

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
უ რ ო მ ე 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

2015

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

უ რ ო მ ე ბ ი

მიძღვნილი ბიორბი ციციშვილის
დაბადების 100 წლისთავისადმი

T R A N S A C T I O N S
of Petre Melikishvili Insitute
of Physical and Organic Chemistry
Dedicated to the 100th anniversary of Giorgi Tsitsishvili

Т Р У Д Ы
Института физической и органической химии
им. П.Г.Меликишвили
посвященные 100-летию со дня рождения
Георгия Владимировича Цицишвили

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ
2015

პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ქიმიის ინსტიტუტში შრომათა კრებულების გამოცემა მიმდინარეობდა 1935-63 წლებში, 2009 წელს კი, ინსტიტუტის დაარსებიდან 80 წლის იუბილესთან დაკავშირებით, მიღებული იყო გადაწყვეტილება ინსტიტუტის შრომათა კრებულის გამოცემის განახლების შესახებ, პირველი კრებული (2010) მიეძღვნა ინსტიტუტის საპატიო დირექტორის, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსის გიორგი ციციშვილის დაბადების 95 წლისთავს, ხოლო 2015 წლის კრებული ეძღვნება მის ხსოვნას 100 წლისთავის იუბილესთან დაკავშირებით და მოიცავს ინსტიტუტის თანამშრომლებისა და სხვა ქართველი და უცხოელი მეცნიერების სტატიებს, მიძღვნილს გიორგი ციციშვილის ხსოვნისადმი.

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

შემდგენლები მანანა ბურჯანაძე, ინსტიტუტის სწავლული მდივანი
ქეთევან ებრალიძე, დირექტორის მოადგილე
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, ა.პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 254-15-68

Transactions of the Petre Melikishvili Institute of Chemistry have been published in 1935/63, and decision to resume such edition was passed according to the jubilee of 80th anniversary of the Institute, in 2009. First renewed collection of 2010 was dedicated to 95th anniversary of Giorgi Tsitsishvili, Honorary Director of the Institute, Member of the Georgian National Academy of Sciences. Transactions of 2015 are dedicated to his memory and 100th anniversary, including articles of employees of the Institute, as well as contributions of other Georgian and foreign scientists wishing to pay tribute to the memory of Giorgi Tsitsishvili.

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

Compilers Manana Burjanadze, Scientific Secretary of the Institute
Ketevan Ebralidze, Deputy Director
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
5 A.Politikovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 254-15-68

Институт химии им. П.Г.Меликишвили в 1935-63 годах издавал сборники трудов, и в 2009 году, в связи с 80-тилетием образования Института, было принято решение возобновить их выпуск. Первый обновлённый сборник 2010 года был посвящен 95-летию почётного директора Института, академика Национальной Академии наук Грузии Г.В.Цицишвили, настоящий сборник 2015 года посвящён памяти Георгия Владимировича и 100-летию со дня его рождения, он включает статьи сотрудников института, а также других грузинских и иностранных учёных, выразивших желание почтить память Г.В.Цицишвили.

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

Составители М.Бурджанадзе, учёный секретарь Института
К.Эбралидзе, заместитель директора Института
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
0186 Тбилиси, ул. А.Политковской 5; тел. 254-15-68

შინაარსი

გიორგი ციციშვილის ცხოვრება და მოღვაწეობა	9
<i>ს.უროტაძე, ვ.ციციშვილი, ნ.დოლაბერიძე, ნ.ოსიპოვა, თ.კვერნაძე, მ.ბურჯანაძე.</i> საქართველოს ლომონტიტების დახასიათება	34
<i>ნ.დოლაბერიძე, ვ.ციციშვილი, მ.ნიჟარაძე, ნ.მირძეველი, ქ.ებრაღიძე.</i> ვერცხლისშემცველი ანტიბაქტერიული სორბენტების მიღება და მათი ზოგიერთი მახასიათებელი	41
<i>ლ.ეპრიკაშვილი, თ.კორძაძე, ნ.ფირცხალავა, მ.ზაუტაშვილი, მ.მაგანია.</i> აირ-მატარებლის აქტივაცია C ₁ -C ₅ ნორმალური აღნაგობის ერთატომიანი სპირტის ორთქლით აირ-თხევად ქრომატოგრაფიაში	52
<i>დ.იოსელიანი, ნ.ყალბეგაშვილი, გ.ბალარჯიშვილი, ლ.სამხარაძე.</i> ბუთანდიოლ-1,4-ის დეჰიდრატაცია კლინოპტილოლიტის წყალბადურ ფორმაზე*	59
<i>გ.წინწკალაძე, ვ.ციციშვილი, ბ.კეშელავა, რ.სხვიტარიძე, თ.შარაშენიძე, მ.ბურჯანაძე.</i> საშენ მასალათა დანამატებად საქართველოს ბუნებრივი ცელიტების გამოყენების შესაძლებლობები	60
<i>კ.ხაჩატურიანი, ნ.გვეგია, გ.ენუქიძე, რ.ქვათაშიძე, ე.უკლება.</i> საქართველოს ბენტონიტური თიხების წარმოების განვითარება და მათი სარესურსო ბაზა*	67
<i>ლ.ჯაფარიძე, ც.ვაბელია, ე.სალყევაძე, ს.უროტაძე, ქ.ებრაღიძე.</i> ბენტონიტური თიხების მოდიფიცირება ნავთობროლუქტებით	68
<i>ს.უროტაძე, ვ.ციციშვილი, კ.ამირხანაშვილი, ნ.ოსიპოვა, თ.კვერნაძე.</i> საქართველოს ბუნებრივი ცელიტით სადრენაჟო წყლების გაწმენდის საქმეში*	81
<i>მ.ციცავი, მ.ჩხაიძე, გ.ბალარჯიშვილი, მ.ხაიძე, მ.ბუზარიაშვილი, ქ.ებრაღიძე.</i> პექტინის ექსტრაქცია მანდარინის კანიდან	86
<i>ნ.ჯაბიშვილი, ვ.ციციშვილი, ნ.კლარჯიშვილი, დ.ძნელაძე, ს.უროტაძე.</i> ფოსფატური კომპოზიტების მიღება, კვლევა და გამოყენების პერსპექტივები	90
<i>თ.კუჭუხიძე, ნ.ჯალალონია, ე.სანაია, ვ.ვაბუნია, ქ.სარაჯიშვილი, თ.ქორქია, რ.ჭყედა.</i> მეორადი ალუმინისაგან ულტრადისპერსული α-Al ₂ O ₃ ფხვნილის მიღების მეთოდების დამუშავება	95
<i>ნ.მაისურაძე, ე.ვაგაშვილიძე, გ.პაპავა, ნ.გელაშვილი, ნ.დობტურიშვილი, ვ.შეროზია, შ.პაპავა, რ.ლიპარტელიანი.</i> კარდული ბისფენოლებისა და დიფენილდიკარბონბჟავას საფუძველზე მაღალტემპერატურული პოლიკონდენსაციით არომატული რთული პოლიეთერების სინთეზი	105
<i>ე.ვაგაშვილიძე, ნ.მაისურაძე, გ.პაპავა, ნ.დობტურიშვილი, ნ.გელაშვილი, ქ.პაპავა, რ.ციცკარიშვილი, ი.ჩიტრეკაშვილი.</i> პოლიციკლური ბისფენოლებისა და დიფენილდიკარბონბჟავას საფუძველზე, მაღალტემპერატურული პოლიკონდენსაციით, კარდული ტიპის არომატული პოლიეთერების სინთეზი	112

* რეზიუმე

<i>ნ.ხეცურიანი, ე.უშარაული, ი.მჭედლიშვილი, გ.შავეულიძე, თ.შატაკიშვილი, ვ.ციციშვილი.</i>	120
ნავთობისა და გაზის როლი მსოფლიო ენერგეტიკაში	
<i>ნ.ხეცურიანი, ე.უშარაული, ქვოდერიძეშვილი, ე.თოფურია, მ.ჩხაიძე.</i>	126
ნორიოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობების შესწავლა	
<i>ე.უშარაული, ე.თოფურია, ქვოდერიძეშვილი, ი.მჭედლიშვილი, ნ.ხეცურიანი.</i>	131
საცხენისის ნავთობის კვლევა	
<i>ე.თოფურია, ნ.ხეცურიანი, ზ.გონგლიაშვილი, ე.უშარაული, ქვოდერიძეშვილი, ი.მჭედლიშვილი, ზ.მოლოდინაშვილი, მ.ჩხაიძე, ვ.ციციშვილი.</i>	136
საწვავი ბრიკეტების მიღება ბიო და შერეული მეორადი ნედლეულისგან	
<i>გ.ხიტერი, ი.ჩიკვაძე, თ.გაბუნია, მ.წურწუშია.</i>	140
ნავთობსადენში დალეკილი ნარჩენიდან ნავთობპროდუქტებისა და საყოფაცხოვრებო პროდუქტების მიღება	
<i>ნ.ბუაჩიძე, ლ.ინწკირველი, ს.მღვიანი, ე.შუბლაძე, თ.გივაური.</i>	149
საქართველოში სტიქიური ნაგავსაყრელების გავლენის შეფასება ნიადაგის დაბინძურებაზე	
<i>გ.წინწკალაძე, თ.კორძაზია, ვ.გვაზარია, პ.წინწკალაძე, მ.ზაუტაშვილი, ნ.ბურკიაშვილი.</i>	152
ქართულ არქიტექტურაში გამოყენებულ ქვიშაქვასა და ცეოლითშემცველ ტუფებზე მოქმედი ეკოლოგიური ფაქტორები	
<i>ა.დოლიძე, ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, თ.უჩანეიშვილი, ლ.დოლიძე, ვ.ციციშვილი.</i>	159
ნავთობპროდუქტებით გრძელვადიანი დაბინძურების კვლევა GC/MS გამოყენებით*	
<i>ი.ბეშენაძე, ნ.წორჭოლანი, ვ.ციციშვილი, მ.გოგალაძე, ი.ლომთაძე, ლ.გოგუა ს.უროტაძე.</i>	161
ბიოლითონების როლი ცოცხალ ორგანიზმში	
<i>ვ.ციციშვილი, ე.ქემერტელიძე, მ.ალანია, ვ.ვარნაძე.</i>	171
შიდამოლეკულური მოძრაობა ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთში*	
<i>ო.ლომთაძე, ლ.ცხევაძე, ნ.შალვაშვილი, მ.ბურჯანაძე, ა.დოლიძე.</i>	173
სილიციუმშემცველი ჰუმინური მკვებავი პრეპარატი	
<i>ე.ციციშვილი.</i>	188
კვანტურ წერტილებში მსუბუქ ხვრელთან ასოცირებული ექსიტონის სპინური რელაქსაცია*	
<i>ნ.დოლაბერიძე, ვ.ციციშვილი, მ.სულაძე, ნ.მირბელო.</i>	194
ცეოლითები – საქართველოში შესრულებული საკანდიდატო და სადოქტორო დისერტაციების კვლევის ობიექტები*	

* რეზიუმე

CONTENTS

Life and Work of Giorgi Tsitsishvili	23
S.Urotadze, V.Tsitsishvili, N.Dolabridze, N.Osipova, T.Kvernadze, M.Burjanadze. Characterization of Georgian Lomontites *	40
N.Dolaberidze, V.Tsitsishvili, M.Nijaradze, N.Mirdzveli, K.Ebralidze. Obtaining and Some Characteristics of Silver-Containing Sorbents*	44
L.Eprikashvili, T.Kordzakhia, N.Pirtskhalava, M.Zautashvili, M.Dzagania. Activation of Gas-Carrier by the Vapor of Normal Monoatomic Alcohols C ₁ -C ₅ for Gas-Liquid Chromatography*	57
D.Ioseliani, N.Kalabegashvili, G.Balarjishvili, L.Samkharadze. Butanediol-1,4 Dehydration on Hydrogen Form of Clinoptilolite*	59
G.Tsintsikaladze, V.Tsitsishvili, B.Keshelava, R.Skhvitaridze, T.Sharashenidze, M.Burdjanadze. Possibility of Application of Natural Zeolites of Georgia as Additives to the Building Materials*	62
K.Khachaturian, N.Gegia, G.Enukidze, R.Kvatashidze, E.Ukleba. Development of Production of Bentonite Clays of Georgia and Their Resource Base*	67
L.Japaridze, Ts.Gabelia, E.Salukvadze, S.Urotadze, K.Ebralidze. Carbonization of Bentonite Clays by Oil Products*	70
V.M.Mukhin, Y.A.Spiridonov, N.L.Voropaeva, V.V.Karpachev. Carbon-Adsorption Soil and Animal Feed Detoxication	76
Y.Spiridonov, V.Muhin, N.Voropaeva, V.Gorsckov, E.Gorsckova, V.Karpachev. Detoxication Toxic Substance Remains in Soil with the Help of Nanomaterials	78
S.Urotadze, V.Tsitsishvili, K.Amirkhanashvili, N.Osipova, T.Kvernadze. Purification of Drainage Waters by Georgian Natural Zeolite*	81
M.Tsitsagi, M.Ckhaidze, G.Balarjishvili, M.Khachidze, M.Buzariashvili, K.Ebralidze. Extraction of Pectin from Tangerine Peel *	89
N.Jabishvili, V.Tsitsishvili, N.Klarjeishvili, D.Dzneladze, S.Urotadze. Preparation and Study of Phosphate Composites and Prospects of Their Application*	94
T.Kuchukhidze, N.Jalagonia, E.Sanaia, V.Gabunia, K.Sarajishvili, T.Korkia, R.Chedia. Development of Obtaining Methods of the α -Al ₂ O ₃ Ultrafine Powder from the Aluminium Scrap*	104
N.Maisuradze, E.Gavashelidze, G.Papava, N.Gelashvili, N.Dokhturishvili, V.Sherozia, Sh.Papava, R.Liparteliani. Synthesis of Aromatic Complex Polyesters by High-Temperature Polycondensation on the Basis of Carded Bisphenols and Diphenyldicarbonic Acid*	111

* Summary

<i>E.Gavashelidze, N.Maisuradze, G.Papava, N.Dokhturishvili, N.Gelashvili, K.Papava, R.Tsiskarishvili, I.Chitrekashvili.</i> Synthesis of Aromatic Cardic Polyesters by High-Temperature Polycondensation on the Basis of Polycyclic Bisphenols and Diphenyloxydicarbonic Acid*	119
<i>N.Khetsuriani, E.Usharauli, I.Mchedlishvili, G.Shavgulize, T.Shatakishvili, V.Tsitsishvili.</i> Role of Oil and Gas in Global Energetics*	125
<i>N.Khetsuriani, E.Usharauli, K.Goderdzishvili, E.Topuria, M.Chkhaidze.</i> Investigation of Crude Oils from New Wells of Norio*	130
<i>E.A.Usharauli, E.N.Topuria, Q.G.Goderdzishvili, I.J.Mchedlishvili, N.T. Khetsuriani.</i> Investigation of Oil from Satskhenisi Oil Deposit*	135
<i>E.Topuria, N.Khetsuriani, Z. Gongliashvili, E.Usharauli, K.Goderdzishvili, I.Mchedlishvili, Z.Molodinashvili, M.Chkhaidze, V.Tsitsishvili.</i> Obtaining of Combustible Briquettes from Bio and Mixed Secondary Raw Materials*	139
<i>G.Khitiri, I.Chikvaidze, T.Gabunia, M.Tsurtsunia.</i> Obtaining of Oil Products and Household Products from Pipeline Sedimentary Oil Residues*	141
<i>N.Buachidze, L Intskirveli, S.Mdivani, E.Shubladze, T.Gigauri.</i> Estimation of Uncontrolled Landfill Influence on Soil Pollution in Georgia*	151
<i>G.P.Tsintskaladze, T.N.Kordzakhia, V.G.Gvakharia, P.G.Tsintskaladze, M.G.Zautashvili, N.O.Burkiashvili.</i> Ecological Factors Affecting Sandstone and Zeolites Used in Georgian Architecture*	155
<i>A.Dolidze, I.Mikadze, N.Kavtaradze, T.Uchaneishvili, L.Dolidze, V.Tsitsishvili.</i> Research of Long-Term Pollution by Petroleum Products with GC/MS	156
<i>I.Beshkenadze, N.Zhorzholiani, V.Tsitsishvili, M.Gogaladze, I.Lomtadze, L.Gogua, S.Urotadze.</i> Role of Biometals in Live Organisms*	164
<i>V.Tsitsishvili, E.Kemertelidze, M.Alania, V.Vachnadze.</i> Intramolecular Motion in Biologically Active Compounds	165
<i>O.Lomtadze, L.Tskhvedadze, N.Shalvashvili, M.Burjanadze, A.Dolidze.</i> Silicon-Containing Humic Nutrient*	176
<i>E.Tsitsishvili.</i> Spin Relaxation Within Light-Hole Exciton in Quantum Dots	177
<i>N.Dolaberidze, V.Tsitsishvili, M.Suladze, N.Mirdzveli.</i> Zeolites – Objects of Research for Candidate and Doctoral Theses Prepared in Georgia*	194

* Summary

СОДЕРЖАНИЕ

Жизнь и деятельность Георгия Владимировича Цицишвили	28
<i>С.Л.Уротадзе, В.Г.Цицишвили, Н.М.Долаберидзе, Н.А.Осипова, Т.К.Квернадзе, М.Н.Бурджанадзе.</i> Характеристика грузинских ломонитов*	40
<i>Н.М.Долаберидзе, В.Г.Цицишвили, М.О.Нижарадзе, Н.А.Мирдзвели, К.Г.Эбралидзе.</i> Получение и некоторые характеристики серебросодержащих сорбентов*	44
<i>Л.Н.Квитковский, Е.Т.Астахова, Х.Р.Верхоляк.</i> Модификация цеолита NaX	45
<i>Е.Т.Астахова, Л.Н.Квитковский, И.А.Демчак.</i> Влияние природы ионообменного катиона на размер проходного окна в цеолите типа NaA	48
<i>Л.Г.Эприкашвили, Т.Н.Кордзахия, Н.В.Пирихалава, М.Г.Зауташвили, М.А.Дзагания.</i> Активация газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии парами одноатомных спиртов C ₁ -C ₅ нормального строения*	57
<i>Д.К.Иоселиани, Н.Г.Калабегашвили, Г.И.Баларджишвили, Л.С.Самхарадзе.</i> Дегидратация бутандиола-1,4 на водородной форме клиноптилолита	58
<i>Г.Цинцкаладзе, В.Цицишвили, Б.Кешелава, Р.Е.Схвитаридзе, Т.Шарашиенидзе, М.Бурджанадзе.</i> Возможности применения природных цеолитов Грузии как добавки для строительных материалов*	62
<i>К.К.Хачатурян, Н.А.Гегия, Г.Ш.Энукидзе, Р.Ю.Кваташидзе, Е.Н.Уклеба.</i> Развитие производства бентонитовых глин Грузии и их ресурсная база	63
<i>Л.К.Джапаридзе, Ц.С.Габелиа, Е.Ш.Салуквадзе, С.Л.Уротадзе, К.Эбралидзе.</i> Карбонизирование бентонитовых глин нефтепродуктами*	70
<i>В.М.Мухин.</i> Применение углесорбционных технологий в решении экологических проблем	71
<i>Д.Г.Чухчин, Л.В.Майер, С.В.Манахова, Н.И.Богданович, А.В.Малков, Н.Л.Воропаева, В.М.Мухин, В.В.Карпачев.</i> Ультрамикростроение активированного угля	75
<i>С.Л.Уротадзе, В.Г.Цицишвили, К.Д.Амирханашвили, Н.А.Осипова, Т.К.Квернадзе.</i> Грузинский природный цеолит в очистке дренажных вод	80
<i>В.М.Дутчак, Л.Н.Квитковский, Е.Т.Астахова, Ю.Я.Демчук.</i> Реализация адсорбционного процесса разделения органических соединений суспендированным в жидкости кристаллическим цеолитом	82
<i>М.Цицаги, М.Чхаидзе, Г.Баларджишвили, М.Хачидзе, М.Бузариашвили, К.Эбралидзе.</i> Экстракция пектина из кожуры мадарина*	89
<i>Н.Джабишвили, В.Цицишвили, Н.Кларджишвили, Д.Дзnelадзе, С.Уротадзе.</i> Получение и исследование фосфатных композиционных материалов и перспективы их применения*	94
<i>Т.Кучухидзе, Н.Джалагония, Е.Саная, В.Габуня, К.Сараджишвили, Т.Коркия, Р.Чедия.</i> Разработка методов получения ультрадисперсных порошков α-Al ₂ O ₃ из вторичного алюминия*	104
<i>Н.Майсурадзе, Э.Гавашелидзе, Г.Папана, Н.Гелашвили, Н.Дохтуришвили, Ш.Папана, В.Шерозия, Р.Липартелиани.</i> Синтез ароматических сложных полиэфиров высокотемпературной поликонденсацией на основе кардовых бисфенолов и дифенилдикарбоновой кислоты*	111

