუმთერმოსტატში მუდმივ წონამდე დაყვანის შემდეგ ისაზღვრებოდა ნ-პარაფინების მახასიათებლები. შედეგები ასახულია ცხრილში 4. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, დიზელის ფრაქციებიდან გამოყოფილი ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების კონცენტრატების მახასიათებლები: გამოსავლი, სიმკვრივე, გარდატეხის მაჩვენებელი და გაყინვის ტემპერატურა ორივე ნავთობისთვის თითქმის ერთნაირია.

ცხრილი 4. დიზელის ფრაქციებიდან გამოყოფილი ნ-პარაფინული კონცენტრატების დახასიათება

საბადო	ფრაქცია	გამოსავალი, მას. %	სიმკვრივე 20°C, გგ/მ³	$n_D^{20}$	გაყინვის ტემპერატურა, °C
ნინო-წმინდა	140-320	24.6	768.1	1.4235	4.5
	140-350	25.3	770.3	1.4295	6.8
	180-320	27.2	786.4	1.4384	14.4
	180-350	26.2	789.5	1.4398	21.5
მანავი	140-320	25.1	767.9	1.4241	5.0
	140-350	26.0	771.1	1.4301	7.1
	180-320	27.1	787.1	1.4391	15.3
	180-350	25.8	788.3	1.4400	22.4

აირთხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით შესწავლილი იყო ნინოწმინდის და მანავის ნავთობების 180-320°C დიზელის ფრაქციებიდან გამოყოფილი ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების კონცენტრატების ინდივიდუალური შედეგენილობა [5]. ანალიზი ტარდებოდა 0,35 მმ დიამეტრის 100 მ-იან სვეტზე, რომელზეც დაფინილი იყო კარბოვაქსი. აირმატარებლად გამოყენებული იყო ჰელიუმი, დეტექტორი ალურ-იონიზაციური. ჰიგროს იდენტიფიკაცია ხდებოდა მოდელური ნახშირწყალბადების გამოყენებით. ინდივიდუალური ნახშირწყალბადების ფარდობითი კონცენტრაციები წარმოდგენილია ცხრილში 5. ქრომატოგრაფიულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ საკვლევი კონცენტრატები შეიცავს C<sub>9</sub>-C<sub>26</sub> ნორმალურ პარაფინულ ნახშირწყალბადებს. ორივე ნავთობში მნიშვნელოვანი რაოდენობითაა წარმოდგენილი C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub> ნახშირწყალბადები.

ამრიგად, მანავის და ნინოწმინდის ნავთობების კვლევით დადგენილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები და ფრაქციული გამოსავლები. მიღებული და დახასიათებულია დიზელის ფრაქციები 140-320°C, 140-350°C, 180-320°C, 180-350°C.

ცხრილი 5.  $180\text{-}320^{\circ}\text{C}$  დიზელის ფრაქციებიდან გამოყოფილი პარაფინული კონცენტრატების აირთხევადი ქრომატოგრაფიული ანალიზის შედეგები

ნახშირწყალბადი $C_nH_{2n+2}$	ფარდობითი კონცენტრაცია, %	
	ნინოშინდა	მანავი
$C_9H_{20}$	0.14	1.33
$C_{10}H_{22}$	2.34	3.80
$C_{11}H_{24}$	5.86	7.60
$C_{12}H_{26}$	8.61	8.33
$C_{13}H_{28}$	10.87	9.00
$C_{14}H_{30}$	12.40	10.77
$C_{15}H_{32}$	10.37	9.88
$C_{16}H_{34}$	8.77	7.26
$C_{17}H_{36}$	7.80	7.05
$C_{18}H_{38}$	6.61	6.73
$C_{19}H_{40}$	5.70	4.87
$C_{20}H_{42}$	4.78	4.24
$C_{21}H_{44}$	4.21	4.76
$C_{22}H_{46}$	3.98	4.33
$C_{23}H_{48}$	3.88	3.70
$C_{24}H_{50}$	2.65	2.73
$C_{25}H_{52}$	1.20	1.70
$C_{26}H_{54}$	0.79	1.36

$180\text{-}320^{\circ}\text{C}$  დიზელის ფრაქციებიდან გამოყოფილი ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების კონცენტრატების აირთხევადი ქრომატოგრაფიული ანალიზით შესწავლილია მათში შემავალი ინდივიდუალური ნახშირწყალბადების ფარდობითი კონცენტრაციები. მიღებული შედეგებიდან შეიძლება დავასკვნათ, რომ აღნიშნული ნავთობები როგორც ქიმიური თვისებებით ისე შედგენილობით ერთმანეთის მსგავსი არიან.

#### ლიტერატურა – REFERENCES- ЛИТЕРАТУРА

- П.Р. Проскурякова В.А., Драбкина А.Е. Химия нефти и газа. Санкт-Петербург, Химия, 1995, 446с.
- М.Н. Стекольщиков. Справочник. Углеводородные растворители. Москва, «Химия», 1986, 120 с.
- Товарные нефтепродукты. Справочник,
- М.Н. Лебедев. Химия и технология основного органического синтеза. Москва, «Химия», 1988, с. 365-370.
- Современные методы исследование нефтей. Ленинград, «Недра», 1984, 430 с.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СКВАЖИН МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАНАВИ И НИНОЦМИНДА

Н.Т.Хეცურიანი, Э.А.Ушараули, К.Г.Годердзишвили, М.Н.Чхайдзе, Г.Г.Шавгуладзе

#### РЕЗЮМЕ

Изучены характеристики нефтей месторождений Манави и Ниноцминда и их фракционный состав. Из указанных нефтей получены и исследованы дизельные фракции. Из дизельных фракций  $180\text{-}320^{\circ}\text{C}$  при помощи карбамидного метода выделены концентраты н-парафиновых углеводородов. При помощи газожидкостной хроматографии в исследуемых концентратах установлено наличие индивидуальных углеводородов и их относительные концентрации.

#### INVESTIGATION OF NEW WELLS OF MANAVI AND NINOTSMINDA OUTFIELDS

Natela Khetsuriani, Esma Usharauli, Ketevan Goderdzishvili, Madlena Chkhaidze, Gocha Shavgulidze

#### SUMMARY

Characteristics and fractional composition of Manavi and Ninotsminda outfields had been studied. The diesel fractions of the abovementioned oils had been obtained and investigated. The concentrates of n-paraffinic hydrocarbons had been isolated from diesel fraction with b.p.  $180\text{-}320^{\circ}\text{C}$  by carbamide method. The presence of individual hydrocarbons and their relative concentrations had been determined in the concentrates under investigation by gas-liquid chromatography.

## ნავთობის მაღალმდუღარე ნახშირწყალბადების არომატული სტრუქტურების შესწავლა

ესმა უშარაული, ლია კორტავა, ელზა თოფურია, ირინე მჭედლიშვილი, ნათელა ზეცურიანი

ცნობილია, რომ ნავთობპროდუქტების ზიგიერთი თვისება – ჟანვეის მიმართ მედეგობა, სიბლანტის ტემპერატურული მრავდი, დანამატების (ინპიბიტორები, ლუბრიკატორები, დეპრესატორები და სხვა) შემთვისებლობის უნარი და ა.შ. – მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული მათში შემავალი არომატული ნახშირწყალბადების ბუნებაზე და კონცენტრაციაზე. აქედან გამოძინარე ნავთობის მაღალმდუღარე ნაწილში შემავალი არომატული ნახშირწყალბადების ბუნების შესწავლა მნიშვნელოვანია აღნიშნული ნედლეულის ეფექტური და ოპტიმალური გამოყენებისთვის.

ლიტერატურული მონაცემებიდან ცნობილია, რომ მაღალმდუღარე ფრაქციებში შემავალი არომატული ნახშირწყალბადები, უაღრესად როული აგებულების პიბრიდული ნაერთებია, რომლებიც არომატულ სტრუქტურებთან ერთად შეიცავენ ოთხ-, ხუთ- და ექსტრემული ციკლოალკანურ ბირთვებს და უამრავ სხვადასხვა ალკილამნაცვლებლებს. ეს გარემოება, ბუნებრივია, ძლიერ ართულებს ასეთი ნახშირწყალბადების იდენტიფიკაციას და მათ მოლეკულებში შემავალი ცალკეული სტრუქტურების განსაზღვრას. საკვლევი ნიმუშების რთული ქიმიური ბუნების, მაღალი ოპტიკური სიმკვრივის და მუქი ფერის გამო ულტრაინფრარედი (უი), ინფრაწითელი (ივ) და მასსპექტრომეტრული მეთოდებიც არ გვაძლევს ამომწურავ ინფორმაციას მათ შესახებ. ეს მეთოდები ძირითადად შემოიფარგლებიან სტრუქტურულ-ჯგუფური ანალიზით და მოლეკულის არომატულ, ნაფტენურ და პარაფინულ ფრაგმენტებში შემავალი ნახშირბადის პროცენტის განსაზღვრით.

ნავთობის ქიმიის ლაბორატორიაში მრავალი წელია მიმდინარეობს ნორიოს ნავთობის მაღალმდუღარე არომატული ნახშირწყალბადების სისტემური კვლევები. საქართველოს სხვა ნავთობებისგან განსხვავებით ეს ნავთობი გამოირჩევა ინტენსიური ფლუორესცენციით სპექტრის ხილულ უბანში. აღნიშნული ნახშირწყალბადების კვლევისათვის შემუშავებულია მეთოდების კომპლექსი, რომელიც ითვალისწინებს არომატული ნახშირწყალბადების მაქსიმალურად გამარტივებული ნარევების მიღებას და მათ შემდგომ კვლევას. კომპლექსში შედიოდა: ვაკუუმგამოხდით მაღალმდუღარე ფართო ფრაქციის მიღება, ფრაქციიდან სელექტიური გამხსნელით, ანილინით, არომატული ნახშირწყალბადების გამოყოფა და მათი ვაკუუმგამოხდა ვიწრო დისტილატებად. მიღებული დისტილატების ადსორბციული დაყოფა აქტივირებულ ალუმინის ფანგზე და ქრომატოგრაფიული ფრაქციების მიღება (ელუენტი - პეტროლეუმის ეთერი). ელუირების შემდეგ ხდებოდა ქრომატოგრაფიული სვეტის დაყოფა ფლუორესცენციული ნათების ფერის მიხედვით სხვადასხვა ზონებად და იქიდან ცხელი ბენზოლით ორგანული ნაერთების გამოწვლილვა [1, 2].

მეთოდების ამ კომპლექსის გამოყენებით პირველადაა გამოყოფილი კრისტალური ნაერთები, რომლებიც ინტენსიურად ლუმინესცირებენ სპექტრის ხილულ უბანში ცისფერიდან მოყვითალო – მწვანემდე. ერთნაირი ფერის ნათების მქონე კრისტალური ნაერთების გაერთიანებით და მრავალჯერადი გადაკრისტალებით მიღებულია ლლობის ვიწრო ტემპერატურული ზღვრების მქონე ნიმუშები, რომლებიც გამოკვლეულია უი, ივ და მასსპექტრომეტრული მეთოდებით [3].