* Резюме

<i>Э.Гавашиелидзе, Н.Майсурадзе, Г.Папава, Н.Дохтуришвили, Н.Гелашвили, К.Папава, Р.Цискаришвили, И.Читрекашвили.</i>	119
Синтез ароматических полиэфиров кардового типа высокотемпературной поликонденсацией на основе полициклических бисфенолов и дифенилдикарбоновой кислоты*	
<i>Н.Т.Хецуриани, Е.Ушараули, И.Мчедлишвили, Г.Г.Шавгулидзе, Т.Шатакишвили, В.Г.Цицишвили.</i>	125
Роль нефти и газа во всемирной энергетике*	
<i>Н.Хецуриани, Э.Ушараули, К.Годердзишвили, Э.Топурия, М.Чхаидзе.</i>	130
Изучение нефтей из новых скважин месторождения Норико*	
<i>Э.А.Ушараули, Э.Н.Топурия, К.Г.Годердзишвили, И.Дж.Мчедлишвили, Н.Т.Хецуриани.</i>	135
Исследование нефти месторождения Сахцениси*	
<i>Э.Топурия, Н.Хецуриани, З.Гонглиашвили, Э.Ушараули, К.Годердзишвили, И.Мчедлишвили, З.Молодинашвили, М.Чхаидзе, В.Цицишвили.</i>	139
Получение горючих брикетов из био- и смешанного вторичного сырья*	
<i>Г.Хитири, И.Чикваидзе, Т.Габуня, М.Цурицумия.</i>	141
Получение нефтепродуктов и продуктов бытового назначения из осадочного остатка нефтепровода*	
<i>Л.А.Катренко, Л.Н.Квитковский.</i>	142
Адсорционно-ситовое разделение высокомолекулярных соединений нефти и продуктов ее переработки	
<i>О.П.Ивашков, Л.Н.Квитковский, Х.Р.Верхоляк.</i>	145
Выделение n-парафиновых углеводородов по реверсной схеме на цеолите СаА	
<i>Н.С.Буачидзе, Л.Н.Инцкирвели, С.Г.Мдивани, Е.Ш.Шубладзе, Т.Г.Гигаури.</i>	151
Оценка влияния неконтролируемых свалок на загрязнение почв в Грузии*	
<i>Г.П.Цинцкаладзе, Т.Н.Кордзахия, В.Г.Гвахария, П.Г.Цинцкаладзе, М.Г.Зауташвили, Н.О.Буркиашвили.</i>	155
Воздействие экологических факторов на используемые в грузинской архитектуре цеолитсодержащие туфы и песчаники*	
<i>А.В.Долидзе, И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Т.Г.Учанеишвили, Л.А.Долидзе, В.Г.Цицишвили.</i>	160
Исследование долгосрочного загрязнения нефтепродуктами с помощью хромато-масс-спектрометрии*	
<i>И.Бешкенадзе, Н.Жоржолиани, В.Цицишвили, М.Гогаладзе, И.Ломтадзе, Л.Гогуа, С.Уротадзе.</i>	164
Роль биометаллов в живых организмах*	
<i>В.Цицишвили, Э.Кемертелидзе, М.Алания, В.Вачнадзе.</i>	172
Внутримолекулярное движение в биологически активных соединениях*	
<i>О.Г.Ломтадзе, Л.П.Цхедадзе*, Н.И.Шалвашвили, М.Н.Бурджанадзе, А.В.Долидзе.</i>	176
Кремнийсодержащий гуминовый питательный препарат*	
<i>Е.Г.Цицишвили.</i>	187
Спиновая релаксация в квантовых точках с основным состоянием экситона, ассоциированного с легкой дыркой *	
<i>Н.Долаберидзе, В.Цицишвили, М.Суладзе, Н.Мирдзвели.</i>	199
Цеолиты – объекты исследования проведенных в Грузии кандидатских и докторских диссертаций	

* Резюме



გიორგი ციციშვილის ცხოვრება და მოღვაწეობა

2015 წლის 24 ოქტომბერს, ღვაწლმოსილ ქართველ მეცნიერს, ცნობილ ქიმიკოსს, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსს, საქართველოს მეცნიერების დამსახურებულ მოღვაწეს **გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილს** შეუსრულდებოდა 100 წელი.

გიორგი ციციშვილი დაიბადა 1915 წლის 24 ოქტომბერს თბილისში, ცნობილი ექიმის თავად ლადო და მუსიკოსის ქსენია ციციშვილების ოჯახში. საქართველოს ისტორიაში კარგად ცნობილია გიორგი ციციშვილის წინაპრები – ზაზა ფანასკერტელ-ციციშვილი, XV საუკუნის მეცნიერი, სამკურნალო წიგნი “კარაბადინის” ავტორი, და პოლიტიკური მოღვაწე, რომელიც იბრძოდა საქართველოს

ერთიანობისათვის; მისი შვილიშვილი ზაზა, მეფე ლუარსაბ II-ს სადროშოს მეთაური, რომელიც 1609 წელს გმირულად დაიღუპა ქართლში შემოჭრილ ყირიმელებთან ბრძოლაში; ზაზას შვილიშვილი ნოდარი, რომელიც აჯანყდა მეფე როსტომის წინააღმდეგ, მარცხი განიცადა, თუმცა ისტორიაში დარჩა სათავედასავლო 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 – სამკურნალო და პროფილაქტიკური დაწესებულებების ჩამოყალიბებასა და სპეციალისტების მომზადებაზე;

ლადო ციციშვილი იყო იმ ექიმთა კოჰორტაში, ვისაც 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.



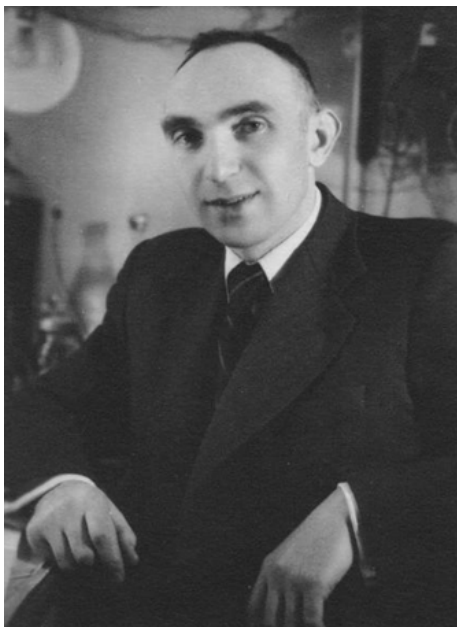
1937 წელს გიორგი ციციშვილმა წარმატებით დაამთავრა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტი, ჩაირიცხა ასპირანტურაში და 1938 წლის დასაწყისში მივლინებული იყო ქ. მოსკოვში, ლ.კარპოვის სახ. სამეცნიერო-კვლევითი ფიზიკურ-ქიმიურ ინსტიტუტში, სადაც ცნობილი მეცნიერის, პროფესორ ალექსანდრე ჟუხოვიცკის ხელმძღვანელობით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



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

ომის დამთავრების შემდეგ გიორგი ციციშვილმა გააგრძელა კვლევები თეორიული და ექსპერიმენტული ქიმიის დარგში და 1947 წელს დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია. ენციკლოპედიაში “მსოფლიოს გამოჩენილი ქიმიკოსები” (მოსკოვი, 1991) აღნიშნულია

გიორგი ციციშვილის ამ პერიოდის ფუნდამენტური შრომების ჩამონათვალი ნივთიერების აღნაგობის შესწავლის დარგში – მოლეკულათაშორისი წყალბადური ბმის წარმოქმნის დროს წყალბადშემცველი ჯგუფის პოტენციური მრუდის ცვლილება და ვალენტური რხევების სინშირის შემცირება (1939-42), ჰალოგენწყალბადების ასოციაციის თეორიული დასაბუთება და მათი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრების გაანგარიშება (1942-50), მოლეკულებს შორის განზიდვაზე პოლარობის გავლენის შესახებ ამოცანის ჩამოყალიბება და მისი გადაწყვეტის კვანტურ-ქიმიური მეთოდის შემუშავება (1944-47).



ამავე 1947 წელს, დისერტაციის დაცვამდე გიორგი ციციშვილი დაინიშნა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ჯერ კიდევ 1929 წელს დაარსებული ქიმიის ინსტიტუტის დირექტორად და არჩეულ იქნა ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიის გამგედ. ეს იყო დიდი სამამულო ომის შემდგომი წლები, გადატვირთული პოლიტიკური, სოციალური და ეკონომიკური სიძნელეებით, ასევე რთული იყო მდგომარეობა ინსტიტუტის კოლექტივშიც. გიორგი ციციშვილის მაღალმა პიროვნულმა ავტორიტეტმა ხელი შეუწყო კოლექტივში ჯანსაღი ატმოსფეროს შექმნას და სამუშაოთა პოზიტიურ განვითარებას. გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით ჩატარდა შრომატევადი სამუშაო ინსტიტუტის სტრუქტურის და ძირითადი სამეცნიერო მიმართულებების დასახვეწად, კვლევითი ბაზის შესაქმნელად. 1950 წელს მისი ძალისხმევით, ქიმიის მეცნიერების განვითარების შესაძლებლობების შემდგომი მხარდაჭერისათვის, მთავრობის დადგენილებით ინსტიტუტს აღუდგა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის პირველი რექტორის პეტრე მელიქიშვილის სახელი და შემდგომში ამ

ინსტიტუტის საფუძველზე ხელი შეეწყო რამოდენიმე ახალი ინსტიტუტის შექმნას, მათ შორისაა არაორგანული და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი (1956 წ.).

გიორგი ციციშვილის თაოსნობით ინსტიტუტი 1980 წელს ძველი შენობიდან ახალ შენობაში გადმოვიდა. დაუვიწყარია ის დიდი ძალისხმევა, რაც დაიხარჯა მშენებლობის დაწყებასა და დამთავრებაზე. უნდა აღნიშნოს, რომ ინსტიტუტის ინტერესების დასაცავად იგი არ ერიდებოდა

ზემდგომ ხელმძღვანელობასაც, გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით, პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორბანული ქიმიის ინსტიტუტი ყოველთვის იყო მოწინავე სამეცნიერო ორგანიზაციების რიგებში, ეკავა აქტიური პოზიცია ქვეყანაში წამოჭრილი პრობლემების მიმართ.



თეორიულ მეცნიერულ მოღვაწეობასთან ერთად გიორგი ციციშვილს აუცილებლად მიაჩნდა მიღებული შედეგების გამოყენება ქვეყნის სასიკეთოდ. მის სახელს უკავშირდება მთელი რიგი წარმატებები საქართველოს მინერალური ნედლეულის კვლევა-დახასიათებაში, ქიმიურ-ტექნოლოგიური გამომუშავების გზების დახვეწასა და განხორციელებაში. გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით აღიზარდა მაღალკვალიფიციური კადრები და შეიქმნა ექსპერიმენტული ბაზა თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური კვლევების ჩასატარებლად.



გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით ინსტიტუტის ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიის ძირითადი სამეცნიერო მიმართულება გახდა სორბციული პროცესების კვლევა. ცნობილი მეცნიერი, აკადემიკოსი მიხეილ დუბინინი 1976 წელს წერდა – “გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილმა შექმნა საქართველოს აღსორბციული სკოლა”.

სორბციული პროცესების კვლევების დარგში გიორგი ციციშვილმა დაიწყო მუშაობა 1950-იან წლებში, აკადემიკოს ალექსანდრე თვალჭრელიძის მიერ აღმოჩენილი მონტმორილონიტური თიხების კვლევის მიმართულებით. ცნობარში “მსოფლიოს გამოჩენილი ქიმიკოსები” აღნიშნულია, რომ ამ თიხების კვლევის საფუძველზე მან “შილო მონაცემები მუყავური აქტივაციის პროცესის, ფორიანობის ბუნების, სორბციული ჰისტერეზისის, ორთქლთა სორბციის კინეტიკისა და ულტრაფორიანობის შესახებ”. ეს კვლევები გაშუქებულია გიორგი ციციშვილის

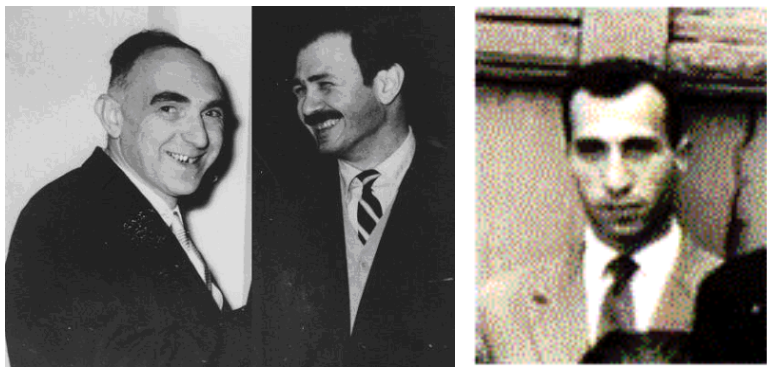
მონოგრაფიაში “სორბციული პროცესები” (თბილისი, 1959), სადაც გადმოცემულია ძირითადი თეორიული წარმოდგენები ორთქლისა და გახსნილი ნივთიერების სორბციის შესახებ, კვლევის

ექსპერიმენტულ მეთოდებსა და ცდების უმნიშვნელოვანეს მონაცემებთან შერწყმით; უნდა აღინიშნოს, რომ ეს მონოგრაფია დღესაც სამაგიდო წიგნია სპეციალისტებისათვის.

სავსებით ბუნებრივია, რომ გიორგი ციციშვილის კვლევების შემდეგი ობიექტი გახდა ცეოლითები – ალუმინსილიკატები მიკროფოროვანი 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 წ.წ. გიორგი ციციშვილმა “შეიმუშავა მოლეკულური საცრების ახალი კათიონმიმოცვლითი ფორმების მიღების მეთოდი, მოამზადა და შეისწავლა სხვადასხვა მეტალების შემცველი ცეოლითები, დაადგინა ცეოლითების თვისებებზე მათი ტიპის, კათიონების ბუნებისა და ჩანაცვლების ხარისხის გავლენა”.

ცნობარში ამ საბუთების დაწყება დათარიღებულია 1962 წლით, თუმცა საკავშირო აკადემიის პირველ თათბირზე, რომელიც გაიმართა 1961 წელს ქალაქ ლენინგრადში და ეძღვნებოდა ცეოლითების კვლევას, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის დელეგაცია გამოვიდა ოთხი მოხსენებით – 1). მანგანუმის, კობალტის, ნიკელისა და ვერცხლის მიმოცვლითი ფორმების ცეოლითების სინთეზი და მათი სორბციული თვისებები, მომხსენებელი – 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”, ხოლო გივი ბაგრატიშვილის მიერ – მოხსენება “ცეოლითებზე ადსორბირებული წყლის და მძიმე წყლის ინფრაწითელი სპექტრები”.



1965 წელს გიორგი ციციშვილის, თეიმურაზ ანდრონიკაშვილის და გივი ბაგრატიშვილის ნაშრომთა ციკლი, რომელიც მიეძღვნა სინთეზური ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლას, აღინიშნა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის სახელობის პრემიით. 1972 წელს თეიმურაზ ანდრონიკაშვილმა ბატონი გიორგის ხელმძღვანელობით დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია “ტუტე და ტუტემიწათა მეტალების კათიონების შემცველი X ტიპის თვისებების გამოკვლევა აირადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით”, შემდეგ დაარსდა ქრომატოგრაფიის ლაბორატორია, რომელმაც დიდი წვლილი შეიტანა “ცეოლითურ მეცნიერებაში”.

გიორგი ციციშვილის მრავალრიცხოვანი პუბლიკაციებიდან აღსანიშნავია 1972 წლის მიმოხილვითი სტატია ფიზიკური ქიმიის ჟურნალში “ფოროვანი ალუმინსილიკატების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები”, სადაც განხილულია იმ დროისთვის ჩატარებული კვლევების შედეგები და ცეოლითების პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობები.

სამი წლის შემდეგ, ამავე ჟურნალში გამოქვეყნებული იყო აკადემიკოს დუბინინის ზემოთ ხსენებული წერილი გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილის მიერ შექმნილი ქართული ადსორბციული სკოლის შესახებ, და საჭიროა ორიოდე სიტყვა ითქვას ამ სკოლის წარმომადგენლებზე, პირველ რიგში – პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიის თანამშრომლებზე.



ცეოლიტების თვისებების კვლევა პირველ რიგში ითვალისწინებდა მათზე მიმდინარე სორბციული პროცესების შესწავლას. ინსტიტუტის ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიაში შექმნილი იყო უნიკალური ადსორბციული დანადგარი, მაკენის სასწორი. ამ მიმართულებით მუშაობდნენ ქეთევან ავალიანი, დონარა ბარნაბიშვილი, ქეთევან ბეჟაშვილი, ლამარა შუაქრიშვილი, ციალა ოქროპირიძე, ნანული გოგობე, მერი ადოლაშვილი, ზაირა ქორიძე, აგრეთვე ელზა კობალაძე, ეთერ ჩხაიძე და ნიკიტა მუჩაიძე, რომლებმაც დაამთავრეს

ასპირანტურა საბჭოთა კავშირის მეცნიერებათა აკადემიის ფიზიკური ქიმიის ინსტიტუტში აკადემიკოს მიხეილ დუბინინისა და პროფესორ ვლადიმერ სერპინსკის ხელმძღვანელობით.

ცეოლიტების ადსორბციულ თვისებებს ასევე იკვლევდნენ თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე – გიორგი ციციშვილის მოწაფე შოთა სიღამონიძე და მისი თანამშრომლები, კერძოდ – ქალბატონი ელენე გრიგოლია სწავლობდა წყლის ადსორბციის კინეტიკას.

ცეოლიტების სინთეზის დარგში დიდი წარმატებით მუშაობდა ქალბატონი ადა კრუპენიკოვა, მისი საკანდიდატო დისერტაციის თემა იყო “ცეოლიტების მიღება ბუნებრივი ალუმინსილიკატებიდან” (1968), სადოქტორო დისერტაციის – “ცეოლიტების სინთეზი და მოდიფიცირება მიზნობრივი დანიშნულების ადსორბენტების, კატალიზატორების და შემავსებლების შესაქმნელად” (1984). ქალბატონ ადასთან ერთად მუშაობდნენ ცისანა გეჯაძე და სერგო ჩხეიძე, ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატები: მარიცა მამულაშვილი, მან შეისწავლა მამინერალიზირებული კომპონენტის გავლენა ალუმინსილიკატური სისტემების ცეოლითიზაციაზე (1980), არჩილ მაღლაფერიძე, რომელმაც შეიმუშავა მაღალსილიციუმის ცეოლიტების მიღების ხერხები, ნანული დოლაბერიძის მიერ შემუშავებული იქნა სელექტიური იონმიომცვლელის, ფილიპსიტის სინთეზის მეთოდი (1985), მაია ალელიშვილის მიერ – კლინოპტილოლიტების ეტალონური ნიმუშების მიღება და ცეოლითური ფაზების დიაგნოსტიკა (1988), ივანე წიკლაური მიერ – ცეოლითური იონმიომცვლელი სორბენტების მიღება და შესწავლა სამრეწველო ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად (1994).



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

მანანა ბურჯანაძემ შეისწავლა კათიონური მოდიფიცირების გავლენა ცეოლიტების თვისებებზე (1981). ეს სამუშაოები მიმდინარეობდა მოსკოვის უნივერსიტეტთან ერთად, ბატონი გიორგის და პროფესორ ზოია გრიაზნოვას ხელმძღვანელობით. ეს თანამშრომლობა დაიწყო 1970-იანი წლების დასაწყისში, ცეოლიტების კატალიზური თვისებების შესწავლასთან დაკავშირებით. ამ მიმართულებით მუშაობდნენ ზეინაბ წინწკალაძე – მას შესწავლილი აქვს წყალბადური და დეკათიონირებული ცეოლიტების კატალიზური თვისებები (1973) და ციური რამიშვილი – A, X და Y ტიპის Co, Sc და Zr ფორმების კატალიზური თვისებები (1974). მოსკოვის უნივერსიტეტში ასევე მუშაობდა ლალი ახალბედაშვილი თსუ-დან.