შთანთქმის უი - სპექტრების მიხედვით მიღებული სტრუქტურულ-ჯგუფური მონაცემების, მასსპექტრების, ელემენტური შედგენილობის და ივ - სპექტრალური კვლევებიდან გამოძინარე დადგენილია, რომ კრისტალური ნაერთები წარმოადგენს როული აგებულების პიბრიდულ არომატულ ნახშირწყალბადებს ებპირიული ფორმულით  $C_{n}H_{2n-18}$ -დან  $C_{n}H_{2n-44}$ -მდე. აღნიშნული ნაერთები შეიცავენ ნაფტალინის, ფენანტრენის, ქრიზენის, 3,4 - ბენზფენანტრენის და ბენზფლუორენის ნაფტენო- და ალკილწარმოებულებს. სპექტრალურმა გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ თხევად ქრომატოგრაფიულ ფრაქციებში შემავალ ნახშირწყალბადებზე გაცილებით უფრო მარტივი კრისტალური ნაერთების შესატყვისი მოლეკულური ფორმულების დადგენა ვერ მოხერხდა. ბუნებრივია, გაცილებით უფრო რთულია თხევად ფრაქციებში შემავალი არომატული ნახშირწყალბადების აგებულების განსაზღვრა. ცნობილია, რომ მსგავსი როული ორგანული ნაერთების - სტეროიდებისა და ა.შ. მოლეკულებში შემავალი სტრუქტურული ელემენტების კვლევისათვის გამოიყენება თერმული დესტრუქციის მეთოდი [4, 5]. ნავთობის მაღალმდუღარე არომატული ნახშირწყალბადებისთვის მთავარ “ელემენტს” წარმოადგენს ძირითადი არომატული სტრუქტურა. მათი კვლევისათვის საკმაოდ ეფექტური აღმოჩნდა

ჩვენს მიერ შემუშავებული ავტოკლავური ჰიდროპიროლიზის მეთოდი, რომლის ეფექტურობა და დასტურებული იყო ინდივიდუალური პილიციკლო - არომატული ნახშირწყალბადების და მათი ალკილ- და ნაფტონ-წარმოებულების ჰიდროპიროლიზატების კვლევის შედეგებით [6, 7].

კვლევის ობიექტებს წარმოადგენდა ნორიოს ნავთობის მაღალმდუდარე არომატული ნახშირწყალბადების  $498\text{-}510^{\circ}\text{C}$ ,  $525\text{-}540^{\circ}\text{C}$  და  $560\text{-}590^{\circ}\text{C}$  დისტილატების ქრომატოგრაფიული ფრაქციები.

საკვლევი ნახშირწყალბადების ჰიდროპიროლიზი ტარდებოდა ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდით სინჯარის ტიპის ავტოკლავში  $450^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე, 70 ატმ. წყალბადის წნევის ქვეშ, 4 სთ-ის განმავლობაში [6]. ჰიდროპიროლიზატებს ვიკვლევდით მოლეკულური მასსპექტრომეტრის და არ-თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდებით. მასსპექტრუბს ვიღებდით ქრომატომასპექტრომეტრზე "Finnigan 4021", მასსპექტრომეტრის იონიზაციის კამერაში ნიმუ-შების უშუალო შეყვანით, ელექტრონების 50 ვე ენერგიის დროს. გადაღება იწყებოდა  $40^{\circ}\text{C}$ -დან წუთში  $10^{\circ}\text{C}$  ბიჯით ნიმუ-შების სრულ აორთქმებამდე.

ქრომატოგრაფიული ფრაქციების შედგენილობა ისაზღვრებოდა მოლეკულური და ნახლები იონების პიკების ჯამური ინტენსივობის მიხედვით. შესაბამისი ჰიდროპიროლიზატების კომპონენტურ შედგენილობას ვიკვლევდით მოლეკულური იონების პიკების მიხედვით  $^{12}\text{C}$  და  $^{13}\text{C}$  იზოტოპების ბუნებრივ გავრცელებაზე შესწორების მხედველობაში მიღებით და ფარდობითი მგრძნობიარობის კოეფიციენტების გამოყენებით, რომელიც ასახავდა სხვადასხვა ნაერთებისათვის იონების წარმოქმნის ფარდობით ალბათობას [8]. მიღებული შედეგები ასახულია ცხრილებში 1 და 2.

ქრომატოგრაფიული ფრაქციების მასსპექტრალურმა კვლევებმა აჩვენა, რომ  $498\text{-}510^{\circ}\text{C}$  დისტილატის ნიმუ-შებში ჭარბობს ტრიციკლური არომატული ნახშირწყალბადები. ფრაქციის ნომრის ზრდასთან ერთად მათი რაოდენობა  $37,9\%$ -დან  $53,2\%$ -მდე იზრდება. ალკილბენზოლები, ნაფტალინები, პირენები და ქრიზენები შედარებით მცირე რაოდენობითაა წარმოდგენილი ( $2\text{-}7\%$ ), ხოლო აცენაფტენებს, ფლუორენებს და ნაფტენოფენანტრენებს შუალედური მდგომარეობა უკავიათ ( $11\text{-}18\%$ ). დისტილატების დუღილის ტემპერატურის და ქრომატოგრაფიული ფრაქციების ნომრის ზრდასთან ერთად შეიმჩნევა ფენანტრენების, ფლუორენების, ნაფტალინების და აცენაფტენების შემცველობის კლება და პირენების, ქრიზენების და ნაფტენოფენანტრენების კონცენტრაციის მატება.

ამავე ნიმუ-შების ჰიდროპიროლიზატების მასსპექტრალური კვლევებით დადგენილია, რომ მათში ძირითადად წარმოდგენილია ნაფტალინის, ფენანტრენის, პირენის, ქრიზენის და ბენზპერილენის სტრუქტურები, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ჰიდროპიროლიზის დროს საკვლევი ნახშირწყალბადები განიცდიან დესტრუქციას, ნაფტენური ბირთვების და პარაფინული ჯაჭვების მოწყვეტით და დაშლით. არომატული ფრაგმენტები ინარჩუნებენ სტრუქტურას, რის გამოც ჯგუფური შედგენილობის ნაცვლად ჰიდროპიროლიზატების მასსპექტრალური ანალიზი ასახავს კომპონენტურ შედგენილობას.

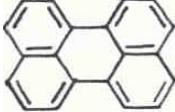
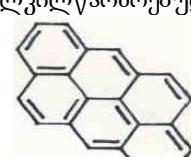
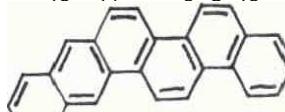
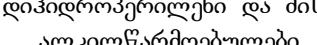
**ცხრილი 1.** ნორიოს ნავთობის მაღალმდუდარე არომატული ნახშირწყალბადების ქრომატოგრაფიული ფრაქციების მასსპექტრალური კვლევის შედეგები (მას.%)

დისტილატები, $^{\circ}\text{C}$	ქრომატოგრაფიული ფრაქციები	ნაერთების ტიპები, %					
		ნაფტალინები	აცენაფტენები	ფლუორენები	ფენანტრენები	ნაფტენტრენები	პირენები
498-510*	42	7,1	11,3	18,6	37,9	12,1	4,0
	92	1,1	3,0	11,5	53,2	15,9	11,8
525-540	39	3,9	5,7	11,1	26,8	28,4	21,2
	104	1,6	1,7	1,3	11,8	30,0	42,3
560-590	26	3,2	4,0	7,2	15,5	32,1	28,3
	59	2,7	2,8	2,6	8,4	18,0	39,3
*დისტილატი $498\text{-}510^{\circ}\text{C}$ - №42 შეიცავს ალკილბენზოლებს - 4,8%, დინაფტენბენზოლებს - 2,2%.							

**ცხრილი 2.** ნორიოს ნავთობის მაღალმდუღარე არომატული ნახშირწყალბადების ქრომატოგრაფიული ფრაქციების ჰიდროპიროლიზაციების მასსპექტრალური კვლევის შედეგები (მას.%)

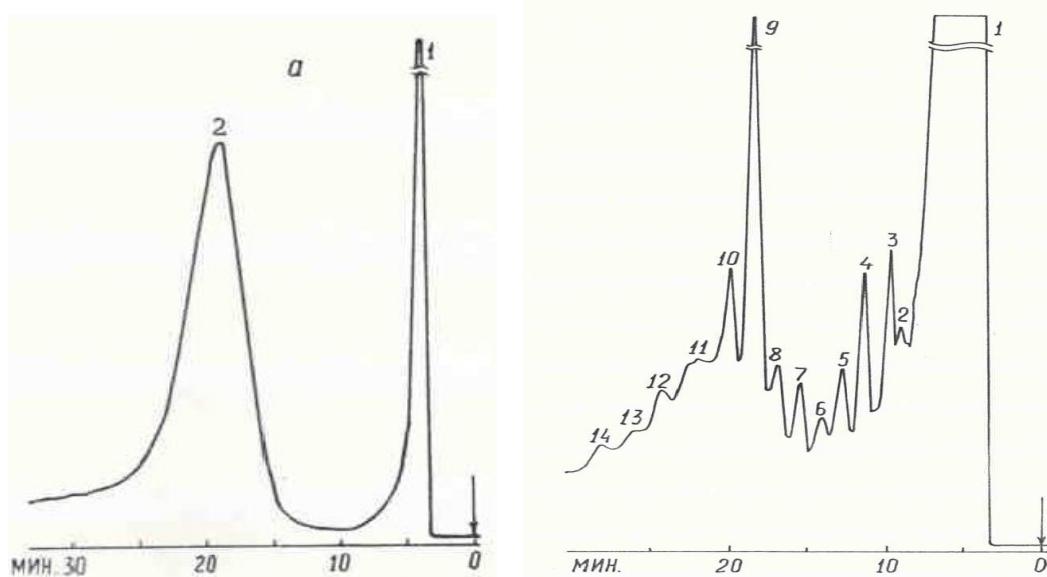
ჰიდროპიროლიზის პროცესი	მოლექულური მასა	დისტილატები, $^{\circ}\text{C}$					
		498-510			525-540		560-590
		ქრომატოგრაფიული ფრაქციები, №					
		42	92	39	104	26	59
1	2	3	4	5	6	7	8
ნაფტალინი და მისი ალკილწარმოებულები	128	0,9	0,8	3,3	0,6	2,3	2,1
	142	0,8	0,8	3,3	0,5	2,5	1,8
	156	0,8	0,5	1,9	0,1	1,5	0,5
	170	—	—	0,7	—	0,5	—
დიფენილი და მისი ალკილწარმოებულები	154	0,5	0,3	1,9	0,1	0,5	0,5
	168	0,8	0,8	1,0	0,2	1,6	0,9
	182	—	—	2,8	0,2	2,1	0,7
	196	—	—	1,7	—	1,3	—
ბიფენილენი	152	1,8	2,6	3,0	1,5	2,5	1,2
	166	2,9	2,0	2,4	0,9	2,2	1,4
ფლუორენი	180	2,8	1,8	3,8	1,6	3,2	2,5
	194	1,9	1,2	2,4	0,2	2,1	0,8
	208	1,0	1,0	—	—	—	—
ფენანტრენი და მისი ალკილწარმოებულები	178	33,9	41,6	20,8	13,4	14,0	9,2
	192	10,9	14,4	11,6	2,7	8,8	4,4
	206	4,5	2,5	3,5	0,4	2,8	1,1
	220	1,8	0,6	1,2	0,3	0,9	0,5
	234	0,9	0,6	—	—	—	—
ნაფტენფენანტრენი და მისი ალკილწარმოებულები	204	3,8	6,1	3,6	2,1	3,3	2,5
	218	4,6	4,9	4,5	4,2	4,6	3,5
	232	3,2	1,4	2,4	2,8	2,7	1,8
	246	—	—	0,7	0,1	0,6	0,2
პირენი	202	7,2	6,4	7,3	8,8	7,5	5,6
	216	3,6	3,2	4,3	9,5	5,9	5,8
	230	2,4	1,4	2,1	6,4	3,2	3,3
	244	1,2	0,6	0,3	2,0	1,1	1,1
ქრიზენი და მისი ალკილწარმოებულები	228	2,8	1,9	3,0	7,0	7,2	13,0
	242	1,4	0,6	1,1	4,7	2,4	4,3
	256	1,0	0,2	0,5	2,8	0,9	1,5
	270	—	—	0,2	1,0	0,3	0,6

ცხრილი 2 – გაგრძელება

1	2	3	4	5	6	7	8
 პერილენი და მისი ალკილურმოებულები	252	0,9	0,9	1,7	7,1	3,7	9,8
	266	0,4	0,2	0,6	3,0	1,6	3,8
	280	—	0,1	0,2	1,6	0,6	1,5
	294	—	—	0,1	0,6	0,2	0,5
 ბენზქრიზენი და მისი ალკილურმოებულები	278	—	—	0,2	1,6	0,7	1,8
	292	—	—	0,1	1,3	0,3	0,7
	306	—	—	—	0,7	0,1	0,2
 ანანტრენი და მისი ალკილურმოებული	276	—	—	0,4	2,8	0,7	1,3
	290	—	—	—	0,6	—	—
 ბენზპერილენი და მისი ალკილურმოებულები	302	—	—	—	3,0	—	—
	316	—	—	—	0,9	—	—
	330	—	—	—	0,5	—	—
 დიბენზქრიზენი და მისი ალკილურმოებულები	314	—	—	—	0,2	—	—
	328	—	—	—	0,9	—	—
	342	—	—	—	0,8	—	—
	356	—	—	—	0,3	—	—
 დიჰიდროპერილენი და მისი ალკილურმოებულები	254	0,4	0,4	0,8	—	2,0	5,5
	268	0,3	0,2	0,5	—	1,3	3,4
	282	0,6	—	0,1	—	0,4	0,7

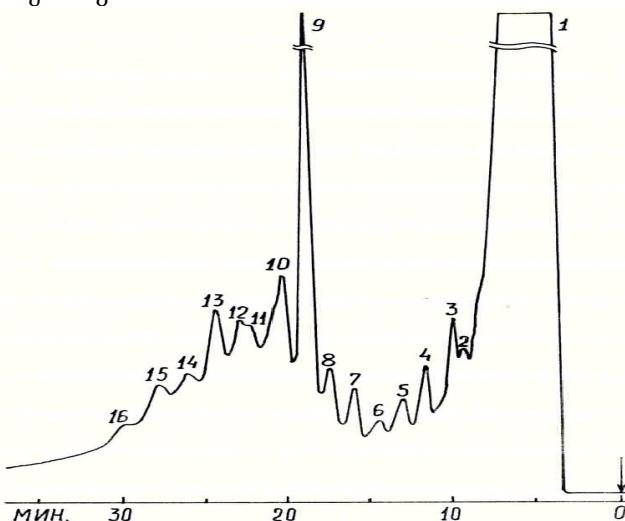
ჰიდროპიროლიზატების მასსპექტრომეტრული კვლევებით განსაზღვრულია ქრომატოგრაფიულ ფრაქციებში არომატული სტრუქტურების განაწილება. ფენანტრენის სტრუქტურას ყველაზე დიდი რაოდნობით შეიცავს  $498\text{--}510^{\circ}\text{C}$  დისტილატის ქრომატოგრაფიული ფრაქციები. აქ წარმოდგენილია აგრეთვე ფლუორენის, დიფენილის, ბიფენილენის, პირენის და ქრიზენის სტრუქტურები. დისტილატის დუღილის ტემპერატურის ზრდასთან ერთად ფენანტრენის შემცველობა მცირდება, ხოლო ქრიზენის შემცველობა იზრდება. პირენის და ნაფტენოფენანტრენის კონცენტრაციები თითქმის არ იცვლება. პერილენის და ბენზქრიზენის სტრუქტურები ვლინდება  $525\text{--}540^{\circ}\text{C}$  დისტილატის ფრაქციებში და მათი კონცენტრაცია შესამჩნევად იზრდება  $560\text{--}590^{\circ}\text{C}$  დისტილატში. აღსანიშნავია, რომ დიფენილის, ბიფენილენის, ფლუორენის და ნაფტენოფენანტრენების კონცენტრაციები საკვლევ ნიმუშებში მცირე ინტერვალში მერყეობს.

ნორის ნავთობის მაღალმდუდარე არომატული ნახშირწყალბადების ქრომატოგრაფიული ფრაქციების ჰიდროპიროლიზატების მასსპექტრომეტრული კვლევის შედეგები დადასტურდა ამავე ნიმუშების აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიითაც. ქრომატოგრაფიული დაყოფა განხორციელდა ექსმეტრიან სვეტზე ქრომოსორბ W-ზე, რომელზეც დაფენილი იყო ლითოუმის ქლორიდი.



ნახ. 1.  $522\text{-}540^{\circ}\text{C}$  დისტილატის №104 ქრომატოგრაფიული ფრაქციის ქრომატოგრამა:  
1 - გამხსნელი, 2 - ნაფტალინი, 3 - მეთილნაფტალინი, 4 - დიფენილი, 7 - ფლუორენი, 9 -  
ფენენტრენი, 10 - მეთილფენანტრენი, 11 - პირენი, 14 - ქრიზენი  
ტემპერატურის ხაზვანი პროცესი  $100^{\circ}\text{C} \rightarrow 10^{\circ}\text{C}/\text{წთ} \rightarrow 325^{\circ}\text{C}$

ნახაზზე 1 წარმოდგენილია  $525\text{-}540^{\circ}\text{C}$  დისტილატის ქრომატოგრაფიული ფრაქციის და მისი ჰიდროპიროლიზატის ქრომატოგრამები. ფრაქციის ქრომატოგრამა ფართო დაუნაწევრებელი პიკია, მაშინ როდესაც შესაბამისი ჰიდროპიროლიზატის ქრომატოგრამაზე იღენტიფიცირებულია ნაფტალინი, ფენანტრენი, მათი ალკოლწარმოებულები, დიფენილი, ფლუორენი, პირენი და ქრიზენი. იგივე სტრუქტურებია დაგენილი  $560\text{-}590^{\circ}\text{C}$  დისტილატის ქრომატოგრაფიული ფრაქციის ჰიდროპიროლიზატში (ნახ.2). ისინი რაოდენობრივი თანაფარდობით განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. საკვლევი ნიმუშების ჰიდროპიროლიზატების მასსექტრომეტრულმა და აირ-თხევადმა ქრომატოგრაფიულმა კვლევამ ერთმნიშვნელოვნად აჩვენა ავტოკლავური ჰიდროპიროლიზის მეთოდის ეფექტურობა ნავთობის მაღალმდუღლარე ნაერთებში შემავალი არომატული სტრუქტურების შენარჩუნებისა და იღენტიფიცირებისთვის.



ნახ. 2.  $560\text{-}590^{\circ}\text{C}$  დისტილატის №26 ქრომატოგრაფიული ფრაქციის ჰიდროპიროლიზატის  
ქრომატოგრამა: 1 - გამხსნელი, 2 - ნაფტალინი, 3 - მეთილნაფტალინი, 4 - დიფენილი, 7 - ფლუორენი, 9 -  
ფენენტრენი, 10 - მეთილფენანტრენი, 11 - პირენი, 14 - ქრიზენი.  
ტემპერატურის ხაზვანი პროცესი  $100^{\circ}\text{C} \rightarrow 10^{\circ}\text{C}/\text{წთ} \rightarrow 325^{\circ}\text{C}$

ამრიგად, ნავთობის მაღალმდუღარე ნახშირწყალბადების კვლევის შედეგები უფლებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ ავტოკლავური ჰიდროპიროლიზაციის მეთოდის გამოყენება შეიძლება როგორი ნაერთების მოლექულების არომატული ფრაგმენტების გამოვლენისა და მათი სტრუქტურის დადგენისტვის.

#### ლიტერატურა – REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. *Меликадзе Л.Д., Ушараули Э.А., Ушараули Э.А.* К познанию природы флуоресцирующих компонентов нефти. Тбилиси, Изд-во АН ГССР, 1958, 80 с.
2. *Барабаде Ш.Ш., Меликадзе Л.Д., Сирюк А.Г., Челидзе Г.Ш.* Изучение ароматических углеводородов норийской нефти. Сообщения АН ГССР, 1972, 67(3), с. 601-604.
3. *Бродский Е.С., Барабаде Ш.Ш., Сирюк А.Г., Лукашенко И.М., Лебедевская В.Г., Шнырев Г.Д.* Исследование кристаллов, выделенных из высококипящих нефтяных фракций. Хим.техн.топлив и масел, 1975 (2), 53-57.
4. *Cox J.S.G., High J.B., Jones K.H.* Proc.Chem. Soc., 1958, №1, 234p.
5. *Janake J.* Nature, 1960, 185, 685 p.
6. *Ушараули Э.А., Меликадзе Л.Д., Кортава Л.М.* Гидропиролитический автоклавный способ фрагментации углеводородов. Сообщения АН ГССР, 1982, № 2, 105, с. 305-308.
7. *Ушараули Э.А., Меликадзе Л.Д., Кортава Л.М., Коган Л.О., Бродский Е.С.* Гидропиролитическое определение ароматических фрагментов высококипящих соединений нефти. Нефтехимия, 1987, т. 27, № 4, с. 481-488.
8. *Полякова А.А.* Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. Москва, изд. «Недра», 1973, 141 с.

#### ИЗУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ФРАГМЕНТОВ ВЫСОКОКИПЯЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Э.А.Ушараули, Л.М.Кортава, Э.Н.Топурия, И.Дж.Мchedlishvili, Н.Т.Хецуриани

#### РЕЗЮМЕ

Показана эффективность автоклавного гидропиролитического метода для сохранения ароматических структур, содержащихся в высококипящих ароматических углеводородах нефти. Масс-спектрометрическим анализом и газо-жидкостной хроматографией в соответствующих гидропиролизатах идентифицированы структуры нафталина, фенантрена, дифенила, флуорена, пирена и хризена. При помощи этого метода возможно выявить и установить структуру ароматических фрагментов, входящих в состав углеводородов со сложной структурой.

#### INVESTIGATION OF AROMATIC FRAGMENTS OF HIGH BOILING HYDROCARBONS OF OILS

Esma Usharauli, Lia Kortava, ElzaTopuria, Irina Mchedlishvili, Natela Khetsuriani

#### SUMMARY

The effectiveness of the autoclave hydropyrolysis method is shown for retaining of aromatic structures contained in high boiling aromatic hydrocarbons of petroleum. The structures of naphthalene, phenanthrene, diphenyl, fluorene, pyrene and chrysene are identified in appropriate hydropyrolysates by methods of mass spectrometry and gas-liquid chromatography. With the help of this method it is possible to reveal and determine the structure of aromatic fragments contained in hydrocarbons with complicated structure.

## ნავთობის ძიმის ლაბორატორია ეძღვნება ნავთობის ქმითის ლაბორატორიის დარსების 70 წლისთავს

ნათელა ხეცურიანი, ესმა უშარაული, მანანა ბურჯანაძე

ნავთობის ქმითის ლაბორატორია დაარსდა საქართველოს რესპუბლიკის ერთ-ერთ უძველეს სამეცნიერო დაწესებულებაში, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ქმითის ინსტიტუტში 1940 წელს. 1947 წლამდე მას ხელმძღვანელობდა ბატონი ქრისტეფორე არეშიძე, რომელიც შემდეგ სათავეში ჩაუდგა ამ ლაბორატორიის ბაზაზე შექმნილ ორგანული კატალიზის ლაბორატორიას; ნავთობის ლაბორატორიის გამგედ დაინიშნა აკადემიკოსი, ბატონი ლეონიძე მელიქაძე, რომელიც ამავე დროს მუშაობდა ინსტიტუტის დირექტორის მოადგილედ სამეცნიერო ნაწილში. 1989-2007 წლებში იგი შეცვალა პროფესორად ირაკლი ედილაშვილმა. ამჟამად ლაბორატორიას ხელმძღვანელობს აკადემიური დოქტორი ნათელა ხეცურიანი.