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

ზემოთ ხსენებულ ცნობარში აღნიშნულია, რომ ბატონმა გიორგიმ “დაადგინა (1976-80) სინთეზური მაღალსილიციუმის ცეოლითების აღსორბციული, ქრომატოგრაფიული და სპექტრული თვისებების თავისებურებანი”.

როგორც ავლინებთ, მაღალსილიციუმის ცეოლითების მიღების ხერხები შემუშავებული იყო არჩილ მაღლაფერიძის მიერ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში ბატონი გიორგის და პროფესორ შოთა სიდამონიძის ხელმძღვანელობით, დიმიტრი შავლაძემ შეისწავლა მაღალსილიციუმის ცეოლითების აღსორბციული თვისებები (1978), ლერი დევდარიანმა – აღსორბციის სითბობები მიკროკალორიმეტრული მეთოდის გამოყენებით (1980), გურამ ფორჩხიძემ – ჟანგბადის ჰეტეროგენური და იზოტოპური მიმოცვლა (1987), ირაკლი იაშვილმა ჩაატარა ამ ცეოლითების გამოკვლევა იწ-სპექტროსკოპიის მეთოდით (1982), მზია გვილაგამ – იმავე მეთოდით, ოღონდ სხვადასხვა ბუნების მოლეკულური ზონდების გამოყენებით (1983).



პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის ფიზიკური ქიმიის ლაბორატორიაში ცეოლითებისა და ცეოლითისმაგვარი მასალების სტრუქტურას, მათ მედეგობას და მათში მიმდინარე სტრუქტურულ გარდაქმნებს ინფრა-წითელი სპექტროსკოპიის გამოყენებით სწავლობდნენ გივი ბაგრატიშვილი, მაგული ქანთარია, გურამ მაისურაძე, გიორგი წინწკალაძე და მერაბ ჩარკვიანი, თერმული ანალიზის მეთოდით იკვლევდნენ ელენე კვანტალიანი და დალი ჭიპაშვილი, ხოლო რენტგენული დიფრაქტომეტრიის მეთოდით – ცისანა გეჯაძე, სერგო ჩხეიძე, ზაქარია (შუქრი) მიქელაშვილი და გელა სტურუა.



ცეოლითების კვლევისათვის ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის (^1H ბმრ) მეთოდი გამოყენებული იყო ვახტანგ გვახარიას მიერ, ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი (პპრ) – ლამარა ჯაშიაშვილის მიერ, ხოლო ვლადიმერ ციციშვილი იმპულსური ბმრ მეთოდით შეისწავლა ფოჟახიტის და სხვა ტიპის ცეოლითებზე აღსორბირებული წყლის მოლეკულების დიფუზია და ბირთვული მაგნიტური რელაქსაცია.

მაგნიტურ მეთოდებს იყენებდა მიხეილ ურუშაძე, მან აგრეთვე მიიღო მონაწილეობა აღსორბციული იზოტერმების თეორიულ გათვლებში. დავით ხუროშვილმა და მაია

ელიშერაშვილმა ჩაატარეს ცეოლითების აქტიური ცენტრების კვანტურ-ქიმიური გამოკვლევები.

ამგვარად, გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით გამოკვლეულია სორბციული პროცესების სტატიკა, კინეტიკა და ენერგეტიკა. მონტმორილონიტური თიხების კვლევის შედეგად მიღებულია ახალი მონაცემები მათი აღნაგობის, მჟავური აქტივაციის პროცესის, სორბციული ჰისტერეზისის 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 აღსორბციული სივრცის განსხვავება.

რაც შეეხება ცეოლითებს, გიორგი ციციშვილის ხელმძღვანელობით ჩატარებული სამუშაოს დიდი ციკლი ცეოლითური მოლეკულური საცრების – აღსორბენტების, იონმიომცვლელებისა და კატალიზატორების მისაღებად. შემუშავებულია ცეოლითების ჰიდროთერმული სინთეზის მეთოდები როგორც განსაკუთრებით სუფთა რეაქტივების, ასევე ბუნებრივი ალუმინსილიკატების, ძირითადად საქართველოს პერლიტისა და კლინოპტილოლიტშემცველი ტუფების გამოყენებით. კერძოდ, მოწოდებულია პერლიტის კომპლექსური გამოყენების მეთოდიკა A და X ტიპის ცეოლითების მისაღებად. დიდი ყურადღება ეთმობოდა სხვადასხვა კათიონური ფორმის მიღებას და იონმიომცვლითი პროცესების კვლევას, მოზადებულია ლითიუმის, კალიუმის, ცეზიუმის, ბარიუმის, ტყვიის, ნიკელის, კობალტის, კადმიუმის, სპილენძის, 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, ალუმინსილიკატური კარკასის მონაწილეობით. ცეოლითების ზედაპირის ენერგეტიკული რელიეფის მიკროკალორიმეტრული შესწავლის საფუძველზე მოწოდებულია ნახშირწყალბადების, ნახშირბადის დიოქსიდის, ამიაკისა და სხვა მოლეკულების აღსორბციის მექანიზმი განსხვავებული სტრუქტურის ცეოლითებზე. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის გამოყენებით დადგინდა იქნა L, ომეგა, ერიონიტის და ოფრეტიტის ტიპის ცეოლითების აღსორბციული ცენტრების ბუნება და მათი ფორმირების მექანიზმი. ცეოლითური კატალიზატორების შექმნასთან დაკავშირებით შესწავლილია დეკათიონირებული ფორმები და მიღებულია ულტრასტაბილური ცეოლითები. ბოლო წლებში გიორგი ციციშვილი უფრო დიდ ყურადღებას აქცევდა ცეოლითური მეცნიერების თეორიულ საკითხებს. მის ბოლო სტატიებში განხილულია ცეოლითური სტრუქტურების ფორიანობისა და მათ ტოპოლოგიურ პარამეტრებს შორის კავშირი.

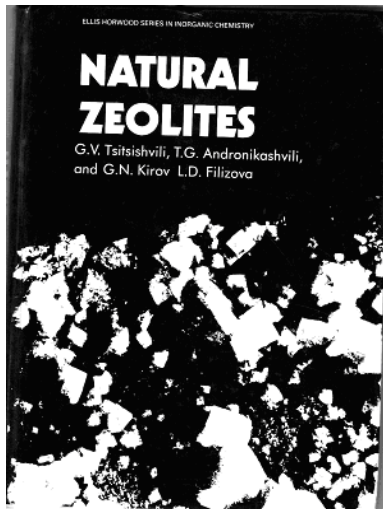
ციეოლითების პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით უნდა აღინიშნოს ჟანგბადის საამქროებში ჰაერის გასუფთავება, აზოტ-წყალბადის კონტროლირებადი სისტემების გასუფთავება, ამ სამუშაოებში აქტიურ მონაწილეობას ღებულობდა სპარტაკ უროტაძე.

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

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 გვახარაიასთან და ნილოლოზ სხირტლაძესთან. რაც ეხება სოფლის მეურნეობაში ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენებას, ბატონი გიორგის ხელმძღვანელობით ჩატარდა მრავალი კონფერენცია,



თათბირ-სემინარი, გამოცემულია რამოდენიმე კრებული, შედგენილია პრაქტიკული რეკომენდაციები. მოკლე მიმოხილვით წერილში შეუძლებელია ასეთი თვალუწვდენელი თემის გაშუქება და ამ საბუღაოებში მონაწილეთა სახელების ხსენება, რაზეც ავტორები ნიადაგმცოდნეობის, მემცენარეობის, მეცხოველეობის და სხვა დარგების სპეციალისტების წინაშე დიდ ბოდიშს იხდიან.



როგორც ითქვა, 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 მუშაოების მეოხებით, თბილისი ცეოლითების კვლევის და გამოყენების აღიარებული სამეცნიერო ცენტრია. 1985 წელს გამოვიდა (გამომცემლობა “ქიმია”, მოსკოვი) გ.ციციშვილის, თ.ანდრონიკაშვილის, 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 ტავერესი წერდა, რომ ეს წიგნი “...იმსახურებს უმაღლეს რეკომენდაციას, რადგანაც იგი გამოსაყენებელია მრავალი დარგის სპეციალისტებისათვის”.

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.



1950 წლის 28 დეკემბერს გიორგი ციციშვილი აირჩიეს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტად სპეციალობით “ფიზიკური ქიმია”, რაც იყო სავესებით დამსახურებული – 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 დაიმსახურა და ხელი შეუწყო ჩვენ ქვეყანაში ქიმიის განვითარებას, მას დიდი მნიშვნელობა ჰქონდა ქართველი ქიმიკოსებისათვის მაშინდელი აქტუალური საკითხების შესახებ ინფორმაციის მიღებისა და სამეცნიერო შემოქმედებითი კავშირების დამყარების და განმტკიცების თვალსაზრისით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მათემატიკური და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა განყოფილებას, სადაც აირჩიეს გიორგი ციციშვილი, ხელმძღვანელობდა ცნობილი მათემატიკოსი, აკადემიკოსი ილია ვეკუა, შემდეგ – გამოჩენილი ქართველი გეოლოგი, 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, წვერ-კორესპონდენტები – ფიზიკოსები ელფთერ 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, წვერ-კორესპონდენტები – სამშენებლო მექანიკის დარგში შალვა მიქელაძე და ბიოქიმიკოსი პეტრე ქოშეთიანი.

გიორგი ციციშვილი აქტიურად შეუდგა სამეცნიერო-ორგანიზაციულ მუშაობას – მისი ინიციატივით და ძალისხმევით 1953 წლიდან ტარდებოდა საქართველოს, აზერბაიჯანისა და სომხეთის მეცნიერებათა აკადემიების ქიმიის ინსტიტუტების გაერთიანებული სამეცნიერო სესიები. 1958-59 წლებში იგი რამოდენიმე 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 ქიმიის განყოფილების თავმჯდომარე, ქიმიის ინსტიტუტის დირექტორი აკადემიკოსი რუდოლფ ბრდიჩკა.



1959 წელს გიორგი ციციშვილი აირჩიეს მათემატიკისა და ბუნებისმეტყველების მეცნიერებათა განყოფილების თავმჯდომარის 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-მდივნად. 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 აკადემიის დაქვემდებარებული ინსტიტუტის – პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის, რაფიელ აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის, ფერდინანდ თავაძის სახელობის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტისა და იოველ ქუთათელაძის სახელობის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტის სამეცნიერო მუშაობის ხელმძღვანელობას, ისე ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების დარგში საქართველოში მიმდინარე კვლევების კოორდინირებას. ეს სამუშაოები ეხებოდა საქართველოს სასარგებლო წიაღისეულის –

ნავთობისა და გაზის, მანგანუმისა და ცეოლითების, 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 ძალზე მნიშვნელოვანი ჩვენი ქვეყნის 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 უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტთან, ლენინგრადის ტექნოლოგიურ ინსტიტუტთან, საბჭოთა კავშირის მეცნიერებათა აკადემიის ფიზიკური ქიმიის ინსტიტუტთან, ორგანული ქიმიის ინსტიტუტთან, ელემენტორგანული ნაერთების ინსტიტუტთან (მოსკოვი), ციმბირის

განყოფილების კატალიზის ინსტიტუტთან და სხვა ინსტიტუტებთან, 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, ბალტიისპირეთსა 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 საკმაოდ შეზღუდული, თუმცა ბატონი გიორგი ყოველთვის იყენებდა ყველა საშუალებას და პირად ურთიერთობას მსოფლიოს წამყვან ქიმიკოსებთან, რათა ქართველი მკვლევარებისათვის 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 იყო საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის, შემდეგ – აკადემიური საბჭოს მრჩეველი და პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის საპატიო დირექტორი.

ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების წევრები იყვნენ გამოჩენილი ქართველი მეცნიერები, სხვადასხვა დარგების წარჩინებული წარმომადგენლები: ელექტროქიმიის – რაფიელ აგლაძე, ლევან ჯაფარიძე და ჯონდო ჯაფარიძე, ნავთობქიმიის – ქრისტოფორე არეშიძე, ბიოქიმიის – ვლადიმერ ასათიანი, 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, ლოტარ ხანანაშვილი და კოსტა ჯაფარიძე, არაორგანული ქიმიის – არსენ შველაშვილი, ფიზიკური ქიმიის – დიმიტრი ერისთავი, გვი ჩივაძე და თეიმურაზ ანდრონიკაშვილი,

ქიმიური ფიზიკის – რევაზ დოლონაძე. ცნობილი ბიოქიმიკოსი სერგი ღურშიშიძე 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 ქეპერტელიძე, ირაკლი ჟორდანიას და გივი ცინცაძე.

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

გიორგი ციციშვილმა დიდი წვლილი შეიტანა აღსორციული 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, ზოია გრიაზნოვა, ვალტერ შირმერი, ჰარი პფაიფერი, მარტინ ბიულოვი, გიორგი კიროვი და მრავალი სხვა. 1969 წელს ქ. ბრისტოლში (დიდი ბრიტანეთი) გამართულმა კონფერენციამ, რომელიც მიემდგვნა მყარი სხეულების ზედაპირის კვლევას, სტიმული მისცა გიორგი ციციშვილისა და აღსორციის 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 მამპტონი, რიჩარდ შეპარდი, ჰიდუო მინატო, ჰელმუტ კარგე, ლოვატ რისი და მრავალი სხვ.



1969 წელს ქ. ბრისტოლში (დიდი ბრიტანეთი) გამართულმა კონფერენციამ, რომელიც მიემდგვნა მყარი სხეულების ზედაპირის კვლევას, სტიმული მისცა გიორგი ციციშვილისა და აღსორციის 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 მამპტონი, რიჩარდ შეპარდი, ჰიდუო 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 აღსორბენტების 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 ევროპის ცეოლითების ასოციაციათა გაერთიანების (FEZA) წევრი; გიორგი ციციშვილი იყო რედაქტორი ოთხენოვანი (ქართული, რუსული, ინგლისური, გერმანული) ქიმიური ლექსიკონისა, რომელიც დაიბეჭდა 2004 წელს.

გიორგი ციციშვილი აქტიურ მონაწილეობას ღებულობდა სამეცნიერო ფორუმების ორგანიზებასა და მუშაობაში, მათ შორის აღსანიშნავია 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; ციურიხი, 1973, და სხვ.), აღსორბციის 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 კურსები ქიმიურ თერმოდინამიკაში, მოლეკულათა აღნაგობაში, ფიზიკურ ქიმიაში, სააირწინალო საქმესა და კვანტურ ქიმიაში; 1996 წელს თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობაში გამოვიდა გიორგი ციციშვილის მონოგრაფია “კვანტური ქიმია” ქართველი სტუდენტებისათვის.

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 მაშინდელმა პრეზიდენტმა, აკადემიკოსმა თამაზ გამყრელიძემ.





საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსმა თეიმურაზ ანდრონიკაშვილმა მოხსენება გააკეთა აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის ცხოვრებისა და მოღვაწეობის შესახებ, აკადემიკოსმა კონსტა ჯაფარიძემ მიმოიხილა გიორგი ციციშვილის შრომები თეორიული ქიმიის დარგში, მან ხაზი გაუსვა გიორგი ციციშვილის ღვაწლს წყალბადური ბმის თეორიის განვითარებაში; აკადემიის წევრ-კორესპონდენტმა ვლადიმერ ციციშვილმა გააშუქა აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის შრომები სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლი-



თების მიღების, კვლევისა და გამოყენების დარგში.

მოგონებებითა და მილოცვებით გამოვიდნენ საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსები ეთერ ქემერტელიძე და გიორგი კვესიტაძე, წევრ-კორესპონდენტი შოთა სამსონია და სხვ., წაკითხული იყო სხვადასხვა ქვეყნიდან მოსული მისალოცები – ამერიკიდან ქალბატონ ედიტ ფლანიგენისაგან, რომელიც მრავალი წლის განმავლობაში იყო საერთაშორისო ცეოლითური ორგანიზაციის მდივანი, გერმანიიდან მარტინ ბიულოვისაგან, რუსეთიდან ასლანტ ცივაძისაგან, ბულგარეთიდან ლუდმილა ფილიზოვასა და გიოგი კიროვისაგან...



სამადლობელ სიტყვაში იუბილარმა პატივი მიაგო მისი მასწავლებლების ხსოვნას, მადლობა გადაუხადა საიუბილეო სხდომის ორგანიზატორებსა და მონაწილეებს, ყველას უსურვა ჯანმრთელობა, ბედნიერება და შემოქმედებითი წარმატებები მათ სამეცნიერო და სხვა საქმიანობაში.



ეს იყო ბატონი გიორგი ციციშვილის უკანასკნელი საჯარო გამოსვლა, წელიწად ნახევრის შემდეგ, ჭეშმარიტი ქართველი ინტელიგენტი, დიდი მეცნიერი, რომელმაც განსაკუთრებული ღვაწლი დასდო საქართველოში ქიმიური მეცნიერების წინსვლას და სიცოცხლის ბოლომდე იყო შემოქმედებით ძიებაში და ეწეოდა მნიშვნელოვან საქმიანობას ქართული მეცნიერების სასიკეთოდ, გარდაიცვალა 2012 წლის 10 ივნისს.

LIFE AND WORK OF Giorgi Tsitsishvili



Giorgi Tsitsishvili came from a well-known Georgian princely family – his great-great-grandfather Prince Estate, grandson of King Erekle II, was the last Major of the city of Tbilisi before joining Kartl-Kakheti to Russia, more distant ancestors left a significant trace in the country's history – Prince Sehnâ Tsitsishvili died in Afghanistan not betraying comrades, Prince Zaza Panaskerteli-Tsitsishvili, author of the groundbreaking medical writings "Karabadini", unsuccessfully fought for the unity of the Georgian Kingdom at the end of the 15th century, was forced to leave their native land and resettle in Kartli, and the first ruler of the fortress of Panaskerti Zaza, still bearing the surname Aspanidze, during the reign of Queen Tamar was ruled by one of the nine provinces in Georgian Kingdom at the time.

The share of Giorgi fell, the twentieth century, he was born October 24, 1915 year in the "Imperial Russia", at the well-known for Tbilisi intellectual society family of doctor Prince Vladimir (Lado) Ilyich Tsitsianov and pianist Ksenia Dmitrievna, their neighbor and friend was the famous artist Lado Gudiashvili. Vladimir Ilyich much effort spent on establishment of health care in Georgia, he was one of the first awarded the title of honorary doctor of the Republic.



In school Giorgi went immediately after the Sovietization of Georgia; in Tbilisi, then there was the famous "German school", he finished it in 1931 year. It was prohibited to continue education after graduating from middle school for children of "ex-nobles", but was found f way out – one year Georgiy had worked at the plant, and in 1932 he entered the Georgian industrial Institute, where in 1935 year moved to the chemical Faculty of the Tbilisi State University where he studied for another two years.

Because the University Giorgi Tsitsishvili graduated with honors, he was enrolled in postgraduate studies, and a year later, in 1938, he was appointed in Moscow, in the L.Ya.Karpov Physico-Chemical Institute, whose Director was Aleksey Nikolaevich Bach, who took the young Georgian post-graduates. PhD dissertation on "The Theory of the Hydrogen Bond," Giorgi prepared under the guidance of Professor Alexander Abramovich Žuhovitski, and successfully defended it in the year 1940. According to biographers* of Giorgi Tsitsishvili, he "...showed that the implementation of the hydrogen bond between molecules (association) there is a change in the potential curve of hydrogen-containing group that makes a reduction in the valence oscillations of this group".

In the same Physico-Chemical Institute Giorgi defended his doctoral thesis "Intermolecular Interaction and Some Physico-Chemical Properties of Hydrofluoric Acid and Several Other Hydrogen Halides", in which he also "...formulated the task on the impact of polarity on the repulsion between molecules and developed a quantum-mechanical method of its solution", only this happened in the year 1947, two years after the end of the second world war.