დაარსების დღიდან ლაბორატორიაში წარმოქმნი მოპოვებული ნავთობების შესწავლა. ჩატარებული კვლევებით ნაჩვენებია, რომ საქართველოში არსებობს ერთმანეთისაგან ქიმიური ბუნებით განსხვავებული თითქმის ყველა ცნობილი ტიპის ნავთობი, მაგრამ ისინი მცირედებიტიანი ნავთობებია. ამის გათვალისწინებით ლაბორატორიაში წარმოადგინა ოფიციალური წინადადება საქართველოს მცირედებიტიანი ნავთობების შერჩევითი ათვისების შესახებ, მათგან მცირეტონაჟიანი, ფართო გამოყენების მქონე მასალებისა და პროდუქტების მიღების მიზნით, რაც დადგებითად აისახებოდა როგორც ნავთობის მარაგებზე, ისე რესპუბლიკის ეკონომიკაზე. ამ მიზნით ლაბორატორიაში კვლევები შემდეგი მიმართულებით განვითარდა:

- საქართველოს ნავთობების და ნავთობპროდუქტების შედგენილობისა და სასაქონლო თვისებების შესწავლა
- ნავთობის ფლუორეცირებადი ნაერთების კვლევა და მათი ათვისების გზების ძიება
- ნავთობის მაღალმდუღარე ნაწილის კვლევის ახალი, ეფექტური მეთოდების და აპარატურის შემუშავება.

კვლევების ინტენსივობისა და მეცნიერული ინტერესების არეალის გაფართოების პარალელურად 50-იან წლებიდან თანდათან იზრდებოდა ლაბორატორიაში მომუშავე მეცნიერთა რიცხვი, ძირითადად თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის და საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტის კურსდამთავრებულებიდან.

საქართველოს ნავთობების შესწავლის პერიოდი დროის დიდ მონაკვეთს მოიცავს. 1970 წლიდან ნავთობების შესწავლა უნიფიცირებული პროცესის მიზედვით დაიწყო და ახლაც გრძელდება. მათი შედგენილობისა და სასაქონლო თვისებების კვლევის შედეგები საფუძვლად დაედო საქართველოს ნავთობების პასპორტიზაციას და ათვისების პერსეუქტივას [1-8].

1951 წელს, მირზაანის და ნორიოს ნავთობების სასაქონლო თვისებების შესწავლის საფუძველზე დაპროექტდა და საფუძველი ჩაეყარა საგზაო ბიტუმების წარმოებას ლილოში. ამ პერიოდში ის ერთადერთი წყარო იყო, რომელიც რესპუბლიკას ამ ნედლეულით ამარაგდება.

საქართველოს ნავთობების ნივთიერი შედგენილობის შესწავლაში მეტად მნიშვნელოვანი აღმოჩნდა ტარიბანისა და საცხენისის ნავთობების საშუალო ფრაქციების ნაკერი ნახშირწყალბადებიდან სტრუქტურულად ერთგვაროვანი, პოლიციკლური ალკანების „ვიწრო“ კონცენტრატების გამოყოფის კომპლექსური მეთოდის შემუშავება. მათში შემავალი ინდივიდუალური ნახშირწყალბადების შესახებ მოღეულურ დონეზე მაქსიმალურად სრული ინფორმაციის მიღების მიზნით გამოყენებული იქნა კვლევის თანამედროვე ლაბორატორიული მეთოდები – ქიმიური, ფიზიკურ-ქიმიური და ინსტრუმენტული. ქრომატომასტექტრომეტრული კვლევებით კონცენტრატებში იდენტიფიცირებული იყო 70-ზე მეტი ბი-, ტრი-, ტეტრა- და პენტაციკლური ნაფტენები. მათ შორის 10 პირველად ნავთობში, 54 კი – პირველად საქართველოს ნავთობებში [9].

ნავთობის ფრაქციების, თხევადი ან აირადი ორგანული ნარევების მცირე რაოდენობების პრეპარატული დაყოფის მიზნით ლაბორატორიაში შემუშავებულია ორიგინალური კონსტრუქციის თერმოდიფუზიური სვეტი, სადაც მიღოთაშორის ჭვრილების დაკავშირებულ შტუცერებში გამორიცხულია ბუფერულ ზონებში დაყოფილი ფრაქციების შერევა საწყის ნარევთან, რაც მკვეთრად

ზრდის დაყოფის ხარისხს. ლაბორატორიაში კონსტრუირებული თერმოდიფუზიური სეეტები უფექტურად გამოიყენება როგორც რესპუბლიკის სამეცნიერო დაწესებულებებში, ასევე მოსკოვისა და ბაქოს ნავთობქიმიური სინთეზის ინსტიტუტებში [10].

ნავთობების ფლუორესცენციის გამომწვევი ნაერთების ბუნების შესწავლის მიზნით ლაბორატორიაში შემუშავებული მეთოდების კომპლექსის გამოყენებით ერთმნიშვნელოვნად დადგინდა, რომ ფლუორესცენცია გაპირობებულია პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადებით. ეს დასკვნა დადასტურდა ნორიოს ნავთობიდან კრისტალური ნახშირწყალბადების გამოყოფით, რომლებიც ხასიათებიან სპექტრის ხილულ უბანში ინტენსიური ფლუორესცენციით – დაწყებული ღია ცისფერით და დამთავრებული მომწვანო - ყვითელი ნათებით. სპეციალურმა კვლევებმა გვიჩვენა, რომ ეს ნაერთები ნავთობის ბუნებრივ კომპონენტებს წარმოადგენს. კვლევის შედეგი გამოქვეყნდა მონოგრაფიაში [11]. 1959 წელს მონოგრაფიის ავტორებს მიენიჭათ საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის სახელობის პირველი პრემია.

ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ საქართველოს ნავთობებიდან ფლუორესცენციის უნარის მქონე ნაერთებით ყველაზე მდიდარია ნორიოს ნავთობი. ამ ნავთობის საფუძველზე შემდგომში ლილოს ექსპერიმენტულ ბაზაზე შემუშავდა ლუმინოფორების –“ნორიოლი”, “ნორიოლი-ა”, “ნორიოლი-ა 400” - მიღების ტექნოლოგიური პროცესი [12, 13]. “ნორიოლი - ა” და “ნორიოლი-ა 400” მრავალი წლის განმავლობაში ეფექტურად გამოიყენებოდა ყოფილი სსრ კავშირის მრავალ ქარხანაში მანქანათა საპასუხისმგებლო დეტალების ლუმინესცენციური დეფექტოსკოპიისთვის. 1960 წელს საბჭოთა კავშირის სახალხო მეურნეობის მიღწევათა გამოვენაზე “ნორიოლს” მიენიჭა პირველი ხარისხის პრემია, ხოლო მისი ავტორები დაჯილდოვნენ ოქროსა და ვერცხლის მედლებით.

ნავთობების ფლუორესცენციური და ფოტოქიმიური კვლევებისთვის ლაბორატორიაში კონსტრუირებულ იქნა ფლუორესცენციური ჰეტეროქრომული ფოტომეტრი, რომელსაც წარმატებით იყენებდნენ ლუმინოფორის წარმოებაში ტექნოლოგიური პროცესისა და მზა პროდუქციის კონტროლისათვის [14].

ნავთობის მაღალმდუღარე არომატული და ჰეტეროარომატული ნახშირწყალბადების კვლევისთვის საჭირო მოდელური ნახშირწყალბადების მისაღებად შეიქმნა სინთეზის ჯგუფი. ჯგუფის მიერ შემუშავდა ახალი რაციონალური მეთოდები მაღალმოლექულური, რომელი აღნაგობის არომატული ნახშირწყალბადებისა და მათი გოგირდწარმოებულების სინთეზისათვის. მიღებულ იქნა ნაფთალინის, ფენანტრენის, ანტრაცენის და პენტაცენის ალკოლ-, არილ- და ადამანტილწარმოებულები; აგრეთვე ბენზოილურის, დიბენზოილურის, ბენზნაფტონილურის და ანტრაბენზთიოლურის ტიპის გოგირდნაერთები [15, 16, 17]. შედეგად ნავთობის ქიმიის ლაბორატორიაში შეიქმნა მაღალმოლექულური არომატული- და ჰეტეროარომატული ნახშირწყალბადების მდიდარი კოლექცია, რომელსაც იყენებდა მრავალი სასწავლო და სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტი როგორც ჩვენი ქვეყნის შიგნით, ისე მის ფარგლებს გარეთ. მოდელური ნახშირწყალბადები წარმატებით იქნა გამოყენებული ნორიოს ნავთობის მაღალმდუღარე არომატული ნახშირწყალბადების ვიწრო ქრომატოგრაფიული ფრაქციებისა და მათგან გამოყოფილი კრისტალური ნაერთების შესწავლისთვის; გოგირდნახშირწყალბადები კი – შპოლსკის მეთოდით ლუმინესცენციისა და შთანთქმის ქვაზისაზოვანი სპექტრების კვლევისათვის. კერძოდ, პირველად იქნა შესწავლილი ნავთობის კომპონენტების ნაფტონ- და ანტრაბენზთიოლურის და მათი ზოგიერთი წარმოებულის ლუმინესცენციური მახასიათებლები, რაც საფუძვლად დაედო ნავთობში და ნავთობპროდუქტებში აღნიშნული ნაერთების იდენტიფიკაციას [18].

ლაბორატორიაში დასინთეზებული არომატული ნახშირწყალბადების საფუძველზე შთანთქმის ულტრაინდენდენტორი სპექტრების მიხედვით გამოიცადა არომატული სტრუქტურების რაოდენობრივი ანალიზის არსებული მეთოდები. შემუშავებულ იქნა მასსპექტრების მიხედვით არომატული ნახშირწყალბადების შედგენილობის განსაზღვრის ახალი მეთოდი უკერობის მაღალი ხარისხის მქონე (44 ერთეულადე) ნახშირწყალბადებისთვის. შე, 0, 0<sup>o</sup> და მასსპექტრალური მეთოდების კომპლექსური გამოყენებით განსაზღვრულ იქნა ნორიოს ნავთობის მაღალმდუღარე არომატული ნახშირწყალბადების შედგენილობა, აღნაგობა და მათი განაწილება 340-590<sup>o</sup>C ფრაქციებში [19].

სპექტრალური მეთოდებით კრისტალური ნაერთების სტრუქტურულ-ჯგუფური შედგენილობის კვლევით დადგინდა, რომ ისინი პოლიციკლური არომატული და ნაფტონ-არომატული ნახშირწყალბადებია, რომელთა არომატული სტრუქტურები წარმოდგენილია ქრიზენის 3,4-ბენზფენანტრენის და ბენზფლუორენის ბირთვებით.

ნავთობი ფენანტრენული ნახშირწყალბადების მდიდარ წყაროდ ითვლება და მათ კვლევას დიდი მეცნიერული და პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს. მაღლენის ანკიდრიდის ფენანტრენის წარმოებულებთან ფოტოკონდენსაციის რეაქციის შესწავლით შემუშავებულია ნავთობიდან ფენანტრენული ნახშირწყალბადების კონცენტრატების გამოყოფის კომპლექსური მეთოდი ფოტოალუქტების მიღებისა და მათი დაშლის გზით. მიღებულ კონცენტრატებში აირთხევადი ქრომატოგრაფიის, მასსაცეტრო-მეტრიის, სპექტროროლუორომეტრიის და ქრომატო-მასსპექტრომეტრიის მეთოდებით იდენტიფიცირებულია 24 ფენანტრენული ნახშირწყალბადი. შედეგები განზოგადებულია მონიგრაფიაში [20].