In 1940 year Ph.D. Giorgi Tsitsishvili began working on the chemical Faculty of the Tbilisi State University as senior lecturer. In his employment record indicated that he was Associate Professor in 1942, in fact, still being in Moscow, Giorgi Tsitsishvili was mobilized and served, according to the official

* Outstanding chemists around the world. By V.A.Volkov, E.V.Voinski, and G.I.Kuznetsova. Moscow, 1991

biography, “... at the enterprises of the defense industry, fulfilling the Government job”. According to the Giorgi Tsitsishvili, the job was associated with rocket propellant and has been carried out in deep rear, in Azerbaijan and Kazakhstan. It is unlikely that then managed to find the time for theoretical research, but in 1942 year Giorgi Tsitsishvili still published two articles. Officer of the Tbilisi State University he remained half a century, until 1990, of them 40 years being Professor, gave courses of lectures on chemical thermodynamics, structure of molecules, physical chemistry, gaz mask practice, sorption processes, theory of organic chemistry, quantum chemistry, and in 1996, the year in quite a tough time, issued to students the textbook “Quantum Chemistry” in Georgian.

In the beginning of the year 1941 Giorgi Tsitsishvili was enrolled in the Institute of Chemistry of Georgian Academy of Sciences as a senior scientist, but the war prevented the scientific work. In 1947, the year before Giorgi defended his doctoral dissertation, President of the Academy of Sciences of Georgia Nikoloz Muskhelishvili appointed him the Director of the Institute, as squabbling and whistle blowing of the Guide led is the oldest in Georgia research institution to collapse. Despite the youth and seeming "inexperience", Giorgi Tsitsishvili managed to reverse the situation, and in the year 1965, the Institute was given the name of Petre Melikishvili, which was its founder in the year 1929.



It is impossible not to say a few words about the renovation of the reorganization. In the year 1947 on the basis of the laboratory of petroleum were founded two laboratories: lab of oil chemistry, which until the end of his life was led by academician Leonid Melikadze, and lab of catalysis, first guided by academician Christophor Areshidze, and after his death – associate member of the Academy Givi Chivadze. From the laboratory of catalysis in 1965 year was allocated to the laboratory of liquid fuels, in 1984, the laboratory of chemistry of pesticides; in the year 1949 on the basis of the laboratory of fossil fuels was established the laboratory of macromolecular chemistry under Prof. Petre Tsiskarishvili; Laboratory of organic chemistry (1954 onwards lab of organic synthesis) continued its work under the supervision of Prof. Ramaz Lagidze, which then succeeded Professor Revaz Akhvlediani, continued to operate the lab complex compounds (Professor Platon Gogorishvili, associate member of the Academy Arsen Shvelashvili), colloidal chemistry (Prof. Mikhail Shishniashvili, Elisabed Kobakhidze) and analytical chemistry (Prof. Elena Nanobashvili, Elena Davitashvili, Nargiza Djabishvili).

After the appointment of the Director Giorgi Tsitsishvili was elected head of the laboratory of physical chemistry, which led to the 1989 year, during this time on its basis were organized – in the year 1975 laboratory of chromatography under the guidance of academician Teimuraz Andronikashvili, in 1986 year – the laboratory of physicochemical methods of research (Prof. Guram Maisuradze), the next year – a group of automation and computer engineering (Prof. Koba Amirhanashvili).

In the laboratory of physical chemistry Giorgi Tsitsishvili began to study first Montmorillonite clays, subsequently he investigated zeolites, and then the laboratory staff have become the core of the community, of which Academician Mikhail Dubinin in connection with the 60-year anniversary of Giorgi Tsitsishvili wrote – “...*Giorgi Vladimirovich Tsitsishvili created the Georgian adsorption school*”, on which it is necessary to say a few words.

It should be noted Teimuraz Andronikashvili, who left us two years ago, as well as Givi Bagratishvili, in 1965, together with Giorgi Tsitsishvili awarded the premium of the Georgian Academy of Sciences named Petre Melikishvili.

Investigation of properties of zeolites is primarily required measurements of sorption capacity, which were arranged in a laboratory using vacuum McBein balance, work in this area was led by Ketevan Avaliani and Donara Barnabishvili, and Ketevan Bezhashvili, Lamara Shuakrishvili, Tsiala Okropiridze, Nanuli Gogodze, Mary Adolashvili, Zaira Koridze have been involved, as well as Elsa Kobaladze, Eter Chkhaidze and Nikita Muchaidze, post-graduated at the Institute of Physical Chemistry of the Academy of Sciences of the USSR.

Synthesis of zeolites dealt with a team led by Ada Krupennikova, it included Tsisana Gejadze, Sergo Chkheidze, Maritza Mamulashvili, Archil Maglaperidze and Ivan Tsiklauri, as well as continuing to this day work Nanuli Dolaberidze, Maia Alelishvili, Manana Nijaradze and Natalia Mirdzveli.

Researches in the field of ion exchange have been conducted by Meri Adolashvili using “solid-state-reactions”, Guram Maisuradze, who developed the original electrochemical ion exchange method of zeolite inoculation, and Nineli Gogolashvili, also investigated the catalytic properties of cation-exchanged forms.

Catalytic properties of zeolites were studied by Zeinab Tsintskaladze, as well as Tsiuri Ramishvili and Manana Burdjanadze, both post-graduated at Moscow State University under supervision of Professor Zoya Vasilyevna Gryaznova.

Zoya Vasilievna’s school also has been passed by Giorgi Tsintskaladze, who studied zeolites using IR- spectroscopy together with the late Merab Charkviani, thermal analysis has been used by Elena Kvantaliani and Dali Chipashvili, the X-ray diffraction – by Tsisana Gejadze, Sergo Chkheidze, Zachary (Choukri) Mikelashvili and Gela Sturua.



Vakhtang Gvakharia, post-graduated at the Moscow State University under supervision of Professors V.F.Kiselev and V.I.Kvlividze, studied NMR spectra of zeolites, Lamara Jashiashvili used ESR spectra, Vladimer Tsitsishvili investigated diffusion and magnetic relaxation of water molecules adsorbed in zeolites, and Mikhail Urushadze studied magnetic properties of zeolites and was participating in calculations of adsorption isotherms, David Khuroshvili and Maia Edisherashvili have used quantum-chemical methods.

According to biographers, Giorgi Tsitsishvili was “...initiator and participant in research and application of natural sedimentary zeolites in industry and agriculture (1970-1983)”, his active assistant on these subjects became Spartak Urotadze.

Of course, not all students of Giorgi Tsitsishvili are named here, the school consisted of personnel from Tbilisi State University and other educational institutions and research organizations not only in

Georgia, but other republics of the Soviet Union, as well as countries of the Council for Mutual Economic Assistance – German Democratic Republic, Bulgaria, Cuba, etc.

However, we are talking about the activities of Giorgi Tsitsishvili in the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic chemistry, finishing the story about which we cannot fail to note that under his leadership the Institute became a leading research organization in a number of areas of chemistry not only regional, but also in the all-Union scale. In addition, Giorgi Tsitsishvili attached really titanic effort to move the Institute in 1980 to a new, custom-designed building, which, despite all the hardships of recent years, operates to this day.

The scale of Giorgi Tsitsishvili’s works take them beyond the Institute, in particular – the study of natural zeolites resulted in fruitful cooperation with outstanding Georgian geologists Alexander Tvalchrelidze, Giorgi Gvakharia and Nikoloz Skhirtladze.

It proved to be fruitful cooperation with Bulgarian colleagues Georgi Kirov and Ludmila Filizova – multi-year works of Giorgi Tsitsishvili and his disciples were summarized in the monograph, published first in Russian, then in Polish, and finally – in English (Ellis Horwood, 1992), and has become required reading for industry professionals. By the way, one of the last publications of Giorgi Tsitsishvili was his contribution to the conference on natural zeolites, held by the International Zeolite Association (INZA) in 2010 year in Bulgaria.

Giorgi Tsitsishvili was a speaker and organizer of many scientific forums, including the UPAC and the Mendeleev congresses, international conferences on adsorption and zeolites – in particular, he participated in the organization and proceedings of the first International Conference on natural zeolites, held in the year 1976 in Tucson, Arizona, United States.

Remained a huge photo archive, which includes a photo taken in the year 1969 in Bristol, UK, where we see Giorgi Tsitsishvili, famous American chemist Stephen Brunauer (1903-86) with his wife, Russian academician Mikhail Mikhailovich Dubinin (1900-93) and Czech scientist Jiri Kadlec



Giorgi Tsitsishvili not only traveled to different countries, but had also a lot of bother to organize scientific conferences in the Georgia native, in the capital city and the sea. Usually, after the Conference has been produced a collection, and each was carefully edited personally by him.

Also conscientiously treated Giorgi Tsitsishvili to his duties in the main Edition of the Georgian encyclopedia, and its volume by written or edited articles will be for many years to come. From 1972 onwards, Giorgi Tsitsishvili began preparing to issue of the scientific journal “Proceedings of the

Georgian Academy of Sciences, chemical series”, the first issue of which was published in January 1975; since 1992, he was the Chief Editor of the Georgian-Russian-English-German chemical dictionary, printed in the year 2004.

This activity of Giorgi Tsitsishvili has already been linked with Georgian Academy of Sciences, Member-correspondent of which at the branch of the mathematical and natural sciences on a speciality “physical chemistry”, he was elected in the year 1950, and at the same time, actively joined the scientific and organizational work – on his initiative with the 1953 year were conducted joint scientific session of chemistry Institutes of Academy of Sciences of Azerbaijan, Armenia and Georgia.

In 1959, he became a member of the Bureau Office and his Deputy Chairman, academician Alexasander Janelidze, and in 1960 year elected a full member. In October 1963 the year general meeting of the Academy has been held, which had adopted a new Charter and a new structure, and Giorgi Tsitsishvili was elected to academician-Secretary of the Bureau and the Department of chemistry and chemical technology.

In the same year 1963 for the first time in Tbilisi a session of the Zeolite Commission of the Scientific Council on adsorbents of the USSR Academy of Sciences has been held; the Council was headed by academician Mikhail Dubinin, Giorgi Tsitsishvili headed the Committee in 1981, and their cooperation and friendship lasted for many years.

As a member of the Council of the International Zeolite Association since 1977, Giorgi Tsitsishvili organized Georgian Zeolite Association the year after the collapse of the Soviet Union; by the end of his life bibliography of Giorgi Tsitsishvili exceeded 700 titles, he was the recipient of many awards and orders, under his leadership, the five become doctors of sciences then forty young scientists candidates approved by higher attestation Commission of of the USSR.

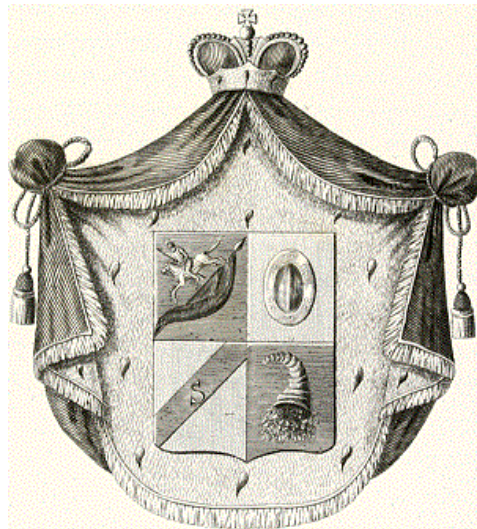
In November 2010 the year Giorgi Tsitsishvili turned 95 years, the National Academy of Sciences of Georgia celebrated the anniversary, were his pupils and followers, congratulations were read from different countries – from Edith Flanigen from America, Martin Bulow from Germany, Aslan Tsvadze from Russia, from Ludmila and Giorgi from Bulgaria, etc.



Thanking the gathered and had sent congratulations, Giorgi Tsitsishvili remembered his teachers, colleagues and friends. This was the last public appearance of academician Tsitsishvili, a year and a half, June 10, 2012 year, his life ended.

Жизнь и творчество Георгия Владимировича Цицишвили

Георгий Владимирович Цицишвили происходил из хорошо известного в Грузии рода – его прапрадед князь Эстате, внук царя Ираклия, был последним моуравом города Тбилиси до присоединения Картл-Кахетинского царства к России, более дальние предки оставили немалый след в истории страны – князь Сехния Цицишвили погиб в Афганистане не предав соратников, князь Заза Панаскертели-Цицишвили, автор грандиозного медицинского сочинения «Карабадини», безуспешно боролся за единство Грузинского царства в конце XV века, вынужден был покинуть родной край и переселиться в Картли, а первый владетель крепости Панаскерти Заза, еще носивший фамилию Аспанидзе, во времена царицы Тамар был эриставом одной из девяти провинций тогдашнего царства.



На долю Георгия Владимировича выпал XX век, он родился 24 октября 1915 года в «царской России», в хорошо известной тбилисской интеллигенции семье врача князя Владимира (Ладо) Ильича Цицианова и пианистки Ксении Дмитриевны, их соседом и другом был знаменитый художник Ладо Гудиашвили. Владимир Ильич много сил потратил на организацию здравоохранения в Грузии, он один из первых был удостоен звания заслуженного врача республики.

В школу Георгий пошёл сразу же после «советизации Грузии», в Тбилиси тогда еще существовала знаменитая «немецкая школа», её он кончил в 1931 году. Детям «бывших дворян» после окончания средней школы продолжать образование было запрещено, но нашёлся выход – год Георгий проработал на заводе, и в 1932 году поступил в Грузинский индустриальный институт, откуда в 1935 году перешёл на химический факультет Тбилисского государственного университета, где проучился еще два года.



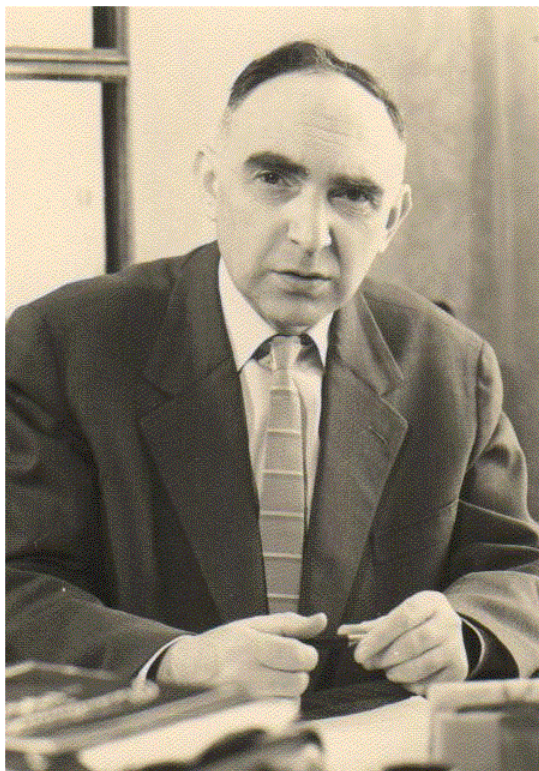
Поскольку университет Георгий Цицишвили окончил с отличием, его зачислили в аспирантуру, а через год, в 1938-м, командировали в Москву, в Физико-химический институт им. Л.Я.Карпова, директором которого в то время был Алексей Николаевич Бах, радушно принявший молодого грузинского аспиранта. Кандидатскую диссертацию на тему «Теория водородной связи» Георгий подготовил под руководством профессора Александра Абрамовича Жуховицкого, и успешно защитил её в 1940 году. По словам биографов* Георгия Владимировича, он «...показал, что при осуществлении водородной связи между молекулами (ассоциации) происходит изменение потенциальной кривой водородсодержащей группы, обуславливающее снижение частоты валентных колебаний этой группы».

В том же Физико-химическом институте им. Л.Я.Карпова Георгий Владимирович защитил докторскую диссертацию «Межмолекулярное взаимодействие и некоторые физико-химические свойства фтороводорода и частично других галогенводородов», в которой он «...сформулировал

* Выдающиеся химики мира. В.А.Волков, Е.В.Вонский, Г.И.Кузнецова. Москва: «Высшая школа», 1991.

задачу о влиянии полярности на отталкивание между молекулами и разработал квантово-механический метод её решения», только это произошло в 1947 году, через два года после окончания Второй мировой войны.

В 1940 году кандидат химических наук Георгий Цицишвили начал работать на химическом факультете ТГУ старшим преподавателем. В его трудовой книжке указывалось, что с 1942 года он был доцентом, на самом же деле, еще будучи в Москве, Георгий Цицишвили был мобилизован и работал, согласно официальной биографии, «...на предприятиях оборонной промышленности, выполняя правительственные задания». По рассказам самого Георгия Владимировича, они были связаны с ракетным топливом и велись в глубоком тылу, в Азербайджане и Казахстане. Вряд ли тогда удавалось находить время для теоретических исследований, но в 1942 году Георгий Владимирович всё же опубликовал две статьи. Сотрудником Тбилисского государственного университета он оставался полвека, до 1990 года, из них 40 лет – профессором, читал курсы лекций по химической термодинамике, строении молекул, физической химии, противогазном деле, сорбционным процессам, теории органической химии и квантовой химии, а в 1996 году, в довольно трудное время, издал для студентов учебник «Квантовая химия» на грузинском языке.



Еще в начале 1941 года Георгий Цицишвили был зачислен в Институт химии АН ГССР старшим научным сотрудником, но война помешала научной работе. В 1947 году, еще до защиты Георгием Владимировичем докторской диссертации, президент Академии наук Грузии Николай Иванович Мухелишвили назначил его директором института, поскольку склоки и доносы тогдашнего руководства довели это старейшее в Грузии научно-исследовательское учреждение до краха. Несмотря на молодость и кажущуюся «неопытность», Георгию Цицишвили удалось переломить ситуацию, и в 1965 году институту было присвоено имя Петра Григорьевича Меликишвили, по инициативе которого он был основан в 1929 году.

Нельзя не сказать несколько слов о проведенной реорганизации – в 1947 году на базе лаборатории нефти были основаны две лаборатории – нефтехимии, которой до конца своей жизни руководил академик Леонид Давыдович Меликадзе, и катализа – ей сперва руководил академик Христофор Иосифович Арешидзе, а после его кончины – член-

корреспондент Гиви Окропирович Чивадзе. Из лаборатории катализа в 1965 года была выделена лаборатория жидких топлив, в 1984 году – лаборатория химии пестицидов; в 1949 году на базе лаборатории ископаемых топлив была создана лаборатория химии высокомолекулярных соединений под руководством профессора Петре Цискаришвили; лаборатория органической химии (с 1954 года – органического синтеза) продолжила работу под началом профессора Рамаза Лагидзе, которого затем сменил профессор Реваз Ахвледiani, продолжали функционировать лаборатории комплексных соединений (профессор Платон Гогришвили, член-корреспондент Арсен Швелашвили), коллоидной химии (профессора Михаил Шишняшвили, Элисабед

Кобахидзе) и аналитической химии (профессора Елена Давиташвили, Елена Нанобашвили и Наргиза Джабишвили).

После назначения директором Георгий Владимирович был избран заведующим лабораторией физической химии, которой руководил до 1989 года, за это время на её базе были организованы – в 1975 году лаборатория хроматографии под руководством академика Теймураза Георгиевича Андроникашвили, в 1986 году лаборатория физико-химических методов исследования (профессор Гурам Владимирович Майсурадзе), на следующий год – группа автоматизации и вычислительной техники (профессор Коба Амирханашвили).



В лаборатории физической химии Георгий Владимирович принялся за исследование сперва монтмориллонитовых глин, затем цеолитов, а сотрудники лаборатории стали ядром той общности, о которой академик Михаил Михайлович Дубинин в связи с 60-тилетним юбилеем Георгия Владимировича писал – «...Георгий Владимирович Цицишвили создал грузинскую адсорбционную школу», о которой следует сказать несколько слов.

Нельзя не отметить покинувшего нас два года назад Теймураза Георгиевича Андроникашвили, а также Гиви Давидовича Багратишвили, в 1965 году вместе с Георгием Владимировичем удостоенных премии П.Г.Меликишвили АН ГССР.

Исследование свойств цеолитов в первую очередь требовало измерений сорбционной ёмкости, для чего в лаборатории были устроены вакуумные весы Мак-Бена, работами в этой области руководили Кетеван Авалиани и Донара Барнабишвили, в них участвовали Кетеван Бежашвили, Ламара Шуакришвили, Циала Окропиридзе, Нанули Гогодзе, Мери Адолашвили, Заира Коридзе, а также Эльза Кобаладзе, Этер Чхаидзе и Никита Мучаидзе, прошедшие аспирантуру в Институте физической химии АН СССР.

Синтезом цеолитов занималась группа под руководством Ады Юлиановны Крупенниковой, в неё входили Цисана Геджадзе, Серго Чхеидзе, Марица Мамулашвили, Арчил Маглаперидзе и Иван Циклаური, а также продолжающие по сей день работать Нанули Долаберидзе, Маия Алелишвили, Манана Нижарадзе и Наталья Мирдзвели.

Исследования в области ионного обмена проводили Мери Адолашвили, использовавшая твердофазные реакции, Гурам Майсурадзе, разработавший оригинальный электрохимический метод ионообменного модифицирования, и Нинели Гоголашвили, изучившая также каталитические свойства катионзамещённых форм.

Каталитическими свойствами цеолитов занимались Зейнаб Цинцкаладзе, а также Циური Рамишвили и Манана Бурджанадзе, прошедшие аспирантуру в Московском государственном университете у профессора Зои Васильевны Грязновой.

Школу Зои Васильевны также прошёл Георгий Цинцкаладзе, исследовавший цеолиты с помощью ИК-спектроскопии вместе с ныне покойным Мерабом Чарквиани, термографическим анализом занимались Елена Кванталиани и Дали Чипашвили, рентгеновской диффрактометрией – Цисана Геджадзе, Серго Чхеидзе, Захарий (Шукри) Микелашвили и Гела Стураа.

Вахтанг Гвахария, прошедший аспирантуру в МГУ у Всеволода Фёдоровича Киселева и Валентины Ивановны Квливидзе, изучал спектры ЯМР, Ламара Джашиашвили – спектры ЭПР,

Владимир Цицишвили – диффузию и магнитную релаксацию адсорбированной на цеолитах воды, Михаил Урушадзе изучал магнитные свойства цеолитов и занимался расчётами изотерм адсорбции, Давид Хурошвили и Maia Эдишерашвили применяли квантово-химические методы.

По словам биографов, Георгий Владимирович был «...инициатором и участником исследований и работ по применению природных осадочных цеолитов в промышленности и сельском хозяйстве (1970-1983)», его активным помощником по этим вопросам стал Спартак Уротадзе.

Разумеется, здесь названы не все ученики Георгия Владимировича, в состав его школы входили сотрудники Тбилисского государственного университета и других учебных заведений и научно-исследовательских организаций не только Грузии, но и других республик Советского Союза, а также стран Совета Экономической Взаимопомощи.

Однако, речь идёт о деятельности Георгия Владимировича в Институте физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили, завершая рассказ о которой нельзя не отметить, что под его руководством институт стал ведущей научно-исследовательской организацией в ряде областей химии не только в региональном, но и во всесоюзном масштабе. Кроме того, Георгий Владимирович приложил действительно титанические усилия для того, чтобы в 1980 году институт перешёл в новое, построенное по специальному проекту здание, в котором он, несмотря на все невзгоды последних лет, функционирует и по сей день.

Масштаб развёрнутых Георгием Владимировичем работ выводил их за рамки института, в частности – изучение природных цеолитов привело к плодотворному сотрудничеству с выдающимися грузинскими геологами Александром Антоновичем Твалчрелидзе, Георгием Владимировичем Гвахария и Николаем Ивановичем Схиртладзе.



Плодотворным оказалось сотрудничество с болгарскими коллегами Георгием Кировым и Людмилой Филизовой – многолетние труды Георгия Владимировича и его учеников, в первую очередь – Теймураза Георгиевича Андроникашвили, были подытожены в монографии, вышедшей сперва на русском, затем на польском, и, наконец – на английском языке, и ставшей настольной книгой для специалистов отрасли. К слову, одна из последних публикаций Г.В.Цицишвили была в материалах конференции Международной ассоциации по природным цеолитам (INZA), проведенной в 2010 году в Болгарии.

Георгий Владимирович был докладчиком и организатором множества научных форумов, в том числе Менделеевских съездов и конгрессов УРАС, международных конференций по вопросам адсорбции и цеолитов – в частности, участвовал в организации и работе первой международной конференции по природным цеолитам, состоявшейся в 1976 году в Тусоне, Аризона, США.

Остался огромный фотоархив, в котором есть сделанный в Грузии, в Сухуми, в 1982 году снимок, где мы видим Георгия Владимировича с Константином Михайловичем Николаевым и Михаилом Михайловичем Дубининым (1900-93).



Георгий Владимирович не только ездил по разным странам, но и немало потрудился для организации научных конференций в родной Грузии, в столице и на море.

Как правило, после проведения конференции выпускался сборник, каждый из которых Георгий Владимирович лично тщательно редактировал.

Также добросовестно относился Георгий Владимирович к своим обязанностям в главной редакции Грузинской энциклопедии, и её тома с написанными или отредактированными им статьями будут выходить еще долгие годы. С 1972 года Георгий Владимирович начал подготовку к выпуску научного журнала «Известия Академии наук Грузинской ССР, серия химическая», первый номер которого вышел в свет в январе 1975 года; с 1992 года он был главным редактором четырёхязычного химического словаря, напечатанного в 2004 году.

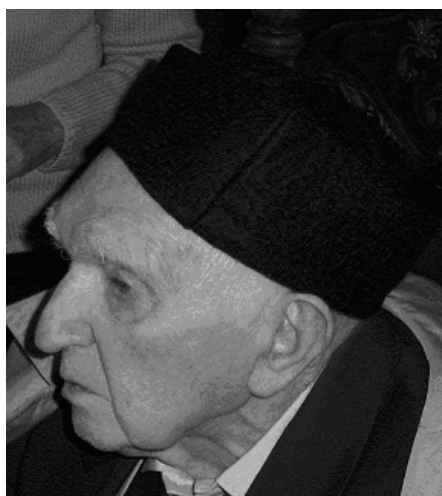
Эта деятельность Георгия Владимировича уже была связана с Академией, член-корреспондентом которой в отделении математических и естественных наук по специальности «физическая химия» он был избран в 1950 году и тогда же активно подключился к научно-организационной работе – по его инициативе с 1953 года стали проводиться объединённые научные сессии Институты химии Академий наук Азербайджана, Армении и Грузии.



В 1959 году он стал членом бюро отделения и заместителем его председателя, академика Александра Илларионовича Джанелидзе, а в 1960 году избран действительным членом. В октябре 1963 года состоялось общее собрание Академии наук, на котором был принят новый Устав и утверждена новая структура академии, а Георгий Цицишвили избран членом Президиума и академиком-секретарём отделения химии и химической технологии.

В том же 1963 году впервые в Тбилиси состоялась сессия Цеолитной комиссии Научного совета по адсорбентам Академии наук СССР; во главе совета был академик Михаил Михайлович Дубинин, Георгий Владимирович возглавил комиссию в 1981 году, и их сотрудничество и дружба продолжались немало лет.

Будучи членом совета Международной цеолитной ассоциации (IZA) с 1977 года, после распада СССР Георгий Владимирович организовал Грузинскую цеолитную ассоциацию, к концу жизни его библиография превышала 700 названий, он был лауреатом многих премий, кавалером орденов, под его руководством пятеро стали утверждёнными Высшей аттестационной комиссией СССР докторами наук, сорок молодых тогда учёных – кандидатами.



В октябре 2010 года Георгию Владимировичу исполнилось 95 лет, Национальная Академия наук Грузии отметила этот юбилей – торжественно заседание открыл тогдашний президент академии Т.В.Гамкрелидзе, на нём с докладами выступили: академик Т.Г.Андроникашвили, рассказавший о жизни и деятельности юбиляра, 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, а также другие, были зачитаны поздравления из разных стран – от Эдит Фланиген из Америки, Мартина Бюлова из Германии, Аслана Юсуповича Цивадзе из России, от Людмилы и Георгия из Болгарии...

Поблагодарив собравшихся и приславших поздравления, Георгий Владимирович вспомнил своих учителей, коллег и друзей. Это было последнее публичное выступление академика Цицишвили, через полтора года, 10 июня 2012 года, его не стало.

საქართველოს ლომონტიტების დახასიათება

სპარტაკ უროტაძე, ვლადიმერ ციციშვილი, ნანული დოლაბერიძე,
ნანა ოსიპოვა, თამარ კვერნაძე, მანანა ბურჯანაძე

ჩატარებულია საქართველოს ადგილმდებარეობის ლომონტიტშემცველი ტუფებისა და მათი მოდიფიცირებული ფორმების (HCl და NH₄Cl-ის ხსნარებით დამუშავებული) კომპლექსური კვლევა მათი პრაქტიკული გამოყენების სამეცნიერო საფუძვლების ჩამოყალიბების მიზნით. რენტგენოფაზური ანალიზით დადგენილია ცეოლითური ფაზის შემცველობა (50-90% საწყის ნიმუშებში) და ლომონტიტის მედეგობა ამონიუმის ქლორიდის (3N-მდე) და მარილმჟავას (1N-მდე) ხსნარებით დამუშავების მიმართ. თერმული ანალიზით ნაჩვენებია ლომონტიტის კრისტალური მიკროფოროვანი სტრუქტურის სრული სტაბილურობა ~450°C-მდე. დადგენილია ლომონტიტშემცველი ქანების ქიმიური შედგენილობა, სორბციული ტევადობა წყლის ორთქლის მიმართ, მიმოცვლითი ტევადობები ტუტე, ტუტემიწა და ამონიუმის კათიონების მიმართ, ასევე ლომონტიტის სელექტიურობა ერთ- და ორმუხტიან მეტალთა კათიონების მიმართ. საქართველოს ლომონტიტშემცველ ქანებში ცეოლითური ფაზის მაღალი შემცველობა განსაზღვრავს მათი მოპოვების პერსპექტივას, ხოლო ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები განაპირობებენ მათი გამოყენების შესაძლებლობას ადსორბენტებისა და იონმიომცვლელების სახით, აგრეთვე კატალიზურ სისტემებში და ნედლეულად ნაწარმ-მასალების წარმოებაში.

„ჯადოსნური ქვების“ [1] ფართო გამოყენება ინდუსტრიასა და სოფლის მეურნეობაში, გარემოს დაცვასა და მედიცინაში თხოულობს კარგად შესწავლილ და მრავალჯერ გამოცდილ კლინოპტილოლიტთან [2] ერთად სხვა ბუნებრივი ცეოლითების (ფილიპსიტი, ანალციმი, ლომონტიტი, მორდენიტი) ჩართვას შესაბამის ტექნოლოგიურ რეგლამენტებში. კერძოდ, ბუნებრივი ლომონტიტი წარმატებით იქნა გამოყენებული მემცენარეობაში [3].

საქართველოს ტერიტორიაზე ცნობილ [4] ცეოლითურ მინერალებს შორის, ერთ-ერთი ფართოდ გავრცელებული მინერალია ლომონტიტი (Laumontite, სტრუქტურის კოდი - LAU, იდეალური ელემენტალური უჯრედის ქიმიური ფორმულა - Ca₄[Al₈Si₁₆O₄₈]·16H₂O [5]), იგი გვხვდება ქვეყნის თითქმის მთელ ტერიტორიაზე, ზოგ შემთხვევაში მისი შემცველობა მთის ქანებში აღწევს 85-90%, ხოლო მისი ფენის სისქე აღემატება 500 მეტრს. ჩატარებული კვლევის მიზანს წარმოადგენდა საქართველოს სხვადასხვა ადგილმდებარეობის ლომონტიტშემცველი ტუფების (ცხრილი 1) როგორც საწყისი, ასევე მოდიფიცირებული ფორმების (HCl და NH₄Cl-ის ხსნარით დამუშავებული) შესწავლა და დახასიათება [6-7] მათი პრაქტიკული გამოყენების სამეცნიერო საფუძვლების ჩამოყალიბების მიზნით.

ცხრილი 1. საქართველოს ლომონტიტშემცველი ქანები

#	ნიმუშის ადგილის ადგილი	შიფრი	ლომონტიტის შემცველობა, %	ქანის სიმძლავრე, მ	ნიმუშის ფერი
1	გუფთა (ჯავის რ-ნი)	L-G	50 – 90	5 – 10	მოყვითალო
2	მდ.ჩხერიმელას ხეობა (მოლითი)	L-M	50 – 70	50 500-600	მომწვანო- რუხი, მოვარდისფრო-რუხი
3	ხვედურეთის წყალი (თრეხვი)	L-Kh	50 - 70	10	მოყვითალო -რუხი
4	თბილისის ბოტანიკური ბაღი	L-B	60 – 90	2.5 – 3 20 – 25	მოყვითალო
5	ბაგები (თბილისის გარეუბანი)	L-T	60 – 75	3-4 20-25	მოყვითალო-რუხი
6	ატენის სიონის ხეობა	L-A	60 – 85	25 – 30 500 – 700	მოყვითალო-მომწვანო
7	ფონიჭალა	L-P	70 – 75	2.5 – 3	მოყვითალო

კვლევის შესრულებისას გამოყენებული იყო რენტგენული დიფრაქტომეტრია (დიფრაქტომეტრი “დრონ-2“ Cu-K α გამოსხივებით, სკანირების სიჩქარე 1 $^{\circ}$ /წთ.), თერმული ანალიზი (დერივატოგრაფი Paulik-Paulik-Erdey, ნიმუშების გახურება 1000 $^{\circ}$ C-მდე, გახურების სიჩქარე 10 $^{\circ}$ C/წთ, ეტალონი Al $_2$ O $_3$, სინჯების მასა - 400-420 მგ), ი.წ.-სპექტროსკოპია (სპექტროფოტომეტრი Karl Zeiss UR-20, ტაბლეტები KBr-ში), წყლის ორთქლის ადსორბციის გაზომვა (ექსიკატორში ოთახის ტემპერატურაზე, p/p $_s$ =0.40), იონმიმოცვლითი ტევადობების განსაზღვრა სტატიკურ (ოთახის ტემპერატურა, მყარი და თხევადი ფაზების თანაფარდობა 1:6) და დინამიკურ (ხსნარის სიჩქარე 5 მლ/წთ, კონცენტრაცია 0.5 N) პირობებში, ატომურ-ადსორბციული ქიმიური ანალიზი და იონური ქრომატოგრაფია (ქრომატოგრაფი ЦБЕТ – 3006).

ცხრილში 2 მოცემულია საქართველოს ლომონტიტშემცველი ქანების ქიმიური შემადგენლობა ოქსიდურ ფორმაში. როგორც იდეალურ LAU სტრუქტურაში, მიმოცვლით კათიონს კალციუმი წარმოადგენს, თუმცა მდ. ჩხერიმელას ხეობაში აღებული ნიმუში (L-M) ხასიათდება ნატრიუმის საკმაოდ მაღალი შემცველობით, ხოლო გუფთაში აღებული ნიმუში (L-G) შეიცავს კალიუმის მნიშვნელოვან რაოდენობას. ზოგიერთ ნიმუშში სილიციუმის შედარებით მაღალი შემცველობა (განსაკუთრებით თბილისის ბოტანიკური ბაღის ტერიტორიაზე აღებული L-B ნიმუშისათვის), გამოწვეულია სილიციუმის შემცველი მინარევის - კვარცის სიუხვით. მინარევი აგრეთვე განაპირობებენ რკინისა და მანგანუმის არსებობას.

ცხრილი 2. საქართველოს ლომონტიტშემცველი ქანის ქიმიური შედგენილობა, %

ნიმუში	SiO $_2$	TiO $_2$	Al $_2$ O $_3$	Fe $_2$ O $_3$	FeO	MnO	MgO	CaO	Na $_2$ O	K $_2$ O	P $_2$ O $_5$	H $_2$ O
L-B	67.25	0.30	13.03	1.98	0.44	0.03	0.90	4.90	2.40	0.99	0.20	7.50
L-G	63.30	0.45	14.80	2.55	0.64	-	1.90	4.60	1.80	2.30	0.08	7.90
L-T	62.75	0.31	14.45	2.30	0.50	0.04	1.30	5.70	3.70	0.40	0.30	8.30
L-M	55.60	0.40	17.85	4.30	1.80	0.08	2.70	5.30	5.10	0.15	0.10	6.80
L-Kh	52.40	0.65	17.20	4.90	3.30	0.20	3.50	7.70	3.20	0.30	0.10	6.40
L-P	62.75	0.31	14.45	2.32	0.51	0.04	1.32	5.67	3.73	0.42	0.32	1.90

მოდულირებული ფორმების რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული ფაზური ანალიზის შედეგების თანახმად, ლომონტიტი (საკვლევი ნიმუშები საშუალოდ 70% ცეოლითური ფაზის შემცველობით) ინარჩუნებს კრისტალურ სტრუქტურას ამონიუმის ქლორიდის ხსნარით დამუშავებისას 3N კონცენტრაციამდე, ხოლო მარილმჟავას 1N ხსნარით დამუშავებისას ალუმოსილიკატურ კარკასში შეიმჩნევა გარკვეული ცვლილებები, 3N ხსნარით დამუშავება კი იწვევს მიკროფოროვანი კრისტალული სტრუქტურის რღვევას და მის გადასვლას სილიკატურში. ამ დასკვნებს ადასტურებს იწ-სპექტროსკოპიული კვლევის შედეგები - ამონიუმის ქლორიდის ხსნარით დამუშავებულ ნიმუშებში შენარჩუნებულია ტეტრაედრორისი ანტისიმეტრიული სავალენტო რხევების ზოლები (990,1040,1080,1165 სმ $^{-1}$), რაც სხვა ცეოლითებისაგან განსხვავებით დამახასიათებელია მხოლოდ ლომონტიტისათვის, ხოლო მარილმჟავას განზავებული (0,1N) ხსნარებითაც კი დამუშავებული ნიმუშებისათვის შეიმჩნევა აღნიშნული ზოლების შესუსტება; გარდა ამისა - ლომონტიტის მჟავური დამუშავებისას ცეოლითური მიკროფოროვანი სტრუქტურისათვის დამახასიათებელი ზოლების (410 და 440 სმ $^{-1}$) ინტენსივობა მცირდება, ასევე ხდება შიგატეტრაედრული

დეფორმაციული რხევების ზოლების გადანაცვლება 445-დან 475 სმ⁻¹-მდე, რაც მიუთითებს „შესასვლელი ფანჯრების“ ზომების შეცვლაზე.

ცხრილი 3. ლომონტიტშემცველი ქანის (L-B) ქიმიური შედგენილობის ცვლილება მარილმჟავას სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარით დამუშავებისას

კომპონენტები	საწყისი ნიმუში	0.1 N	1 N	3 N
Si	31.4	33.75	35.2	36.1
Al + Fe ³⁺	8.3	5.81	4.7	4.4
Ca	3.5	3.4	3.2	3.2
Na	1.8	1.4	0.6	0.05
K	0.80	0.65	0.45	0.15
Mg	0.5	0.2	0.04	0.04
Ti	0.2	0.07	0.06	0.01
P	0.08	0.03	0.02	0.00
Mn	0.02	0.01	0.01	0.00
H ₂ O	7.52	7.05	6.54	5.91

ლომონტიტის საწყისი და მჟავით მოდიფიცირებული ნიმუშების ქიმიური შედგენილობა მოცემულია ცხრილში 3, საიდან ჩანს, რომ მარილმჟავას განზავებული ხსნარით (0,1 N) დამუშავება იწვევს ლომონტიტის მნიშვნელოვან დეალუმინირებას, ხოლო კონცენტრაციის შემდგომი ზრდა დარჩენილი ალუმინის გამოდევნაზე თითქმის აღარ მოქმედებს. კრისტალური სტრუქტურის დეალუმინირებასთან ერთად მიმდინარეობს მიმოცვლითი უნარის მქონე ნატრიუმის კათიონების თანდათანობითი გამოდევნა, 3N მარილმჟავას ხსნარით დამუშავებისას მყარ ფაზაში ნატრიუმის კათიონები რჩება კვალის სახით, ასევე თანდათან გამოიდევენება სტრუქტურიდან კალიუმის კათიონები, რაც შეეხება კალციუმის კათიონებს, მათი შემცველობა უმნიშვნელოდ კლებულობს, 3N მარილმჟავას ხსნარით დამუშავებისას გამოიდევენება კალციუმის საწყისი რაოდენობის დაახლოებით 8,5%. როგორც ჩანს, კალციუმის იონი ლოკალიზებულია ისეთ პოზიციებში, სადაც მისი ბმა ალუმოსილიკატურ კარკასთან ძლიერია და იგი ძნელად მიმოიცვლება წყალბადის იონთან. გარდა ამისა, არ არის გამორიცხული შიგაკრისტალური იონმიმოცვლის პროცესი, როდესაც კალციუმის კათიონები გამოდევნილი კათიონების პოზიციებს იკავებენ.