ნავთობის მაღალმდულარე ფრაქციების არომატული ნახშირწყალბადების კვლევისთვის ლაბორატორიაში შემუშავებულია ჰიდროპიროლიზური ფრაგმენტაციის ავტოკლავური მეთოდი. აირთხევადი ქრომატოგრაფიის, ულტრააისტვერი სპექტრების, მასსაცეტრომეტრიის და სხვა მეთოდებით შესაბამისი ჰიდროპიროლიზაციების კვლევის შედეგად, გამოვლენილი და იდენტიფიცირებულია ნავთობის მაღალმდულარე ნახშირწყალბადებში, ფისოვან-ასფალტენურ ნაერთებში და ბუნებრივ ბიტუმებში შემავალი მთელი რიგი არომატული სტრუქტურები, მათ შორის ნაფტალინი, ფენანტრენი, დიფნილი, ფლუორენი, პირენი, ქრიზენი და სხვა [21].

ლაბორატორიაში შემუშავდა და დანერგა ნავთობიდან და ნავთობპროდუქტებიდან მიკრო-ელემენტების გამოყოფის უფექტური, ფოტოქიმიური მეთოდი. მისი დახმარებით შესწავლილია მიკრო-ელემენტების განაწილება საქართველოს ნავთობებში და დადგენილია განსაზღვრული კანონზომიერებები ნავთობის ასაკისა და მიკროელემენტების კონცენტრაციებს შორის. შედეგები წარმოდეგნილია მონოგრაფიაში [22]. მიკროელემენტების შესახებ მიღებული მონაცემების მიხედვით შესაძლებელია ნავთობის მმიმე ნარჩენებიდან და ბუნებრივი ბიტუმებიდან დეფიციტური ლითონების მიღება.

ლაბორატორიაში შემუშავებული ფოტოქიმიური მეთოდის გამოყენებით დადგენილია, რომ ნავთობის ფისოვან-ასფალტენური ნაერთები ფოტოქიმიური ზემოქმედებისას განიცდიან დესტრუქციას და უანგვას. დესტრუქციის დროს ძირითადად ადგილი აქვს ნაჯერი ჩამანაცვლებლების მოხლეჩას, ხოლო ფოტოქიმიური უანგვის დროს წარმოიქმნება ფენოლის და სპირტის ჰიდროქსინაერთები – ბიოლოგიურად აქტიური სისტემების წყალში ხსნადი ფორმები-მცენარეთა ზრდის რეგულატორები, რაც იაფი ნედლეულიდან ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიღების შესაძლებლობას იძლევა. ამ პრობლემის აქტუალობამ განაპირობა კვლევების განვითარება ნავთობის მაღალმდულარე ნაერთების ფოტოქიმიური რეაქციის მექანიზმის შესწავლის მიმართულებით. დადგენილი იყო, რომ მაღალმდულარე ფრაქციების ფოტოქიმიური უანგვა მოლექულური მექანიზმით – სინგლეტალგ ზნებული უანგბადის  $O_2$ -ის მონაწილეობით მიდის. ნაჩვენები იყო არომატული ნახშირწყალბადების როლი სინგლეტალგ ზნებული უანგბადის წარმოქმნაში. შესწავლილია მრავალი ნაერთის ინკიბიტორული თვისებები და გამოვლენილია ნავთობის მაღალმდულარე ფრაქციის ფოტოქიმიური უანგვის უფექტური ინკიბიტორები [23, 24].

ლაბორატორიაში შესწავლილია მცენარეთა დაცვისათვის გამოყენებული ნავთობის ზეთების ფოტოქიმიური რეაქციის მექანიზმი და გამოვლენილია მათი უანგვის ინკიბიტორები. მიღებული შედეგების საფუძველზე, ტრანსფორმატორის ინკიბიტორული ზეთის ბაზაზე შეტუშავებული და დანერგილია ციტრუსების მავნებლებთან ბრძოლის ეფექტური პრეპარატი – “პეიმი” (ინკიბიტორი - არნოლდის ფუძე იწარმოებოდა ლილოს ექსპერიმენტულ ბაზაზე, პრეპარატი კი ბათუმში) [25].

1972 წელს ნავთობის ქმითი ლაბორატორიაში მცენარეთა დაცვის ინსტიტუტთან ერთად შემუშავებული იყო ნაძვის დიდი ლაფანჭამითის და ფიჭვის ღეროს ალურას საწინააღმდეგო ეფექტური პრეპარატი “პლკ”, რომლის მიღებისა და დანერგვისათვის ავტორთა კოლექტივი დაჯილდოვდა საქართველო სსრ მინისტრთა საბჭოს პრემიით [26].

ლაბორატორიაში ტარდებოდა კვლევები მაღალდისპერსული ნახშირბადის საფუძველზე ავტო-მობილების ენერგოდამზოგველი სატრანსმისიო ზეთების მიღებისა და შესწავლის მიმართულებით. ამ ზეთების მრავალწლიანმა გამოცდამ დაადასტურა საწვავის ხარჯვის ეკონომიურობა და მაღალი ანტი-ფრიციული და ტრიბომექანიკური თვისებები. კვლევებმა აჩვენა აგრეთვე, რომ სატრანსმისიო საბაზო ზეთების ნაცვლად წარმატებით შეიძლება ნორიოს ნავთობიდან მიღებული ზეთების გამოყენება [27].

ნავთობის ქმითი ლაბორატორიაში შესაბამისი კვლევებით ნაჩვენებია, რომ სამგორის ნავთობების ნარჩენების ნელი დაკოქსვით შესაძლებელია დეფიციტური, დაბალგოგირდიანი ელექტროდული კოქსის მიღება, რომელიც ალუმინის წარმოებაში გამოიყენება [28].

საქართველოს პარაფინული ნავთობების პირდაპირნახადი ბენზინების ( $\text{დ.დ.} - 200^{\circ}\text{C}$ ) ფრაქციული შედგენილობის და თვისებების შესწავლით ნაჩვენებია ამ ნავთობებიდან დუღილის ვიწრო ინტერვალის

მქონე დისტილატური ფრაქციების, მაღალი ხარისხის ნავთობური გამზნელების – “ნეფრასები”-ს მიღების შესაძლებლობა. აირთხევადი ქრომატოგრაფიით დადგენილია ინდივიდუალური ნ.პ.რ.აფინული ნახშირწყალბადების განაწილება სამგორის და მანავის ნავთობების საშუალო ფრაქციებში. შემუშავებულია პარაფინული ნავთობებიდან მოხმარების დიდი დაბაზობის მქონე ვაზელინების მიღების გამარტივებული და ეკოლოგიურად უსაფრთხო კომპლექსური მეთოდი [29, 30].

ლაბორატორიაში წარმოებული კვლევების შედეგები გამოქვენებულია 3 მონოგრაფიაში და 300-მდე სამუცნოებო ნაშრომში, დაპატენტებულია 40-მდე გამოგონება, დაცულია ხუთი სადოქტორო და 25 საკანდიდატო დისერტაცია.

#### ლიტერატურა – REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. Меликадзе Л.Д., Комладзе Т.А., Бекаури Н.Г. Исследование нефти месторождения Норио. Труды Института химии им.П.Г.Меликишвили, 1951, т.10А, с. 25-39.
2. Топуридзе Л.Ф., Хитири Г.Ш., Меликадзе Л.Д. Исследование самгорской нефти. Известия АН ГССР, сер.хим., 1979, т.5, №1, с.63-71.
3. Топуридзе Л.Ф., Меликадзе Л.Д., Хитири Г.Ш., Хецириани Н.Т. Нефть месторождения Рустави скважина №13. Сообщения АН ГССР, 1990, т.139, №3, с. 525-528.
4. თოფურიძე ლ. მელიქაძე ლ., ხიჭირი ვ., ხეცირიანი ნ. ნინო ბ. ნინოვნის საბადოს ნავთობის შესწავლა. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1989, ტ.15, №4, გვ. 291-296.
5. ხიჭირი გ.შ., მელიკაძე ლ.დ. Исследование телетской нефти. Сообщения АН ГССР, 1981, т.101, №2, с. 361-364.
6. თოფურიძე ლ., ხიჭირი ვ., ხეცირიანი ნ., ედილაშვილი ი. ოქუმის საბადოს ნავთობის ქიმიური ბუნებისა და სასაქონლო თვისებების შესწავლა. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1998, ტ.24, №1-4, გვ. 148-151.
7. Топуридзе Л.Ф., Хитири Г.Ш., Хецириани Н.Т., Эдилашвили И.Л. Изучение ведзебского месторождения. Химический журнал Грузии, 2006, т.6, №6, с. 637-638.
8. ედილაშვილი ი., ხეცირიანი ნ., თავდევუაძე ი., შავვლიძე ვ. მანავის საბადოს №12 ჭაბურლილის ნავთობის შესწავლა. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 12007, ტ.33, №2, გვ. 241-243.
9. Топурия Э.Н., Леквейшивили Э.Г., Хецириани Н.Т., Эдилашвили И.Л. Исследование углеводородного состава средних и высококипящих фракций грузинских нефтей методами масс - и хроматомасс-спектроскопии. Журнал Масс-спектрометрия, 2007, т. 4, №3, с. 197-226.
10. Меликадзе Л.Д., Добрынин Н.М. Термодиффузионная колонка. Авт. свид. №837355-открытия, промышл. образцы, товарные знаки, 1981, №21, с.18.
11. Меликадзе Л.Д., Элиава Т.А., Ушаруали Э.А. К познанию природы флуоресцирующих компонентов нефти. Изд-во АН ГССР, Тбилиси, 1968, 80с.
12. Меликадзе Л.Д., Занес Б.К., Манджгаладзе И.Г. Проявитель дефектов в люминесцентной и цветной дефектоскопии. Авт. свид.№212599. открытия, промышл. образцы, товарные знаки, 1968, №9, с.99.
13. ხიჭირი ვ., ახობაძე რ. ლუმინოფორის მიღების ხერხი. პატენტი Р-205, ინტელექტუალური საკუთრების ეროვნული ცენტრი «საქართვებული», 2008.
14. Меликадзе Л.Д., Баумберг И.Д. Флуоресцентный гетерохромный фотометр. Журнал прикладной спектроскопии, 1964, т.1, вып.4, с.299-302.
15. Меликадзе Л.Д., Схиртладзе Н.Н., Дзамукашвили А.А., Гецадзе М.П. Синтез 1-моноарил производных адамантана. Известия АН ГССР, сер.хим., 1975, т.1, №2, с. 132-137.
16. Меликадзе Л.Д., Табашидзе Н.И., Барабадзе Ш.Ш., Цамалашвили Л.Д., Мачабели М.А. Синтез некоторых 9-изо - и 9,10-дизоалкилпроизводных фенантрена. Известия АН ГССР, сер. хим., 1978, т.4, №1, с. 35-41.
17. Никитина А.Н., Гверცითeli დ.დ., Романова О.А., Литвинов В.Е. Исследование в ряду конденсированных гетероароматических систем, включающих тиофеновое кольцо. Химия гетероциклических соединений, 1972, №7, с. 925-932.
18. Меликадзе Л.Д., Ахобадзе Р.Н., Теплицкая Т.А., Уткина Л.Ф. Квазилинейчатые спектры нафто- и антрабензотиофенов и некоторые предпосылки их качественного определения в нефти. Доклад на всесоюзном совещании по высокомолекулярным соединениям нефти. Томск, 1976.
19. Оглоблина А.М., Теплицкая Т.А., Барабадзе Ш.Ш., Алексеева Т.А., Меликадзе Л.Д. Определение молекулярных структур кристаллических углеводородов норийской нефти комплексом спектральных методов. Сообщения АН ГССР, 1979, т.96, №2, с. 355-355.