ცხრილი 4. ლომონტიტშემცველი ქანის (L-A) ნიმუშების თერმული ანალიზის შედეგები

ნიმუშები	მასის საერთო დანაკარგი TG, %	DTA		დაჰიდრატაციის ტემპერატურული ინტერვალი, °C	დაჰიდრატაციის მაქსიმალური ტემპერატურა, °C
		რეაქციის ტიპი	ტემპერატურა °C		
#1	10.3	ენდო	120, 250, 450, 800	50 – 600	120,250, 450
#2	12.0	ენდო	120, 260, 460, 820	50-600	120, 260, 480
#3	8.3	ენდო	110, 240, 450, 850	50-600	120, 240, 450

საწყისი ქანის თერმოგრაფიული კვლევების შედეგებიდან (ცხრილი 4) ჩანს, რომ ლომონტიტის კრისტალური მიკროფოროვანი სტრუქტურა სტაბილურია 450°C-მდე მაინც

და განიცდის სრულ რღვევას 800°C-ზე მაღალ ტემპერატურაზე. მასის საერთო დანაკარგი იცვლება ფართო ინტერვალში (8-12%) და ძირითადად განპირობებულია ადსორბირებული და შიდაკრისტალური წყლის მოლეკულების მოცილებით. დეჰიდრატაციის პროცესს ადგილი აქვს ტემპერატურის ფართო ინტერვალში (50-600°C), ამასთან დეჰიდრატაცია მიმდინარეობს საფეხურებრივად, მასის ძირითადი დანაკარგი აღინიშნება შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე (300° C-მდე), რაც მაკროფორებისა და გარდამავალი ფორების სისტემის განვითარებასა და ზომების მიხედვით მათ ფართო განაწილებას მიუთითებს.

ცხრილი 5. მარილმჟავას სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარით დამუშავებული ლომონტიტემცველი ქანის (L-B) ნიმუშების თერმული ანალიზის შედეგები

მარილმჟავას კონცენტრაცია	TGA		DTA	
	მასის საერთო დანაკარგი, %	ტემპერატურა, °C	რეაქციის ტიპი	ტემპერატურა, °C
0	10.7	120, 250, 440, 520	ენდო	120, 250, 440, 520, 720, 880 კვალის სახით
0.025 N	8.9	100, 250, 430	ენდო	100, 250, 430, 570
0.05 N	8.9	100, 250, 430	ენდო	100, 250, 430, 570
0.1 N	8.7	100, 250, 430	ენდო	100, 250, 430, 570
0.25 N	8.2	90, 250, 430	ენდო	90, 250, 430, 570
1 N	4.0	90	ენდო	90, 430, 570
3 N	3.9	90	ენდო ეგზო	90, 570, 310

აგრეთვე ირკვევა, რომ ლომონტიტის დამუშავება მარილმჟავას განზავებული (0,25 N-მდე) ხსნარებით სტრუქტურაში მნიშვნელოვან ცვლილებებს არ იწვევს, თუმცა მასის საერთო დანაკარგი მცირდება - 10,7%-დან 8,2%-მდე (ცხრილი 5). მარილმჟავას 3N ხსნარით დამუშავებული ნიმუშის თერმოგრამაზე ჩნდება დაბალტემპერატურული ეგზოპიკი (310° C-ზე), რაც ადასტურებს ლომონტიტის ცეოლითური სტრუქტურის ნაწილობრივ რღვევას, რადგან ტემპერატურის ამ უბანში DTG და TG მრუდებზე მასის დანაკარგი არ შეიმჩნევა. მიღებული თერმოგრამების მიხედვით, ამონიუმის ქლორიდის სხვადასხვა კონცენტრაციის (0,025-3N-მდე) ხსნარებით დამუშავება DTA მრუდის ხასიათზე მნიშვნელოვან გავლენას არ ახდენს.

მიკროფორების სორბციული ტევადობა წყლის ორთქლის მიმართ საწყის ნიმუშებში (ცხრილი 6) იცვლება 1.17-დან 1.84 მმოლ/გ-მდე; ლომონტიტის მჟავური დამუშავება ჯერ (1N-მდე) ზრდის ადსორბციის სიდიდეს კრისტალური და ამორფული მინარევებისაგან ნიმუშების „გასუფთავების“ გამო, შემდეგ კი (1 – 3N) ამცირებს მის ადსორბციულ ტევადობას, რაც განპირობებულია, როგორც მიკროფოროვანი სტრუქტურიდან არაკრანირებული კათიონების გამოდევნით, ისე ამ სტრუქტურის რღვევით. მსგავსი ეფექტი შეიმჩნევა ე.წ. „რბილი“ მეთოდით (NH₄Cl-ის წყალხსნარით) წყალბადური ფორმების მომზადების დროს - ამონიუმის ქლორიდის ხსნარის კონცენტრაციის გაზრდა ჯერ იწვევს წყლის ორთქლის ადსორბციის ზრდას, შემდეგ კი შემცირებას, რაც აიხსნება ცეოლითში შიგაკრისტალური სტრუქტურის ცვლილებით.

ცხრილი 6. საქართველოს ლომონტიტმცველი ქანების სორბციული ტევადობა წყლის ორთქლის მიმართ

ნიმუში	a, მმოლ/გ	V, სმ ³ /გ
L-G	1.17	0.021
L-M	1.38	0.025
L-Kh	1.39	0.025
L-B	1.84	0.033

ლომონტიტის იონმიმოცვლითი ტევადობები სხვადასხვა კათიონების მიმართ სტატიკურ და დინამიკურ პირობებში მოცემულია ცხრილში 7. ერთმუხტიანი იონების მიმოცვლა ლომონტიტზე მიმდინარეობს მნიშვნელოვნად გამოხატული შერჩევითობით, დიდი ზომის არაჰიდრატირებული კათიონის (Cs^+ და Rb^+) მიმართ. დაბალი სელექტიურობა ლითიუმის კათიონების მიმართ, შესაძლებელია გამოწვეული იყოს ამ კათიონის დიდი ჰიდრატაციის უნარით, რის გამოც, მისი სორბცია ცეოლიტის კრისტალურ მესერში შეზღუდულია. მიღებული შედეგების გათვალისწინებით დადგენილია ლომონტიტის სელექტიურობის რიგი $Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Li^+$ ერთმუხტიანი კათიონების მიმართ და $Ba^{+2} > Sr^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2}$ ორმუხტიანი კათიონების მიმართ.

ცხრილი 7. ლომონტიტმცველი ქანის (L-B) იონმიმოცვლითი ტევადობა სხვადასხვა კათიონების მიმართ

მიმოცვლითი ტევადობა, მგ.ექვ/გ		
კათიონი	სტატიკური პირობები	დინამიკური პირობები
ერთმუხტიანი		
Cs^+	3.1	2.8
Rb^+	3.0	2.6
NH_4^+	2.8	2.4
Li^+	2.1	1.9
ორმუხტიანი		
Ba^{+2}	3.8	2.9
Sr^{+2}	3.3	2.8
Ca^{+2}	3.0	2.5
Mg^{+2}	2.5	2.1

ორმუხტიანი კათიონების მიმოცვლისას შეიმჩნევა ლომონტიტის შედარებით მაღალი სელექტიურობა დიდი ზომის (ბარიუმი და სტრონციუმი) კათიონების მიმართ, რაც აიხსნება ლომონტიტის სტრუქტურის თავისებურებით - შესასვლელი არხების ზომით, კარკასში კათიონების ლოკალიზაციით და განაწილებით. დადგენილია, რომ ხსნარის კონცენტრაციის ზრდა 1N-მდე იწვევს ლომონტიტის სელექტიურობის ზრდას ორმუხტიანი კათიონების მიმართ. კონცენტრაციის შემდგომი ზრდა კი იწვევს ცეოლიტის სელექტიურობის შემცირებას ყველა კათიონის მიმართ; როგორც ჩანს შედარებით მცირე ზომის კათიონების მიმოცვლის პროცესზე გავლენას ახდენს ლომონტიტის მიკრიფოროვანი კრისტალური

სტრუქტურის ზემოთ აღნიშნული თავისებურებანი. მიღებული შედეგებიდან ირკვევა, რომ შერჩეულ მეტალთა კათიონების შემთხვევაში ცეოლითის, როგორც ზედაპირზე ისე მისი კრისტალური სტრუქტურის ფორებში მიმდინარე იონმიმოცვლის წონასწორობის დამყარების პროცესი ნაკლებადაა დაკავშირებული კათიონების ზომებთან და მნიშვნელოვნადაა განპირობებული ცეოლითის სტრუქტურული მახასიათებლებით.

შესწავლილია ტემპერატურის გავლენა (50-80°C) ლომონტიტის იონმიმოცვლით ტევადობაზე ერთმუხტიანი კათიონების მიმართ. ტემპერატურის ზრდა იწვევს ლომონტიტის იონმიმოცვლითი ტევადობის ზრდას ყველა კათიონის მიმართ; ლითიუმის კათიონის შემთხვევაში 80°C-ზე შეინიშნება ტევადობის მნიშვნელოვანი ზრდა, რაც ალბათ გამოწვეულია ლითიუმის იონების დეჰიდრატაციის პროცესით, რომელიც აადვილებს მათ დიფუზიას ცეოლითის კარკასში და ზრდის ცეოლითის სორბციულ ტევადობას. ასევე დადგენილია, რომ ერთმუხტიან მეტალთა ქლორიდების წყალხსნარებით (0.1 – 0.5 N) დამუშავება იწვევს ლომონტიტის იონმიმოცვლითი ტევადობის ზრდას, ამასთან სელექტიურობის რიგი არ იცვლება.

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შეიძლება გამოვიტანოთ შემდეგი **დასკვნები**:

საქართველოს ლომონტიტშემცველი ქანებში ცეოლითური ფაზის შემცველობა საკმაოდ მაღალია, რაც განსაზღვრავს მათი მოპოვების პერსპექტივას;

ლომონტიტშემცველი ქანები ხასიათდება გარკვეული თერმო- და მჟავა-მედეგობით, მისაღები სორბციული და იონმიმოცვლითი ტევადობებით, რაც განაპირობებს მათი გამოყენების შესაძლებლობას ადსორბენტებისა და იონმიმოცვლელების სახით, აგრეთვე კატალიზურ სისტემებში და ნედლეულად ნანო-მასალების წარმოებაში.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. F.A.Mumpton. *La roca magica*: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. Proc. Acad. Sci. USA, 1999, v. 96, No 7, p. 3463-3470.
2. G.V.Tsitsishvili, T.G.Andronikashvili, G.N.Kirov, L.D.Filisova. Natural Zeolites. London: Ellis Horwood, 1992.
3. S.L.Urotadze, T.G.Andronikashvili, G.V.Tsitsishvili. Output of winter wheat grown on the soil enriched by a Laumontite-containing rock. Book of Abstracts of the ZEOLITE'02 Conference, Thessaloniki, 2002, pp.376-377; G.V.Tsitsishvili, S.L.Urotadze, T.G.Andronikashvili, N.A.Osipova, T.K.Kvernadze, V.G.Tsitsishvili. Application of Laumontite for Wheat Crop Increase. 8th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites “Zeolite 2010”. Book of Abstracts, Sofia, 2010, p. III-17 (www.zeolite2010.org/en/adstracts.html).
4. Н.И.Схиртлалзе. Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: АН ГССР, 1951.
5. W.M.Meier, D.H.Olson. Atlas of Zeolite Structure Types. Second revised Edition, 1987, p. 76-77.
6. Г.В.Цицишвили, С.Л.Уротадзе, Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова. Селективность ломонтита и сколецита к катионам щелочных и щелочно-земельных металлов. Украинский химический журнал, 2002, т. 68, № 9, с. 26-29.
7. В.Г.Цицишвили, С.Л.Уротадзе, Н.А.Осипова, Т.К.Квернадзе. Кинетика ионного обмена на ломонтите в динамических условиях. Изв. НАН Грузии, сер. химическая, 2007, т. 33, № 3, с. 329-332.

CHARACTERIZATION OF GEORGIAN LOMONTITES

Spartak Urotadze, Vladimer Tsitsishvili, Nanuli Dolaberidze, Nana Osipova, Tamar Kvernadze,
Manana Burdjanadze

SUMMARY

Integrated research on Georgian lomontite-containing tuffs and their modified (treated with water solutions of HCl and NH₄Cl) forms to create the scientific basis for their use. On the basis of X-ray diffraction pattern analysis zeolite phase content in rocks (50-90% in untreated samples) as well as a resistance to the treatment of ammonium chloride tuffs (to 3N) and hydrochloric acid (pre-1N) have been determined. Thermogravimetric methods shows the complete stability of crystalline microporous structure of lomontite to ~ 450°C. The chemical composition of lomontite-containing rocks, water sorption capacity, ion exchange capacity relative to alkali and alkali earth metal cations and ammonium cation, as well as the selectivity of the lomontite relative to single- and double-charged cations of metals have been discovered. Quite a high content of zeolite phase in rocks determines the prospect of their mining, and physico-chemical properties of lomontite-containing rocks give the basis of their applicability as adsorbents and ion exchangers, as well as in catalytic systems and as a raw material for the production of nano-materials.

ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУЗИНСКИХ ЛОМОНТИТОВ

С.Л.Уротадзе, В.Г.Цицишвили, Н.М.Долаберидзе, Н.А.Осипова, Т.К.Квернадзе,
М.Н.Бурджанадзе

РЕЗЮМЕ

Проведено комплексное исследование грузинских ломонтит-содержащих туфов и их модифицированных (обработанных растворами HCl и NH₄Cl) форм с целью сформировать научные основы их применения. С помощью рентгенофазного анализа установлено содержание в породах цеолитной фазы (50-90% в необработанных образцах), а также стойкость туфов к обработке хлоридом аммония (до 3N) и соляной кислотой (до 1N). Методами термогравиметрии показана полная стабильность кристаллической микропористой структуры ломонтита до ~450°C. Установлены химический состав ломонтит-содержащих пород, сорбционная ёмкость относительно паров воды, обменные ёмкости по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, и катиона аммония, а также селективность ломонтита к катионам одно- и двухзарядных металлов. Достаточно высокое содержание цеолитной фазы в породах определяет перспективность их добычи, а физико-химические свойства ломонтит-содержащих туфов обуславливают возможности их применения в качестве адсорбентов и ионообменников, а также в каталитических системах и в виде сырья для производства нано-материалов.

ვერცხლის შემცველი ანტიბაქტერიული სორბენტების მიღება და მათი ზოგიერთი მახასიათებელი

ნანული დოლაბერიძე, ვლადიმერ ციციშვილი, მანანა ნიჟარაძე, ნატო მირძველი,
ქეთევან ებრაღიძე

საქართველოს ბუნებრივი ფილიპსიტის საფუძველზე იონმიმოცვლის მეთოდით მიღებულია ანტიბაქტერიული სორბენტები, ვერცხლის სხვადასხვა შემცველობით. ქიმიური ანალიზის შედეგებზე დაყრდნობით, გამოთვლილია ვერცხლის იონების ჩანაცვლების ხარისხები ცეოლითის შიგარისტალურ სტრუქტურაში. დადგენილია, რომ მაღალკონცენტრირებული ვერცხლის ნიტრატის ხსნარით დამუშავება ამცირებს ადსორბციას წყლის ორთქლის მიმართ და ხელს უწყობს ცეოლითის სტრუქტურაში ვერცხლის იონების დაგროვებას, რაც შესაბამისად განაპირობებს მათი გამოყენების შესაძლებლობას მედიცინის შესაბამის დარგებში.

დღეისათვის, ვერცხლის შემცველი ცეოლითები ფართოდ გამოიყენებიან როგორც ყოფაცხოვრებაში, მაგალითად წყლის გასაწმენდად, ისე სამედიცინო პრაქტიკაში [1]. ცნობილია, ანტივირუსული და ანტიბაქტერიული ლითონების, მათ შორის, ვერცხლის კატიონების შემცველი ცეოლითური ბაქტერიციდული სორბენტების გამოყენების შესაძლებლობა ქირურგიაში-ინფიცირებული ჭრილობების მოსაშუშებლად, ოპერაციის შემდგომი ნაწიბურების შემცირების დასაჩქარებლად და სეპტიკური ბუნების გართულებებთან საბრძოლველად [2] ; სტომატოლოგიაში-პირის ღრუს გასასუფთავებლად (კბილებისა და ღრძილების მიკრობებით დაბინძურებული მიკრონაწილაკებისა და ცუდი სუნისაგან) [3] და სხვა.

ჩვენი კვლევის მიზანს შეადგენდა, დეტალურად შეგვესწავლა საქართველოს ადგილობრივი ნედლეულის, ბუნებრივი ფილიპსიტის იონმიმოცვლითი და ადსორბციული თვისებები. ჩვენივე კვლევებიდან დადგენილია, რომ აღნიშნული ცეოლითი ბევრად აღემატება პრაქტიკაში ფართოდ გამოყენებულ კლინოპტილოლიტს - იონმიმოცვლის ტევადობითა და ადსორბციისუნარიანობით [4].

ცეოლითის კრისტალურ სტრუქტურაში ვერცხლის იონების მაქსიმალური კონცენტრირების დასადგენად შევისწავლეთ სხვადასხვა კონცენტრაციის ვერცხლის ნიტრატის ურთიერთქმედება ფილიპსიტის ტიპის ცეოლითზე.

იონმიმოცვლისათვის გამოყენებული იყო მაღალი სისუფთავის კომერციული რეაქტივი ვერცხლის ნიტრატი სხვადასხვა კონცენტრაციით (0.056; 0.16; 0.26). ფილიპსიტის ვერცხლის ფორმის მისაღებად გამოვიყენეთ კარგად გარეცხილი და მშრალი ფილიპსიტის სტრუქტურის ცეოლითი გურიის რეგიონიდან- PSH.

იონმიმოცვლა ჩატარებული იყო ჰიდროთერმალურ პირობებში, დახურულ მინის ჭურჭელში 98-100°C-ზე მუდმივი მორევისას. დამუშავების ხანგრძლივობა-1სთ, ჯერადობა-5, თანაფარდობა მყარ ფაზასა და მარილხსნარს შორის 1:6.

საბოლოო პროდუქტი ირეცხებოდა ჭარბი მარილის მოცილებამდე და შრებოდა ჯერ ოთახის ტემპერატურაზე, შემდეგ თერმოსტატში 98-100°C-ზე. მიღებულია ანტიმიკრობული, ვერცხლშემცველი საშუალება პროლონგირებული ქმედების ანტიბიოქსიკური და ადსორბციის უნარით.

მყარი და თხევადი ფაზების შედგენილობა განისაზღვრებოდა ალური ფოტომეტრიისა და ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრიის მეთოდებით.

ქიმიური ანალიზის შედეგები უჩვენებს, რომ კატიონმოდიფიცირებისას არ იცვლება სილიკატური მოლეკული Si/Al, ე.ი. ცეოლითის შიგარისტალურ სტრუქტურაში საკუთრივ კატიონების ჩანაცვლება, თითქმის მუდმივი სილიკატური მოლეკულის პირობებში ხდება. კატიონების ჩანაცვლება ცეოლითის სტრუქტურაში მიმდინარეობს ჰიდრატაციის ხარისხის ცვლილების მიხედვით. დაბალი ჰიდრატაციის მქონე დიდი ზომის კატიონები ცეოლითის კრისტალურ სტრუქტურაში კარგად ჩანაცვლება.

როგორც ქიმიური ანალიზის შედეგებიდან ჩანს, ფილიპსიტის შემადგენლობაში შემავალი კალიუმი და ნატრიუმი ხასიათდება საკმაო ძვრადობით. ნაკლებად ძვრადი კატიონები კალციუმი და მაგნიუმი დაბალი კონცენტრაციებისას, ისე ინტენსიურად არ მიმოიცვლებიან ვერცხლის იონზე; ეს

ალბათ აიხსნება სტერიული ფაქტორის გავლენით დიფუზიის სიჩქარეზე, ცელოლის ფორიან სტრუქტურაში. ამას გარდა, ნაწილი ტუტე-მიწათა კატიონებისა, შემაჯავლი არაცელოლთურ მინარეში, საერთოდ არ მონაწილეობს იონმიმოცვლაში (ცხრ. 1).