20. Меликадзе Л.Д., Леквейшили Э.Г. Фотохимическая конденсация малеинового ангидрида с углеводородами фенантренового ряда. Издательство «Мецниереба», 1977, 104 с.
21. Ушараули Э.А., Меликадзе Л.Д., Кортава Л.М., Коган А.О., Бродский Е.С. Гидропиролитическое определение ароматических фрагментов высококипящих соединений нефти. Нефтехимия, 1987, т. XXVII, №4, с. 481-488.
22. Меликадзе Л.Д., Годердзиишили К.Г., Зульфугарлы Дж. И. К изучению микроэлементов нефтей в Грузии. Издательство «Мецниереба», 1976, 97 с.
23. Эдилашвили И.Л., Иоселиани К.Б., Джанибеков Н.Ф., Маркова Е.И., Ахмензаде Д.А. Тушение синглетного кислорода комплексными солями о,о-диарилдитиофосфорных кислот. Журнал физ. химии, 1978, т.52, №8, с.2079-2080.
24. Эдилашвили И.Л., Купрашвили Б.Г., Бахтуридзе Г.Ш. Участие синглетного кислорода в фотоокислении нефтяных масел. Сообщения АН ГССР, 1979, т.95, №3, с.625-628.
25. Меликадзе Л.Д., Кипиани Р.Я., Эдилашвили И.Л., Гургенидзе З.И. Ингибитор фотохимического окисления нефтяных масел. Авт. свид. №237315-открытия, промышл. образцы, товарные знаки, 1981, №2, с.18.
26. Меликадзе Л.Д., Кипиани Р.Я., Мухашавриა А.П., Шония Д.И., Гаджисев М.К., Гургенидзе З.И. Препарат для борьбы с большим еловым лубоедом. Авт. свид. №410750-открытия, промышл. образцы, товарные знаки, 1974, №2, с.8.
27. Иосебидзе Д.С., Меликадзе Л.Д., Абрамишвили Г.С., Чхеидзе А.П., Ходжаса Р.В., Ломидзе Л.Г., Логуа Т.Э. и др. Трансмиссионное масло. Авт. свид. №925991-открытия, промышл. образцы, товарные знаки, 1982, №17, с.124.
28. Меликадзе Л.Д., Бекаури Н.Г., Иосебидзе Д.С. Генератор для получения высокодисперсного углерода. Авт. свид. №199117-открытия, промышл. образцы, товарные знаки, 1967, №15, с.23.
29. Хецуриани Н.Т., Ушараули Э.А., Мчедлишвили И.Дж. Перспективы использования парафинистых нефтей Грузии. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, Баку, 2008, 3-4(35-36), с.244-248.
30. ხეთურაინი ნ., უშარაული ე. გამოცემის მიღების ხერხი. პატენტი U 553 – ინტელექტუალური საკუთრების ეროვნული ცენტრი “საქართველო”, 1998.

**ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИЯ НЕФТИ**  
**Посвящается 70-летней юбилей лаборатории**  
 Н.Т.Хецуриани, Э.А.Ушараули, М.Бурджанадзе  
**РЕЗЮМЕ**

В статье дан краткий обзор проводившихся со дня основания лаборатории химии нефти научных работ по исследованию состава и товарных свойств, добываемых в Грузии нефтей. Исследованы полициклические алканы средних фракций некоторых грузинских нефтей, флуоресцирующие соединения нефтей и выявлены пути их использования, также изучены высококипящие ароматические углеводороды норийской нефти и распределение микроэлементов в грузинских нефтях. Описаны разработанные в лаборатории новые эффективные методы исследования высококипящей части нефти и необходимая для этого аппаратура, а также другие вопросы.

**LABORATORY OF OIL CHEMISTRY**  
**Dedicated to the 70-th Anniversary of the Laboratory**  
 Natela Khetsuriani, Esma Usharauli, Manana Burjanadze  
**SUMMARY**

The article gives a brief overview of scientific works conducted in the laboratory of oil chemistry since its foundation on investigation of composition and commercial properties of extracted in Georgia crude oils. Polycyclic alkanes from middle fractions of some Georgian oils, fluorescent compounds and ways of their usage, high-boiling aromatic compounds of Norio oil and distribution of microelements in Georgian oils had been studied. New effective methods of investigation of high-boiling part of crude oil and necessary apparatus had been developed, etc.

## ელისაბედ გენაშვილი (1915-2004 წ.წ.)



მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი, პეტრე მელიქიშვილის სახელობის პრემიის ლაურეატი ელისაბედ ბენაშვილი პირველი დოქტორი ქალბატონი გახლდათ საქართველოში ორგანული ქიმიის დარგში. მან გასული საუკუნის 40-იანი წლებიდან დაიწყო სისტემატური კვლევა ნავთობქიმიური სინთეზისა და ნავთობის ქიმიის დარგში.

ქალბატონი ელისაბედ ბენაშვილი დაიბადა 1915 წლის 10 დეკემბერს ქ. თბილისში ჭეშმარიტი ქართველი ინტელიგენტების ოჯახში. მამამისი, მიხეილ ბენაშვილი გახლდათ ცნობილი ინჟინერი, რომლის სახელსაც უკავშირდება ბაქო-ბათუმის ნავთობსადგნის მშენებლობის წარმოება. მის აღზრდასა და პიროვნულ ჩამოყალიბებაზე დიდი გავლენა იქნიება მამიდამ, ნინო ბენაშვილმა და მისმა მეუღლემ, გამოჩენილმა ქართველმა მწერალმა ვასილ ბარიოვმა, რომელთა ოჯახში თავს იყრიდნენ იმ დროისთვის ცნობილი ადამიანები და გოგონას მათ წრეში ხშირად უხდებოდა ყოფნა. მომავალი პროფესიის არჩევაში კი გარკვეული როლი ითამაშა ბიძამ, თბილისის უნივერსიტეტის ერთ-ერთმა დამაარსებელმა, თვალსაჩინო მეცნიერმა, ასტრონომიისა და გეოდეზიის პროფესიის მეცნიერმა ანდრია ბენაშვილმა, რომელიც იმ პერიოდში პოლიტექნიკურ ინსტიტუტში (მაშინდელ ინდუსტრიულ ინსტიტუტში) მოღვაწეობდა.

1934 წელს ელისაბედ ბენაშვილმა წარჩინებით დაამთავრა თბილისის მე-9 შრომის სკოლა და იმავე წელს გახდა საქართველოს ინდუსტრიული ინსტიტუტის ქიმიურ-ტექნოლოგიური ფაკულტეტის სტუდენტი. იგი ინსტიტუტს ასევე წარჩინებით ამთავრებს და 1940 წლიდან ორგანული სინთეზის დარგში ასპირანტურის კურსის გავლას იწყებს საკავშირო მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსის ალექსანდრე პეტროვის ხელმძღვანელობით. მეორე მსოფლიო ომშა გარკვეულად შეაფეროს სამეცნიერო კონტაქტები თბილისა და მოსკოვს შორის და 1943 წლიდან ელისაბედ ბენაშვილი საკანდიდატო დისერტაციის თემაზე მუშაობას აგრძელებს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში, იმ დროისთვის ახლადშექმნილი ნავთობის ქიმიის ლაბორატორიაში ლაბორატორიის გამგის, შემდგომში აკადემიკოს ქრისტეფორე არეშიძის უშუალო ხელმძღვანელობით. დისერტაციის წარმატებით დაცვის შემდეგ ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი ელისაბედ ბენაშვილი ამავე ინსტიტუტის უფროსი მეცნიერ-თანამშრომელი ხდება.

ქიმიის აქტუალურ საკითხებს ეძღვნებოდა მეცნიერი ქალბატონის სადოქტორო დისერტაცია, კურძოდ, ნავთობის ნახშირწყალბადების ადსორბციულ დაყოფას და მათი თერმული და კატალიზური გარდაქმნის შესწავლას, ახალი ადსორბენტების და კატალიზატორების შემუშავებას. მნიშვნელოვანია მისი წვლილი სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითების კომპლუქსური შესწავლის სფეროში, ამ იავი ნედლეულის ნავთობქიმიურ პროცესებში გამოყენებისა და მათ საფუძველზე ახალი ადსორბენტებისა და კატალიზატორების შექმნის მიმართულებით. ამ უმნიშვნელოვანესი კვლევის შემდგომი მეცნიერული შესწავლისათვის საჭირო გახდა ახალი სპეციალური პროფილის, თხევადი საწვავის ქიმიის ლაბორატორიის შექმნა, რომელიც ორგანიზებული იყო 1975 წელს და მას სათავეში ელისაბედ ბენაშვილი ჩაუდგა.

უუნდამენტურ კვლევებს მეცნიერი შესანიშნავად უხამებდა სახალხო მეურნეობისათვის მნიშვნელოვან პრაქტიკული ხასიათის სამუშაოებს. ამ მიზნით მას მჭიდრო ურთიერთობა პქონდა ბათუმის ნავთობგადამუშავებელ ქარხანასთან. იგი ქარხნის მეცნიერ-კონსულტანტი გახლდათ.

უაღრესად საგულისხმოა ელისაბედ ბენაშვილის გამოკვლევები, რომლებიც ნავთობის გოგირდისა და მისი ნაერთებისაგან გასუფთავების პრობლემას ეხება. ეს საკითხები დღესაც აქტუალურია აღნიშნული ნედლეულის გადამუშავებისათვის, რადგან გოგირდშემცველი ნავთობი დაბალხარისხოვანია, როგორც გადამუშავების, ისე მაღალხარისხოვანი პროდუქტების მიღების თვალსაზრისით.

მნიშვნელოვანია ის ფაქტიც, რომ აღნიშნული მეთოდის საფუძველზე შექმნილია უნარჩენო ტექნოლოგია, რომელიც თავის მხრივ, გარემოს გაჭუჭყიანებისაგან იცავს.

1983 წელს ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორს, პროფესორ ელისაბედ ბენაშვილს მიენიჭა საქართველოს მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწის წოდება. იგი 200-ზე მეტი სამეცნიერო შრომის, არაერთი გამოგონების და რამდენიმე მონოგრაფიის ავტორია. მონოგრაფიისთვის “ნავთობის ნახშირწყალბადების და ჰეტეროატომური ნავთების დაყოფა” იგი დაჯილდოებულია საქართველოს მეცნიერების აკადემიის პეტრე მელიქშვილის სახლობის პრემიით. ასევე მიღებული პქნიდა ლირსების ორდენი.