ცხრილი 1. ფილიპსიტის შემადგენლობის ცვლილება

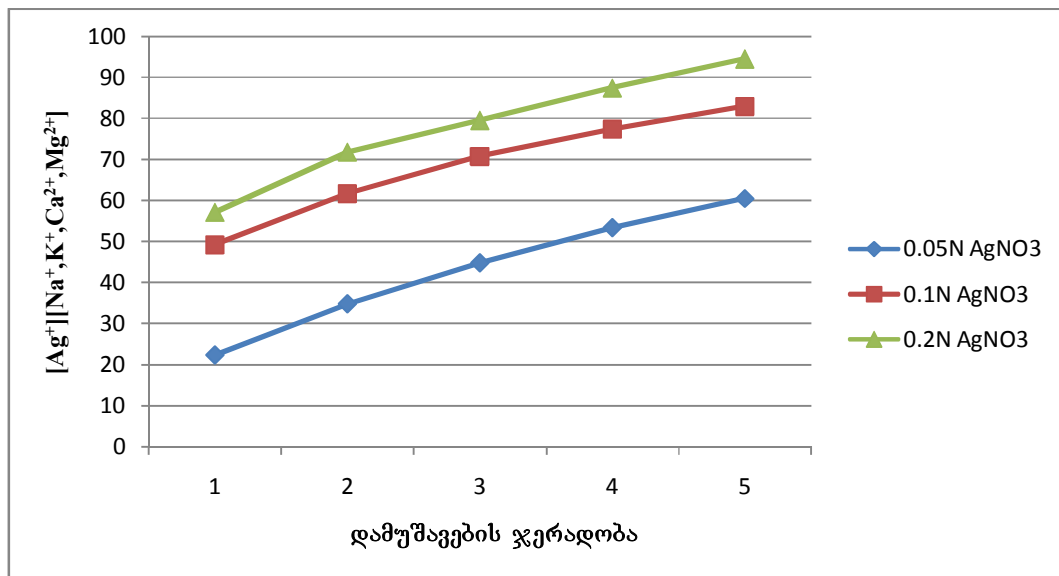
AgNO₃-ის 0.25. ხსნარით დამუშავებისას

კატიონი	E-მგ-ექვ/გ დამუშავებამდე	E-მგ-ექვ/გ დამუშავების ჯერადობა				
		1	2	3	4	5
		Na	0.90	0.63	0.53	0.3
K	0.51	0.46	0.40	0.32	0.18	0
Ca	0.54	0.48	0.40	0.30	0.14	0.05
Mg	0.50	0.49	0.45	0.40	0.35	0.20

შესწავლილია Ag-ის იონების ჩანაცვლების ხარისხის დამოკიდებულება დამუშავების ჯერადობაზე ფილიპსიტის, სხვადასხვა კონცენტრაციის AgNO₃-ის ხსნარით დამუშავებისას.

ცელოლის სტრუქტურაში არსებული პირველადი კატიონების ვერცხლის კატიონებზე ჩანაცვლების ხარისხის გამოთვლა ხორციელდებოდა საწყის და შესაბამის მოდიფიკაციებში პირველადი კატიონების ოქსიდების სხვაობით.

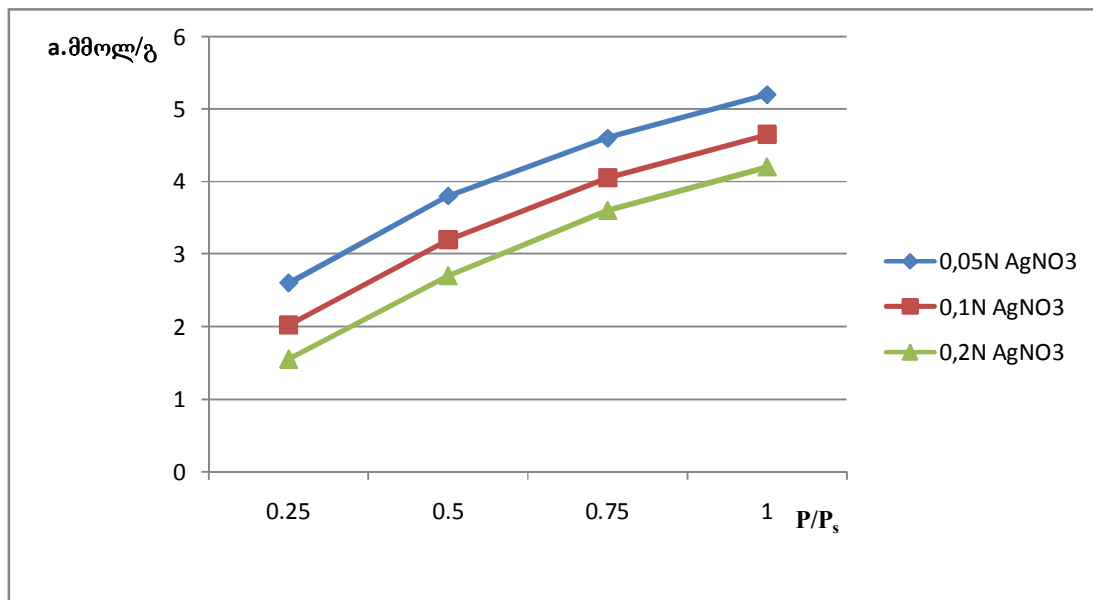
გამოთვლილი ჩანაცვლების ხარისხების მნიშვნელობები აჩვენებს, რომ ვერცხლის ნიტრატის კონცენტრაციის ზრდა პირდაპირპროპორციულია ცელოლის სტრუქტურაში ვერცხლის კატიონების ჩანერგვის, რომელიც იზრდება დამუშავების რიცხვის ზრდასთან ერთად (ნახ. 1).



ნახაზი 1. Ag⁺-ის ჩანაცვლების დამოკიდებულება დამუშავების ჯერადობაზე PSH-ის კრისტალურ სტრუქტურაში

შესწავლილია წყლის ორთქლის აღსორბცია Ag-ის ფორმის ცელოლისათვის, ვერცხლის იონების სხვადასხვა შემცველობით, იზოპიესტიკური მეთოდით, ოთახის ტემპერატურაზე, რომელიც უფრო დეტალურად ახასიათებს წვრილდისპერსულ სორბენტებს, ვიდრე ექსიკატორული მეთოდი, განსაკუთრებით წყლის ორთქლის დაბალ ფარდობით წნევებზე.

წყლის ორთქლის სორბციის გაზომვის წინ ნიმუშები გამოიწვებოდა მუფელის ღუმელში 250⁰ C-ზე მუდმივ წონამდე მიყვანამდე. წყლის ორთქლის აღსორბციის გაზომვისას წონასწორობის დასადგენად, ბიუქსებში მოთავსებული ნიმუშები ყოვნდებოდა ექსიკატორში 90სთ-ის განმავლობაში-წყლის ორთქლით სრულ გაჯერებამდე. როგორც ნახ.2-დან ჩანს, ჩვენს მიერ სინთეზირებული ვერცხლის შემცველი წვრილდისპერსული ნიმუშების აღსორბციისუნარიანობა მცირდება, ჩანაცვლების ხარისხის ზრდასთან ერთად.



ნახაზი 2. სხვადასხვა კონცენტრაციის ვერცხლის ნიტრატით დამუშავებული PSH-ის წყლის ორთქლის აღსორბცია(25⁰C)

ამგვარად, საქართველოს ბუნებრივი ფილიპსიტის საფუძველზე, მიღებულია Ag-ის ფორმის ანტიბაქტერიული ნანოცეოლითური მასალები-ვერცხლის იონების სხვადასხვა შემცველობით, რომელთა გამოყენება შესაძლებელია მედიცინის სხვადასხვა დარგში.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. http://vector_vita.narod.ru/Documents/2005/1b_zeolite.htm. Н.А.Богданчикова, В.А.Бурмистров, Г.В.Одегова, П.П.Родионов, К.Ю.Михайлов, Б.Концепсион, Г.Родригос-Фуентес. Сравнительная оценка антимикробной активности серебросодержащих цеолитов.
2. Блажитко Е.М., Бугайченко Н.В., Шорина Г.Н., Ильина В.Н. Микробиологическая характеристика раневого инфекционного процесса при использовании ионообменных сорбентов. Хирургия, 2003, №11, с.33-36.
3. Ogawara Akira. Jp 22833/28/Sanpo Seyaku KK/20.11.1990.
4. Tsitsishvili G., Tsitsishvili V., Dolaberidze N., Alelishvili M., Mirdzveli N., Nijaradze M. Characterization and Modification of Natural Phillipsites from Georgia.- Journal of Porous Materials.-Zeolite'02. Kluver Academic Publishers Manufactured in The Netherlands, 2002, III, p.57-60.

OBTAINING AND SOME CHARACTERISTICS OF SILVER-CONTAINING SORBENTS

Nanuli Dolaberidze, Vladimer Tsitsishvili, Manana Nijaradze, Natalia Mirdzveli, Ketevan Ebraldize

SUMMARY

Based on natural Georgian phillipsite, antibacterial sorbents with different content of silver have been obtained by ion exchange method. Values of the degree of substitution of silver ions in the crystal structure of zeolite are calculated on the basis of the results of the chemical analysis. It is determined that processing of natural phillipsite by a highly concentrated solution of silver nitrate leads to a decrease in water vapor adsorption zeolite and contributes to the accumulation of silver ions in it, that determines possibility of application of a modified zeolite in the relevant branch of medicine.

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ

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

РЕЗЮМЕ

На основе природного грузинского филлипсита методом ионного обмена получены антибактериальные сорбенты с различным содержанием серебра. На основе результатов химического анализа рассчитаны значения степени замещения ионами серебра в кристаллической структуре цеолита. Установлено, что обработка природного филлипсита высококонцентрированным раствором нитрата серебра приводит к уменьшению адсорбции паров воды цеолитом и способствует накоплению в нём ионов серебра, что определяет возможность использования модифицированного цеолита в соответствующей отрасли медицины.

Посвящается памяти Георгия Владимировича Цицишвили

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕОЛИТА NaX

Л.Н.Квитковский, Е.Т.Астахова, Х.Р.Верхоляк

Национальный университет «Львовская политехника», кафедра химической технологии переработки нефти и газа, г. Львов, Украина; kwitkowskyj@gmail.com

Известно, что кристаллическая решетка синтетического цеолита состоит из Si–Al–O кубооктаэдров, связанных между собой кислородными мостиками. В зависимости от соотношения кремния и алюминия в кубооктаэдре, взаимное расположение последних в пространстве меняется и, таким образом, получается кристаллическая структура типа А, X, У и др.

Элементарная ячейка синтетического цеолита представляет собой ажурное строение из кубооктаэдров, которые образованы из шестичленных колец, состоящих из ионов Si^{+4} , Al^{+3} , O^{-2} . Они образуют два типа полостей, а именно: малые, находящиеся в кубооктаэдрах, и большие, образованные кубооктаэдрами и кислородными мостиками. Цеолит типа А имеет элементный состав $12Na \cdot 12Al \cdot 12Si \cdot 48O$. Структура элементарной ячейки определялась методом Фурье-анализа. Было принято, что ионообменные катионы располагаются в просвете большого проходного окна: два ионообменных одновалентных катиона одной ячейки и два – смежной ячейки, всего четыре. На размер большого проходного окна влияет размер ионообменного катиона.

В литературе достаточно широко описан ионный обмен на цеолитах, который рассматривается по примеру ионообменников. Целью замещения катионов Na^+ на K^+ , Li^+ и Ca^{++} является выявление влияния природы ионообменного катиона на адсорбционные свойства цеолитов типа А. Размер иона натрия составляет 0,099 нм, лития – 0,068 нм, калия – 0,133 нм и кальция – 0,104 нм. При замене ионообменного катиона натрия на калий размер проходного окна, естественно, уменьшился. Но когда натрий был заменен на литий, и размер проходного окна уменьшился, тогда стали предполагать, что часть ионообменного катиона может мигрировать в другие места элементарной ячейки.

Тогда возникла идея дискретного замещения катиона: одного, двух, трех, четырех. Для решения поставленной задачи первым этапом было изучение закономерности ионного равновесия: $\frac{Me}{Me+Na}$ в цеолите и $\frac{Me}{Me+Na}$ в растворе.

Для этого исходный образец цеолита NaA предварительно выдерживали в эксикаторе над раствором серной кислоты с относительной упругостью паров $P/P_s=0,3$ при 20 °С, что очень близко к относительной влажности в лаборатории. При этом влажность его составляла 23,8 %, т.е. образец содержал 76,2 % дегидратированного цеолита NaA, что и использовали в дальнейших расчетах.

Ионный обмен проводили раствором с рассчитанным соотношением $\frac{Me}{Me+Na}$. Замещающий катион вводили в систему в виде хлорида соответствующего металла. Соотношение катионов $\frac{Me}{Me+Na}$, г – экв., в растворе использовали всегда постоянное: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9. Для каждого опыта использовали пять растворов при вышеуказанных соотношениях. Цеолит обрабатывали раствором с таким расчетом, чтобы количество замещающего катиона было в 100 раз больше количества, необходимого для полного замещения катиона в данном образце. Замещение проводили в течение 2-3 суток с периодическим перемешиванием. После этого цеолит отфильтровывали, промывали его дистиллированной водой до негативной реакции на анион Cl^- , высушивали при 100 °С в сушильном шкафу и помещали в эксикатор над серной кислотой при

концентрации, соответствующей $P/P_s=0,3$ при 20°C . После выдерживания в эксикаторе в течение 4 суток для каждого образца проводили полный химический анализ по следующей схеме.

Навеску цеолита (0,5 г) растворяли в 10 мл концентрированной соляной кислоты. Кислоту удаляли выпариванием досуха на песчаной бане. Осадок растворяли в горячей воде и переносили в мерные колбы на 500 мл. Нерастворимую в воде кремниевую кислоту отфильтровывали. По количеству отфильтрованного осадка определяли содержание SiO_2 в цеолите. В фильтрате методом пламенной фотометрии определяли Na^+ , K^+ , Li^+ , а Ca^{++} - трилометрическим методом. По результатам анализа построены графики в координатах $\frac{Me}{Me+Na}$ (цеолит) – $\frac{Me}{Me+Na}$ (раствор), что отвечает уравнению $\frac{Y}{1-Y} = K \frac{X}{1-X}$, из которого определяли коэффициент пропорциональности k .

Таким образом, на основе зависимости степени ионного обмена для K^+ , Li^+ и Ca^{++} от характеристик равновесной среды можно получить образцы цеолита типа А с наперед заданной степенью замещения. Для этого брали навеску исходного цеолита NaA , в которой в соответствии с анализом содержится определенное количество иона натрия (20,1 % Na_2O). Готовили раствор хлорида катиона, который необходимо заместить, при определенных рН и концентрации в таком количестве, чтобы для заданной степени ионного обмена выдерживался материальный баланс равновесия. Результаты анализа приведены в таблице.

Таблица. Характеристика синтетических цеолитов типа А

Цеолит	Степень замещения, %	Химический состав				Адсорбционный объем ($\text{cm}^3/\text{г}$), рассчитанный:		
		Na_2O	MeO_x	SiO_2	Al_2O_3	по изотерме W_0	с учетом изменения массы элемент. ячейки	с учетом изменения массы элемент. ячейки и размера катиона
NaA-265	–	21,10		42,25	36,65	0,3097	0,3097	0,3097
0,25Li 0,75NaA	25,1	16,35	2,63	44,30	36,72	0,2849	0,2786	0,3218
0,50Li 0,50NaA	49,5	11,15	5,35	44,60	38,90	0,3578	0,2869	0,3385
0,75Li 0,25NaA	74,8	5,70	8,30	46,00	40,00	0,3592	0,2957	0,3459
LiA	100,0	–	11,45	47,20	42,35	0,3671	0,3052	0,3580
0,25K 0,75NaA	26,0	15,20	8,11	41,00	35,79	0,2867	0,2632	0,3303
0,50K 0,50NaA	50,4	10,00	15,25	40,00	34,75	0,3135	0,2562	0,3026
0,75K 0,25NaA	73,9	5,10	21,85	39,10	33,95	0,2911	0,2496	0,2749
KA	100,0	–	28,90	38,10	33,00	0,2832	0,2432	0,2472
0,25Ca 0,75NaA	25,6	15,80	4,90	42,45	36,85	0,2659	0,2721	0,2664
0,50Ca 0,50NaA	49,2	10,80	9,52	42,65	37,05	0,2909	0,2735	0,2856
0,75Ca 0,25NaA	72,0	6,02	13,95	42,85	37,15	0,3202	0,2749	0,3048
CaA	100,0	–	19,50	43,15	37,35	0,3233	0,2763	0,3240
0,25Ca 0,75KA	25,8	21,10	4,55	39,30	34,05			
0,50Ca 0,50KA	50,5	15,20	9,25	40,50	35,05			
0,75Ca 0,25KA	73,2	8,45	13,75	41,60	36,20			

Исследование полученных образцов подтверждает теоретические положения о строении кристаллического каркаса цеолитов. Ионный обмен практически не нарушает общей структуры кристаллической решетки, хотя в присутствии лития в качестве ионообменного катиона, по-видимому, имеет место частичное изменение пространственного размещения

основных кубооктаэдров. Аналогичные закономерности ионного обмена наблюдаются при ионном обмене в природных цеолитах и глинах.

Известно, что элементарная ячейка цеолита типа А имеет две полости – большую и малую. Объем большой составляет $0,776 \text{ нм}^3$, малой – $0,150 \text{ нм}^3$. Малая полость не принимает участия в адсорбции из-за малого ($0,220 \text{ нм}$) размера проходного окна. Объем элементарной ячейки составляет $1,482 \text{ нм}^3$. Если от него отнять объемы большой и малой полостей, то на долю ионного каркаса останется $0,555 \text{ нм}^3$. В то же время, если рассчитать объем ионного каркаса элементарной ячейки по данным ионных радиусов, то он будет равен $0,187 \text{ нм}^3$, то есть в три раза меньше. Этот факт указывает на то, что объединение ионов в каркас сложной кристаллической решетки отличается от непористых твердых тел, и может меняться в определенных границах под воздействием ионообменного катиона. Объем ионообменного катиона в цеолите *NaA* составляет 6,7 %, но если учесть фактический объем решетки, то он будет составлять до 20 % от объема больших полостей. Так как величина адсорбции измеряется на единицу массы адсорбента, замена ионообменного катиона натрия на другие катионы вызывает изменение адсорбционного объема цеолита из-за изменения массы элементарной ячейки. Чем больше масса ячейки, тем меньше ячеек приходится на единицу массы цеолита и, соответственно, при постоянном объеме полостей общий адсорбционный объем единицы массы цеолита должен уменьшаться, и наоборот. Кроме того, размеры ионообменных катионов, размещенных в области адсорбционных полостей, также влияют на адсорбционный объем ячейки. Как следует из таблицы, для большинства цеолитов адсорбционный объем, рассчитанный по изменению массы элементарной ячейки и изменению размера катионов, более точно совпадает с экспериментальными данными, полученными при расчете изотерм, по сравнению с объемом, рассчитанным только по изменению массы элементарной ячейки. Для цеолита *LiA* адсорбционный объем на единицу массы должна увеличиться на 12 % вследствие уменьшения массы элементарной ячейки и на 4 % – из-за изменения объема ионообменных катионов, по сравнению с натриевой формой цеолита, и равняться $0,358 \text{ см}^3/\text{г}$, тогда как эта величина, рассчитанная по изотерме, составляет $0,367 \text{ см}^3/\text{г}$. Для цеолита *CaA* адсорбционный объем должна увеличиться на 2 % за счет изменения массы элементарной ячейки и на 3 % – за счет изменения объема ионообменных катионов, и составлять $0,324 \text{ см}^3/\text{г}$ (экспериментальная величина – $0,323 \text{ см}^3/\text{г}$). Для калиевой формы адсорбционный объем должен уменьшиться на 11 % за счет увеличения массы элементарной ячейки и на 9 % – за счет увеличения объема ионообменных катионов, и составить $0,2472 \text{ см}^3/\text{г}$, тогда как на основе данных экспериментальных исследований эта величина равняется $0,2834 \text{ см}^3/\text{г}$. Из полученных данных следует, что только для калиевой формы рассчитанное значение адсорбционного объема меньше экспериментального. Это, по-видимому, можно объясняется тем, что катион калия влияет на кристаллическую структуру *Al-Si-O*-каркаса элементарной ячейки цеолита таким образом, что увеличиваются проходные окна малых адсорбционных полостей, открывая к ним доступ молекулам адсорбата. Это и вызывает увеличение экспериментального адсорбционного пространства, по сравнению с теоретическим.

Полученные данные являются удобной количественной оценкой пригодности адсорбента для создания адсорбционного процесса разделения смесей веществ, молекулы которых мало отличаются по размерам молекул. Кроме того, образцы могут служить шаблоном установления адсорбционных кинетических диаметров не шарообразных молекул разнообразных соединений.