ელისაბედ ბენაშვილის შრომებმა ფართო გამოხმაურება პპოვა ყოფილ საბჭოთა კავშირსა და საზღვარგარეთის მთელ რიგ ქადაგში: აშშ, უნგრეთი, გერმანია, პოლონეთი, ჩეხოსლოვაკია, ბულგარეთი. მას ხშირად იწვევდნენ უცხოეთში სამეცნიერო კონფერენციებსა და სიმპოზიუმებზე. მეცნიერებული დამოკიდებულება პქნიდა სხვადასხვა ქვეყნის მეცნიერებთან, კოლეგებთან, რაც კიდევ ერთხელ ხაზს უსვამს მის პირველ ლირსებებს. დაუღალავ, ფართო სამეცნიერო-კვლევით მუშაობასთან ერთად ქალბატონი ელისაბედი ნაყოფიერად ემსახურებოდა ახალგაზრდა, მაღალკვალიფიციური კადრების აღზრდის საქმეს. იგი კითხულობდა ნავთობის ქიმიის კურსს ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში, მეცნიერულ ხელმძღვანელობას უწევდა ასპირანტებს და მაძიებლებს, გულისხმიერებით ეკიდებოდა ცოდნის გაღრმავების სურვილის მქონე ყველა ახალგაზრდას და უანგარო, ენერგიულ დახმარებას უწევდა მათ.

პროფესორი ელისაბედ ბენაშვილი წლების განმავლობაში იყო თსუ-ს და საქართველოს მეცნიერების აკადემიის პეტრე მელიქშვილის სახლობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის სამეცნიერო ხარისხების მიმნიჭებელი საკალიფიკაციო საბჭოს წევრი, სსრკ მეცნიერების აკადემიის ნავთობქიმიის სამეცნიერო საბჭოს საქართველოს სექციის თავმჯდომარის მოადგილე, სსრკ მეცნიერების აკადემიის კატალიზის სამეცნიერო საბჭოს საქართველოს სექციის წევრი, საქართველოს საზოგადოება “ცოდნის” გამგეობის წევრი, ამავე საზოგადოების მუდმივმოქმედი საკონკურსო კომისიის წევრი.

ქალბატონი ელისაბედი, როგორც უაღრესად განათლებული და ჭეშმარიტი ინტელიგენტი, გულისხმიერი და კეთილმოსურნე პირველი დიდი პატივისცემით და გულწრფელი სიყვარულით სარგებლობდა თავისი კოლეგების, მრავალრიცხოვანი აღზრდილების და მეცნიერების წრეში. ამასთან ერთად იგი სამაგალითო მეუღლე, დღდა და მზრუნველი ბებია გახლდათ. ქალბატონ ელისაბედის მეუღლე, ტექნიკის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი, მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე პისკარიშვილი საქართველოს ნახშირების ქიმიის მამათავარი გახლდათ. მათ ჰყავთ 2 შვილი, 3 შვილიშვილი და 3 შვილთაშვილი. ოჯახში ქიმიკოსთა ტრადიციები გრძელდება.

ქალბატონმა ელისაბედმა 88 წელი იცოცხლა და ასაკის მიუხედავად არ დაუკარგავს სიცოცხლის ხალისი, ნათელი გონება და აქტიური საზოგადოებრივი ინტერესი. მან დამსახურებულად მოიპოვა მეცნიერებისა და კოლეგების, მრავალრიცხოვანი აღზრდილების სიყვარული და დაფასება, მოიმკო ის, რასაც ხანგრძლივი ცხოვრების მანძილზე ყოველდღიური სიყვარულით, კეთილგანწყობით და დიდი ადამიანური გულისხმიერებით ქმნიდა.

იგი დაკრძალულია საბურთალოს საზოგადო მოღვაწეთა პანთეონში.

### Елизавета Михайловна БЕНАШВИЛИ

Посвящается памяти заслуженного деятеля науки, доктора химических наук, профессора, лауреата премии им. П.Г.Меликишвили, кавалера Ордена Чести, Елизаветы Михайловны Бенашвили (1915-2004), которой 10 декабря 2010 года исполнилось бы 95 лет.

### ELIZABETH BENASHVILI

In memory of the Honored Scholar, Doctor of Chemical Sciences, Laureate of the Petre Melikishvili prize, Holder of the Order of Honor, Professor Elizabeth Benashvili (1915-2004). On December 10, 2010, her 95<sup>th</sup> jubilee has been celebrated.

## პეტრე ცისპარიშვილი (1902-1996)



საქართველოში ნახშირების ქიმიის კვლევის მამამთავარი, ტექნიკურ მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი, მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე, პეტრე ცისკარიშვილი დაბადა 1902 წელს პეტრიბურგის უნივერსიტეტის ისტორიის ფაკულტეტის კურსდამთავრებულ, თელავის სათავადაზნაურო გიმნაზიის დირექტორის, დიმიტრი ცისკარიშვილის ოჯახში. ამ ოჯახში გაიზარდა 7 შვილი, ყველა სახელოვანი მამულიშვილი, მეცნიერი და საზოგადო მოღვაწე. სწავლა პეტრე ცისკარიშვილმა თელავის გიმნაზიაში დაიწყო, რომელიც წარმატებით დამთავრა 1922 წელს და სწავლა განაგრძო ახლადდაარსებულ თბილისის უნივერსიტეტის პოლიტექნიკურ ფაკულტეტზე. მაღვე ამ ფაკულტეტის ბაზაზე ჩამოყალიბდა პოლიტექნიკური ინსტიტუტი (დღევანდელი ტექნიკური უნივერსიტეტი), რომლის ერთ-ერთი პირველი კურსდამთავრებულიც იყო ინჟინერ-ტექნიკოლოგის სპეციალობით.

მან, ჯერ კიდევ სტუდენტობის წლებიდან გამოავლინა სწრაფვა და სიყვარული მეცნიერული კვლევებისადმი. ეს შეუმჩნეველი არ დარჩენია აკადემიკოს ალექსანდრე თვალჭრელიძეს, რომელმაც ახალგაზრდა კაცი მინერალოგია-პეტროგრაფიის კათედრაზე მიიწვია სამუშაოდ და გზა გაუკაფა მეცნიერებაში.

1929 წელს დიდი ქართველი მეცნიერის, პეტრე მელიქიშვილის მოწაფის, ლევ პისარუევსკის თაოსნობით ჩამოყალიბდა პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ინსტიტუტი, სადაც დაარსებისთანავე ანალიზური ქიმიის ლაბორატორიაში მიწვეულ იქნა 28 წლის პეტრე ცისკარიშვილი, რომელიც შემდგომ დაინიშნა ანალიზური ქიმიის ლაბორატორიის ხელმძღვანელად. ლევ პისარუევსკი თავის მეუღლესთან, ასევე ქიმიკოს მ. როზენბერგთან ერთად ინსტიტუტის ეზოში, ორ პატარა ოთახში დაბინავდა. იგი გამორჩეული სიმპათიით განეწყო ახალგაზრდა ნიჭიერი და შრომისმოყვარე პეტრე ცისკარიშვილის მიმართ, რომელიც რეპრესირებული ოჯახის წევრი გახლდათ. მისი ძმა, გაბრიელ ცისკარიშვილი საქართველოს პირველი პარლამენტის წევრი იყო და 1924 წ. დაზღვიტეს. ცისკარიშვილების ოჯახი გაუსაძლის მდგომარეობაში აღმოჩნდა. ეს კარგად ესმოდა ლ. პისარუევსკის და ძალიან ხშირად, სამეცნიერო დავალებების მიცემის მოტივით, სამსახურის შემდეგ იქვე, თავის ბინაში იბარებდა, კარგად გაუმასპინძლდებოდა და დავალებებსაც მისცემდა. ამ ფაქტს ბატონი პეტრე ხშირად ნაღვლიანად და დიდი სითბოთი იგონებდა.

1930-1932 წლებში ბატონი პეტრე ცისკარიშვილი ხელმძღვანელობს ანალიზური ქიმიის ლაბორატორიას. პარალელურად იგი მუშაობდა მანგანუმის მაღნის ანალიზური კვლევის მეთოდებზე. მან პირველმა შეიმუშავა მანგანუმის უმაღლესი უანგეულების ნარევების დაყოფა – დაცილების მეთოდი, ჩატარა ათასზე მეტი ქიმიური ანალიზი ამიერკავკასიის მაღნებისა. ამ საკითხებს მიეძღვნა მისი საკანდიდატო დისერტაცია.

ამ პერიოდიდან იწყება პეტრე ცისკარიშვილის მეცნიერული დაინტერესება საქართველოს ნახშირებით. 1932 წელს ინსტიტუტში ჩამოყალიბდა ნახშირების ქიმიის ლაბორატორია, რომლის ხელმძღვანელად დაინიშნა პეტრე ცისკარიშვილი. გაიშალა ფართო კვლევითი სამუშაოები ნამარხი ნახშირების ქიმიის სფეროში.

მისი გამოკვლევები საფუძვლად დაედო ახალციხის მურა ნახშირის ახალი საბაზოს სამრეწველო ექსპლუატაციის საკითხის გადაწყვეტას. მან პირველმა შეისწავლა ტყბაბულის, ტყვარჩელისა და ახალციხის ნახშირებიდან მეტალურგიული კოქსის მიღების შესაძლებლობა, რაც შემდგომში ქარხნული გამოცდით დადასტურდა. ამ პრობლემის გადაწყვეტას დიდი მნიშვნელობა პქონდა საქართველოში მეტალურგიის შემდგომი განვითარებისათვის. ტყბაბულის საბაზოს უნიკალური ფისოვანი ნახშირის (რომელიც პეტრე ცისკარიშვილმა განსაზღვრა, როგორც რაბდობისიტი) მრავალწლიანი და მრავალმხრივი შესწავლის შედეგად, პირველად დადგინდა მისი პლასტიკური მასალების წარმოებაში გამოყენების შესაძლებლობა. ეს იყო ბუნებრივი მაღალმოლექულური ნივთიერებებიდან – ფისოვანი

ნახშირიდან ახალი, იაფფასიანი პლასტმასის მიღების პირველი წარმატებული ცდა. ამ უნიკალური ნახშირის სისტემატური გამოკვლევის შედეგად მეცნიერმა შექმნა ახალი, ორიგინალური მიმართულება მყარი ნამარხი საწვავების გამოყენების სფეროში. მან შეიმუშავა ნახშირების თერმული პლასტიფიკაციის მეთოდი, რომელიც დღეს სასწავლო სახელმძღვანელო ლიტერატურაშია დამკიდრებული.

აი, რას წერს თვითონ ამ გამოკვლევებზე:

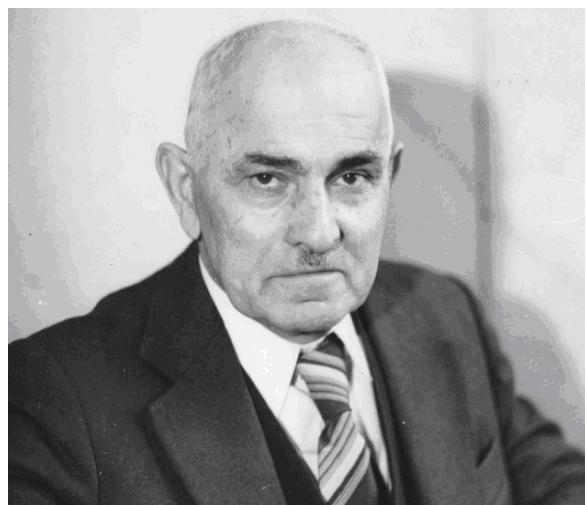
“ჩემი სამეცნიერო კვლევითი მუშაობის ერთ-ერთი ძირითადი მიზანი იყო ტყიბულის ქანახშირის ერთი სახეობის – რაბდოპისიტის ბუნების დადგენა და მისი სამრეწველო-სამურნეო გამოყენება. რესპუბლიკის მაშინდელი (1960-1970წწ.) უთავბოლო ხელმძღვანელობის გამო ჩვენი მუშაობის შედეგი დანერგილი იყო არა საქართველოში, არამედ ქალაქ მინგიჩაურის ქარხანაში (აზერბაიჯანი). ქარხანამ ამ დანერგვის შედეგად რესპუბლიკას დიდი ეკონომიკური სარგებელი მოუტანა. მე დამაჯილდოვეს ჩვენი მეცნიერებათა აკადემიის პრემიით. ეს კვლევითი სამუშაოები არ დარჩათ უფრადლებოდ საბჭოთა კავშირში. უკრაინის სათანადო დარგის მეცნიერებმა ორ წიგნში აღნიშნეს ჩვენი სამუშაოს მაღალი დონე და ორივე წიგნი რეკომენდირებულია უმაღლეს სასწავლებელში დამხმარე სახელმძღვანელოდ ქვანახშირის ტექნოლოგიის სპეციალობით. ჩვენი დასკვნები მიღებულია უდავოდ. ორივე წიგნის ავტორი უკრაინელი პროფესორები არიან (სულ 6 ავტორი)”.  
ამ მიმართულებით მისი კვლევა ნათლად ავლენს ავტორის ღრმა ერუდიციას მაღალმოლექულურ ნაერთთა ქიმიის დარგში. მონოგრაფია “გამოკვლევები რაბდოპისიტური ნახშირების ქიმიისა და ტექნოლოგიის დარგში” არის კაპიტალური ნაშრომი ნახშირების ქიმიის შესწავლის სფეროში. კვლევების მნიშვნელოვანი ნაწილი გამოქვეყნდა სტატიებისა და საავტორო მოწმობების სახით. მათ ფართო რეზონანსი პპოვეს როგორც ჩვენში, ისე საზღვარგარეთ. ამ საკითხებზე მან წარმატებით დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია მოსკოვის დ.ი. მენდელევის სახელობის ქიმიურ-ტექნოლოგიურ ინსტიტუტში.

შემდგომი კვლევა საფუძვლად დაედო ქუთაისში ლიტოპონის ქარხნის ბაზაზე პლასტმასების საწარმოთა პროექტირებასა და მშენებლობას. საცდელი წარმოების ტექნიკურ-ეკონომიკური მაჩვენებლები კი საფუძვლად დაედო ელექტროსაიზოლაციო მასალების ფართო წარმოებას რაბდოპისიტის პლასტიფიკატის ბაზაზე. ეს საიზოლაციო მასალები ხასიათდებიან მაღალი თერმულ-მექანიკური მაჩვენებლებით და სრულიად უნიკალური, აბსოლუტური ტროპიკომედეგობით. არსებითია ისც, რომ აღნიშნული პლასტმასები საკმაოდ იაფია ანალოგიური ტიპის სხვა ცნობილ მასალებთან შედარებით.

ამ პლასტმასების ნიმუშები არაერთგზის იყო დემონსტრირებული საბჭოთა კავშირის და საერთაშორისო გამოფენებზე და სპეციალისტთა დიდი ინტერესი გამოიწვია.

უაღრესად განათლებული მეცნიერის ინტერესების სფერო ქიმიის დარგში ერთი კერძო მიმართულებით არ შემოისაზღვრა. ჯერ კიდევ 1949 წლის პეტრე ცისკარიშვილმა ქიმიის ინსტიტუტში ნახშირების ქიმიის ლაბორატორიის ბაზაზე საქართველოში პირველად ჩამოიყალიბა მაღალმოლექულურ ნაერთთა ქიმიის ლაბორატორია, სადაც განვითარდა ინტენსიური კვლევა მაღალმოლექულურ ნაერთთა ქიმიის დარგში.

თავისი ნიჭი, გამოცდილება და ცოდნა პეტრე ცისკარიშვილმა ახალგაზრდა თაობის აღზრდისა და კვალიფიციური კადრების ჩამოყალიბების საქმეს მოახმარა. 1930-1940 წლებში ლექციებს კითხულობს საქართველოს ინდუსტრიულ ინსტიტუტში (დღეს საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი). აქვე აყალიბებს სამეცნიერო-კვლევით ლაბორატორიას ქიმიურ ტექნოლოგიაში. 1943-1947 წ.წ. იყო საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის სახ. ქიმიის ინსტიტუტის დირექტორის მოადგილე სამეცნიერო დარგში. მის კალამს ეკუთვნის ორი მონოგრაფია, ორასზე მეტი სტატია, საავტორო მოწმობები. წლების განმავლობაში იყო საკავშირო მეცნიერებათა აკადემიის მყარი საწვავის ქიმიის



სამეცნიერო საბჭოს უცვლელი წევრი, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაღალმოლექულურ ნაერთთა სექციის თავმჯდომარე, სხვადასხვა სამეცნიერო და საკვალიფიკაციო საბჭოების წევრი. მეცნიერებაში შეტანილი დიდი ღვაწილისთვის იყო დაჯილდობული იყო ღენინის ორდენით. მას მჭიდრო სამეცნიერო და მეგობრული ურთიერთობები ჰქონდა ისეთ დიდ მეცნიერებთან, როგორებიც იყვნენ აკადემიკოსები სტადნიკოვი, კარგინი, კაზანსკი, კორშაკი და სხვები.

ახალგაზრდობის წლებში პეტრე ცისკარიშვილი ძალიან გატაცებული იყო ალპინიზმით და პროფესიონალური გიორგი ნიკოლაძესთან, რომელთანაც ახლო მეგობრული ურთიერთობა აკაგშირებდა და დიდ ალპინისტ იაგორ კაზალიკაშვილთან ერთად არაერთხელ მონაწილეობდა ალპინიადებში და დაღაშქრული ჰქონდა კავკასიონის ყველა მნიშვნელოვანი მწვერვალი. ქართული ალპინიზმისადმი მიძღვნილ წიგნებში და პუბლიკაციებში ეს კარგად არის გაშუქებული.

პეტრე ცისკარიშვილის მეუღლე იყო ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე, პეტრე მელიქიშვილის პრემიის ლაურეატი, პროფესიონალური ელისაბედ ბერაშვილი. ბატონ პეტრეს და ქალბატონ ელისაბედს ჰყავთ 2 შვილი, 3 შვილიშვილი და 3 შვილთაშვილი.

ბატონი პეტრე ცისკარიშვილი მრავალპროფილიანი ქიმიკოსი, წლების განმავლობაში მუშაობდა ანალიზური ქიმიის დარგში, იყო საქართველოს ნახშირების ქიმიის პატრიარქი. ბოლო წლებში დიდი სამუშაოები ჩაატარა პოლიმერების ქიმიის განხრით. მისი თაოსნობით ჩამოყალიბდა სამი ლაბორატორია: ანალიზური ქიმიის, ნახშირების ქიმიისა და მაღალმოლექულურ ნაერთთა ქიმიის.

პროფესიონალური პეტრე ცისკარიშვილის ოჯახში ქიმიკოსთა ტრადიცია თანმიმდევრულად გრძელდება.

პროფესიონალური პეტრე ცისკარიშვილი გარდაიცვალა 1996 წელს და დაკრძალულია საბურთალოს საზოგადო მოღვაწეთა პანთეონში.

### **Пётр Дмитриевич ЦИСКАРИШВИЛИ**

Посвящается памяти заслуженного деятеля науки, доктора технических наук, профессора, орденоносца Петра Дмитриевича Цискаришвили (1902-1996), основоположника углехимии и полимерной науки в Грузии, воспитавшего поколения грузинских учёных-химиков и технологов.

### **Petre TSISKARISHVILI**

In memory of the Honored Scholar, Doctor of Technical Sciences, Orderholder and Professor Petre Tsiskarishvili, creator of coal chemistry and polymer science in Georgia, tutor of several generations of Georgian chemists and technologists.

**აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის იუბილე საქართველოს მეცნიერებათა  
ინსტიტუტის აკადემიაში**



2010 წლის 27 ოქტომბერს საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნულ აკადემიაში ჩატარდა აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის 95 წლისთავისადმი მიძღვნილი საიუბილეო სხდომა, რომელიც მისალოცი სიტყვით გახსნა საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის პრეზიდენტმა, აკადემიკოსმა თამაზ გამყრელიძემ.



საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსმა თეიმურაზ ანდორინიკაშვილმა მოხსენება გააკეთა აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის ცხოვრებისა და მოღვაწეობის შესახებ, აკადემიკოსმა კოხტა ჯაფარიძემ მიმოხილა აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის შრომები თეორიული ქიმიის დარგში, მან საზი გაუსვა გიორგი ციციშვილის ღვაწლს წყალბალური ბმის თეორიის განვითარებაში; აკადემიის წევრ-კორესპონდენტმა ვლადიმერ ციციშვილმა გააშუქა აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის შრომები სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითების მიღების, კვლევისა და გამოყენების დარგში.



მოგონებებითა და მიღლოცვებით გამოვიდნენ საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსები ეთერ ქემიკელიძე, გიორგი კეციტაძე, წევრ-კორესპონდენტი შოთა სამსონია და სხვ., წაკითხული იყო სხვადასხვა ქვეყნებიდან მოსული მისალოცები. სამადლობელ სიტყვაში იუბილარმა პატივი მიაგო მისი მასწავლებლების სსოფლას, მადლობა გადაუხადა საიუბილეო სხდომის ორგანიზორებსა და მონაწილეებს, ყველას უსურვა ჯანმრთელობა, ბედნიერება და შემოქმედებითი წარმატებები მათ სამეცნიერო და სხვა საქმიანობაში.



**JUBILEE OF GIORGI TSITSISHVILI AT GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES**

Jubilee session has been held at the Georgian National Academy of Sciences on 27<sup>th</sup> of October, 2010, according to the 95<sup>th</sup> anniversary of Giorgi Tsitsishvili, Member of the Georgian National Academy of Sciences. Chairman, President of the Georgian National Academy of Sciences Tamaz Gamkrelidze, opened the ceremony with congratulation speech, and Members of the Georgian National Academy of Sciences came out – Teimuraz Andronikashvili about Life and Work of Giorgi Tsitsishvili, Kokhta Japaridze about his researches in a field of theretical chemistry, especially in development of the Hydrogen Bond theory, and Vladimer Tsitsishvili on investigations in zeolite science. Reminiscences and congratulation speeches have been made by Members of the Georgian National Academy of Sciences Eter Kemertelidze, Giorgi Kvesitadze, Shota Samsonia, and others. Congratulation letters from scientists of many countries have been read. In the gratitude speech Giorgi Tsitsishvili respected memory of his teachers, thanked organizers and participants of the ceremony, and desired them health, happiness, and success in activities.



**ЮБИЛЕЙ АКАДЕМИКА Г.В.ЦИЦИШВИЛИ В НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ**

В связи с 95-тилетием академика Георгия Владимировича Цицишвили в Национальной Академии наук Грузии 27-го октября 2010 года прошло торжественное заседание, которое открыл Президент НАН Грузии, академик Т.В.Гамкрелидзе. На заседании с докладами выступили академик Т.Г.Андроникашвили, рассказал о жизни и деятельности академика Г.В.Цицишвили, академик К.Г.Джапаридзе, представивший обзор трудов академика Г.В.Цицишвили в области теоретической химии и подчеркнувший его вклад в развитие теории водородной связи, а также член-корреспондент В.Г.Цицишвили, осветивший труды Г.В.Цицишвили в области получения, исследования и применения цеолитов. С воспоминаниями и поздравлениями выступили академики НАН Грузии Э.П.Кемертелидзе и Г.И.Квеситадзе, член-корреспондент Ш.А.Самсония и другие, были зачитаны поздравления, поступившие из разных стран мира. В благодарственном слове юбиляр почтил память своих учителей, поблагодарил организаторов и участников заседания, а также зарубежных коллег, и пожелал всем здоровья, счастья, процветания и творческих успехов.