Посвящается памяти Георгия Владимировича Цицишвили

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИОНОБМЕННОГО КАТИОНА НА РАЗМЕР ПРОХОДНОГО ОКНА В ЦЕОЛИТЕ ТИПА NaA

Е.Т.Астахова, Л.Н.Квитковский, И.А.Демчак

Национальный университет «Львовская политехника», кафедра химической технологии переработки нефти и газа, г. Львов, Украина; kwytkowski@gmail.com

Для определения размера проходного окна цеолита используется метод «щупов»: испытуемый образец приводят в контакт в паровой или жидкой фазах с рядом индивидуальных веществ, отличающихся размерами молекул. При этом часть соединений сорбируется, а часть – не сорбируется. Для каждого соединения рассчитываются критические размеры молекул на основании ионных радиусов атомов, входящих в их состав. Таким образом, зная, какие соединения сорбируются, а какие – нет, и зная их размеры, можно сделать заключения о размерах проходных окон. При этом не учитывалось то обстоятельство, что эффективный размер молекул не является постоянной величиной, а зависит от температуры.

В кинетической теории газов делается допущение о том, что молекулы являются как бы абсолютно упругими и несжимаемыми шарами. Однако молекула в определенных условиях может деформироваться. Средняя статистическая величина возможного минимального сближения (имеется в виду расстояние между центрами тяжести атомов) двух атомов газа представит собой эффективный диаметр молекулы, который является функцией температуры в виде:

$$\sigma_t^2 = \sigma_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right)$$

где σ_t – кинетический эффективный диаметр молекул; σ_∞ , C – постоянные для каждого вещества.

Методика определения кинетического диаметра проходного окна синтетического цеолита заключалась в определении температуры, ниже которой не происходит сорбция газа–щупа. Указанная температура принималась за температуру начала сорбции. Затем подсчитывался эффективный кинетический диаметр газа для указанной температуры. Полученная таким образом величина и является эффективным размером проходного окна цеолита.

Нами предложена динамическая методика определения температуры начала сорбции. Образец исследуемого цеолита помещался в ампулу, где в течение определенного времени нагревался при 400 °С при откачивании форвакуумным насосом для удаления следов воды. Затем ампула с образцом охлаждалась до температуры жидкого азота и подсоединялась к измерительной бюретке, заполненной газом–щупом. Выдерживалось определенное время, и затем температура медленно повышалась. Вначале адсорбция не происходила, газ–щуп в межзерновом пространстве с

повышением температуры расширялся, что фиксировалось измерительной бюреткой. Так происходило до определенной температуры. Дальнейшее повышение температуры, на небольшом участке, не изменяло объема в измерительной бюретке. После чего повышение температуры приводило к уменьшению объема газа в бюретке, что указывало на сорбцию. Интервал температур, при котором не происходит изменение объема газа—щупа в измерительной бюретке, невелик и составляет всего 2-4 °С. Поэтому за температуру начала сорбции принималась температура начала этого интервала.

Для определения размера проходного окна следует выбирать такой газ—щуп, который будет сорбироваться при низких температурах. Точность замера газа в измерительной бюретке определяет точность определения температуры начала сорбции. На точность отсчета будет влиять также количество взятого для определения цеолита: чем его больше, тем выше точность.

Поэтому измерительная бюретка была изготовлена так, что давала возможность отсчета примерно $0,01 \pm 0,001 \text{ см}^3$. Тогда количество загрузки адсорбента выбиралось с таким расчетом, чтобы измерительная бюретка могла регистрировать прохождение газа—щупа через 5-10 % поверхностных проходных окон на кристалликах цеолита. Таким требованиям отвечала загрузка в 1,8-2,0 г. Ампула для загрузки исследуемого образца изготовлялась из кварцевого стекла, в которую была впаяна термопара для замера температуры. Скорость повышения температуры была принята 1 °С в 3 мин. Ампула с цеолитом помещалась в обогреватель и при температуре 400 °С вакуумировалась в течение 2-х часов. Затем постепенно охлаждалась до температуры жидкого азота или кислорода. Соединялась с измерительной бюреткой, заполненной газом—щупом. После чего жидкий азот из дюара удалялся, и скорость прогрева ампулы автоматически поддерживалась программным приспособлением в результате нагрева либо подачи небольшого количества жидкого азота. Изменение температуры в ампуле регистрировалось потенциометром. Одновременно в термостатированной бюретке с ртутным затвором поддерживалось постоянное давление и замерялось количество поглощенного исследуемым образцом цеолита газа—щупа.

Результаты исследования образцов цеолита по приведенной выше методике представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, при определении размеров проходных окон цеолитов по предложенной методике при помощи разных газов результаты мало отличаются между собой, что указывает на возможность применения этой методики для достижения поставленной цели. Размер проходного окна цеолита $0,25K$ $0,75NaA$ закономерно уменьшается. Увеличение степени замещения Na^+ на K^+ приводит к остановке адсорбции в интервале исследуемых температур. Ar , Kr Xe на кальциевых формах цеолита адсорбируются в момент заполнения ампулы газом при температуре его кипения, но не выше минус 196 °С, что указывает на увеличение размера проходного окна кальциевых форм цеолита по сравнению с исходным образцом.

Таким образом, описанная методика дает сходимые результаты при использовании разных газов–щупов в довольно широком температурном интервале. Такая кинетическая оценка размера проходного окна цеолита является наиболее удобной при подборе адсорбента для разделения газовых смесей.

Таблица 1. Температуры начала сорбции (°С) и отвечающие им размеры кинетических диаметров (нм) проходных окон образцов цеолитов А

Цеолит	Ar		Kr		Xe		σ_t^{cp}
	t	σ_t	t	σ_t	t	σ_t	
NaA-265	176	0,464	103	0,465	52	0,472	0,464
0,25Li 0,75NaA	166	0,453	87	0,453	68	0,467	0,453
0,50Li 0,50NaA	151	0,436	67	0,437	нс		0,436
0,75Li 0,25NaA	116	0,408	3	0,415	нс		0,411
LiA	90	0,397	52	0,402	нс		0,400
0,25K 0,75NaA	43	0,360	нс		нс		0,360
0,50K 0,50NaA	нс		нс		нс		
0,75K 0,25NaA	нс		нс		нс		
KA	нс		нс		нс		
0,25Ca 0,75NaA	с		с		90	0,544	0,544
0,50Ca 0,50NaA	с		с		с		
0,75Ca 0,25NaA	с		с		с		
CaA	с		с		с		

Примечание: с – сорбируется в момент заполнения ампулы газом при температуре его кипения, но не ниже –196 °С; нс – не сорбируется при нагревании до +100 °С.

В состав элементарной ячейки входят, кроме больших полостей, также малые полости с проходным окном порядка 0,20-0,25 нм. Размер довольно мал, и адсорбция не должна иметь места, но при исследовании адсорбционной способности цеолита типа X оказалось, что емкость их превышает объем больших полостей. Поэтому рядом автором было высказано предложение, что в этих цеолитах для простейших соединений, таких как вода и азот, доступны также и малые полости. Для проверки данного предположения с целью определения размера проходного окна малой полости был использован метод «щупов» с применением таких газов, как гелий и неон.

В качестве объекта исследования было взято четыре образца цеолитов: NaA, CaA, CaX и NaX. По принятой методике была изучена сорбция гелия и неона в интервале температур от минус 196 до плюс 400 °С, что соответствовало кинетическому диаметру от 0,210 до 0,516 нм. Изобары десорбции представлены на рисунке 1. При наличии проходных окон в малые полости с размерами, отвечающими кинетическим диаметрам газа–щупа, на десорбционной кривой должны были наблюдаться площадки или даже подъемы, указывающие на заполнение малых полостей.

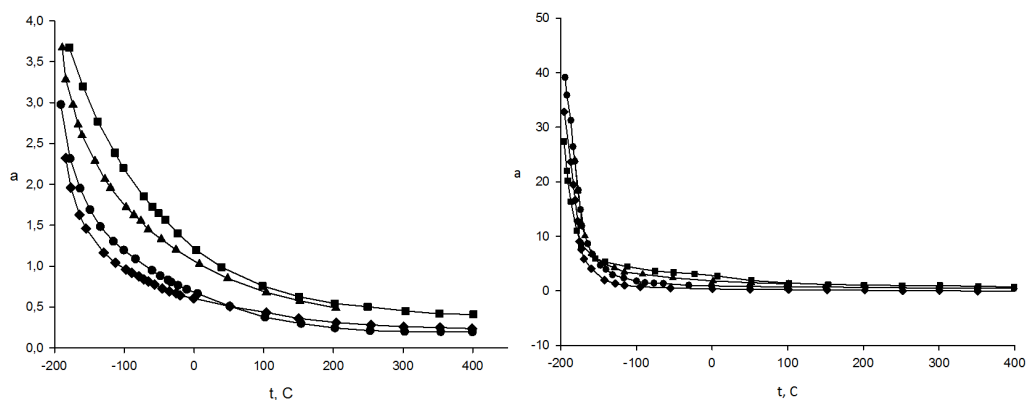


Рисунок 1. Изобары адсорбции гелия (а) и неона (б) на NaA (◊), CaA (●), CaX (Δ) и NaX (◻)

Однако, на экспериментальной десорбционной кривой для гелия на цеолитах CaA, CaX и NaX наблюдается некоторое подобие перегиба в области температур минус 100 ± 0 °C. Это может указывать на незначительное количество проходных окон в малые полости.

Объем малых полостей составляет примерно 18-19 % от объема больших, величина значительная, но при мало адсорбирующихся газах в кинетическом режиме, возможно, будет трудно заметить. Для дополнительного уточнения проводилось фиксированное определение величины адсорбции для всех образцов. Проводили вакуумирование ампулы с образцом, затем ее охлаждали до минус 196 °C, выдерживали определенное время и медленно заполняли газом-щупом. Определяли количество сорбированного газа, затем повышали температуру до 0 °C, снова медленно охлаждали в атмосфере газа до исходной температуры и отмечали количество поглощенного газа (табл. 2).

Таблица 2. Сорбция инертных газов цеолитами при двух температурах

Газ	Цеолит	Сорбция, см ³ /г, при			Газ	Цеолит	Сорбция, см ³ /г, при		
		Первом охлаждении	нагревании до 0°C,	Втором охлаждении			Первом охлаждении	нагревании до 0°C,	Втором охлаждении
He	NaX	3,52	1,26	3,52	Ar	NaX	161,5	4,8	162,5
	CaX	3,28	1,14	3,28		CaX	195,0	4,6	195,0
	CaA	2,65	0,70	2,65		CaA	114,0	5,9	114,0
	NaA	2,35	0,67	2,35					
Ne	NaX	32,80	2,50	32,80	H ₂	NaX	102,0	1,1	102,0
	CaX	40,50	2,30	40,20		CaX	101,0	0,7	101,5
	CaA	41,40	1,20	41,40		CaA	132,0	0,6	132,0
	NaA	33,70	1,10	31,00					

Как следует из таблицы 2, сорбция газов при первом и втором охлаждении на всех взятых образцах одинаковая, что указывает на сомнительное участие в адсорбции малых полостей октаэдров.

აირ-მატარებლის აქტივაცია C₁-C₅ ნორმალური ალნაბოვის ერთატომიანი სპირტის ორთქლით აირ-თხევად ქრომატოგრაფიაში

ლუბა ეპრიკაშვილი, თეიმურაზ კორძახია, ნინო ფირცხალავა,
მარინე ზაუტაშვილი, მაია ძაგანია

ქრომატოგრაფიული დაყოფის პროცესში აირ-მატარებლის როლი იზრდება თუ ის გამდიდრებულია ორგანული აქროლადი დანამატის ორთქლით. სამუშაოში ნაჩვენებია, რომ აირ-მატარებლის დანამატად ერთი და იგივე ჰომოლოგიური რიგის ნაერთების გამოყენება ბუნებიდან (აქროლადობა, დუდილის ტემპერატურა, მოლეკულური მასა) გამოდინარე ანიჭებს მათ ელუენტ-გამომძეველის როლს ან იხსნებიან უძრავ სითხეში და წარმოქმნიან ბინარული შედგენილობის სტაციონალურ ფაზას. ის ხელს უწყობს მრავალკომპონენტიანი სისტემის უფრო სრულ დაყოფას.

აირადი ქრომატოგრაფია – კვლევის ერთ-ერთი ყველაზე პერსპექტიული ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდია, რომელიც დღეისთვის დინამიურად ვითარდება. ბოლო ათწლეულის მანძილზე შეინიშნება ქრომატოგრაფიის ანალიზური მეთოდიდან დამოუკიდებელ მეცნიერულ დისციპლინად ჩამოყალიბების ტენდენცია, რომელიც ქიმიურ, ფიზიკურ და ბიოლოგიურ მეცნიერებებთან დაკავშირებულია არა მხოლოდ იმით, რომ სულ უფრო მეტი ახალი ობიექტის ანალიზი და კვლევა შესაძლებელია არამედ იმითაც, რომ ქრომატოგრაფიული პროცესების მიმდინარეობის დროს განსაზღვრელი ხდება ბევრი ახალი ტიპის მოვლენა.

სამწუხაროდ, მკვლევარების მიერ ყოველთვის არ განიხილებოდა სამუშაო პირობებზე მოძრავი ფაზის გავლენა ისეთ ფაქტორად, რომლის ვარირება პრობლემის გადაწყვეტის საშუალებას იძლევა, რადგან ბევრი მათგანი აირ-მატარებლის ტრანსპორტირებად აგენტად მიიჩნევა. მის გავლენას დაყოფის სიზუსტეზე უკავშირებდნენ ნაკადის სიჩქარეს, რომელსაც ქრომატოგრაფიული ზონების გართხმის გამომწვევ მიზეზად თვლიდნენ. აირ-მატარებლისთვის “აქტიური” და სატრანსპორტო ფუნქციების მინიჭება ხელს უწყობს მთელი რიგი შესაძლებლობების რეალიზებას ისეთი ეფექტების ხარჯზე, რომელიც ტრადიციულ აირად ქრომატოგრაფიაში ჩანაწიბიანი სვეტების ჩვეულებრივი ეფექტურობის დროს არ განიხილებოდა, როგორც ნივთიერებათა დაყოფის ხარისხზე მნიშვნელოვნად მოქმედი ფაქტორი.

აირ-თხევად ქრომატოგრაფიაში აირ-მატარებლის აქტიური როლის კვლევა მთელი რიგი სამუშაოების [1-3] შესწავლის საგნად იქცა. იგი გავლენას ახდენს როგორც დაყოფის თერმოდინამიკურ (განაწილების კოეფიციენტები, შეკავების დროები), ასევე კინეტიკურ (სვეტის ეფექტურობა, აირ-მატარებლის ოპტიმალური სიჩქარე) პარამეტრებზე.

ჩვენს მიერ აღრე შესრულებულ სამუშაოში დადგინდა, რომ როგორც აირ-აღსორბციულ, ასევე აირ-თხევად ქრომატოგრაფიაში აირ-მატარებლის ბუნება გარკვეულ გავლენას ახდენს საანალიზო ნარევის დაყოფის ხასიათზე. აირ-მატარებლის გვარობაზე დამოკიდებულებით ადგილი აქვს შეკავების დროების შემცირებას და ქრომატოგრაფიაზე ელუირებული ნაერთების პიკების სიმეტრიულობის ზრდას შემდეგი თანმიმდევრობით: He>N₂>Ar>CO₂ [4]. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ აირ-მატარებელი თავისი ბუნებიდან გამომდინარე წარმოადგენს არა მარტო ტრანსპორტირებად აგენტს, არამედ ელუენტ-გამომძეველისაც.

სორბატის ფარდობით შეკავების სიდიდეებზე აირ-მატარებლის ბუნების (He<N₂<Ar<CO₂) გავლენა ნაჩვენებია კაპილარულ აირ-თხევად ქრომატოგრაფიაში [1]. ქრომატოგრაფიული დაყოფის პროცესებში აირ-მატარებლის როლი კიდევ უფრო იზრდება, თუ ის გამდიდრებულია აქროლადი ორგანული დანამატების ორთქლით. აირ-მატარებლის ასეთი აქტივაციის დროს მისი ბუნება ხდება მნიშვნელოვანი ფაქტორი, რომელიც განსაზღვრავს როგორც ქრომატოგრაფიული ზონების შეკავებას, ასევე რეგისტრირებული პიკის ფორმას [5,6].

სავარაუდოდ აირ-მატარებლის ორგანული დანამატები, ძირითადად ორ ფუქციას ასრულებენ: პირველი – მოძრავი ფაზა მოქმედებს არა მხოლოდ როგორც ელუენტი, არამედ როგორც

გამომდევბელი, რომელიც ხელს უწყობს ქრომატოგრაფიებადი ნაერთების შეკავების დროების შემცირებას და მეორე – ორგანული დანამატების უძრავ სითხეში გახსნაწვევს ბინარული სტაციონალური ფაზის წარმოქმნას. მისი შემადგენლობა კი განსაზღვრავს სორბატის შეკავების ხასიათს. უმეტეს სამუშაოში [4-6] ორგანული დანამატების შერჩევა ხდება ძირითადად მათი აქროლადობის მიხედვით, გარკვეული კანონზომიერების გარეშე.

ჩვენი კვლევის მიზანია მოდელური ნარეგების დაყოფის ხასიათზე ერთი და იგივე ჰომოლოგიური რიგის ნაერთების ორთქლით გაჯერებული აირ-მატარებლის გავლენის შესწავლა.

ექსპერიმენტული ნაწილი

ექსპერიმენტი ჩატარდა ქრომატოგრაფზე “ქრომ-4” (ჩეხეთი) ჩანაწობიან სვეტზე (სიგრძე - 4,7მ; შიგა დიამეტრი - 3მმ); სტაციონარული ფაზა-1,2,3 ტრის(β-ციანეტოქსი) პროპანი, რომელიც 10% რაოდენობით დაფენილია 0,25-0,3 მმ მარცვლოვანობის მყარ სარჩულზე – ცელიტი-545. ამ ფაზის მაქსიმალური სამუშაო ტემპერატურაა 180°C, პოლარობა რორშნიდერის მიხედვით - 99-100, კარგად იხსნება ქლოროფორმში და აცეტონში [7,8]. ქრომატოგრაფიული სვეტის ტემპერატურაა - 100°C, ამორთქლებლის ტემპერატურა - 220°C, იზოთერმული რეჟიმი.

აირ-მატარებლად გამოყენებული იყო აზოტი, როგორც სუფთა სახით (ეტალონი), ასევე მეთანოლის, ეთანოლის, პროპანოლის, ბუთანოლისა და პენტანოლის ორთქლით გამდიდრებული. აირ-მატარებლის გაჯერება ხდებოდა აზოტის ნაკადის გატარებით ბარბატორში, რომელიც შევსებული იყო C₁-C₅ ნორმალური აღნაგობის სპირტების გაუწყლოებული ხსნარებით. მისი ხარჯი შეადგენდა 30მლ/წთ. მოდელურ სისტემებად გამოყენებული იყო: 1) C₅-C₁₀ ნორმალური აღნაგობის ნახშირწყალბადები; 2) ბენზოლი, ტოლუოლი, ეთილბენზოლი, ო-ქსილოლი, მ-ქსილოლი, პ-ქსილოლი.

შედეგები და მათი განხილვა

ქრომატოგრაფიული პროცესების ძირითად მახასიათებლებს წარმოადგენენ საანალიზო ნაერთების შეკავების, დაყოფისა და პიკის სიმეტრიულობის პარამეტრები.

შეკავების პარამეტრის სიდიდე ახასიათებს ქრომატოგრაფიულ სვეტში ნივთიერების ყოფნის ხანგრძლივობას. ჩვეულებრივ აირადი ქრომატოგრაფიის პრაქტიკაში საანალიზო ნაერთების ხარისხობრივი დახასიათებისთვის იყენებენ შეკავების ფარდობით სიდიდეებს. ეს იმით აიხსნება, რომ აღნიშნული სიდიდეები ნაკლებადაა დამოკიდებული ექსპერიმენტის პირობებზე: აირ-მატარებლის სიჩქარე, სორბენტის რაოდენობა, სვეტის სიგრძე და ა.შ.

ჩვენს შემთხვევაში შეკავების ფარდობითი დრო – ეს არის მოცემული ნაერთის შეკავების დროის შეფარდება სტანდარტად შერჩეული ნაერთის შესაბამის შეკავების დროსთან (ნორმალური აღნაგობის ნაჯერი ნახშირწყალბადებისათვის პენტანი, არომატული ნახშირწყალბადებისთვის – ბენზოლი) (ცხრილი 1).

ქრომატოგრაფიული პროცესის ეფექტურობის განმსაზღვრელი მნიშვნელოვანი პარამეტრია დასაყოფი ცალკეული ნაერთის პიკის ფორმა ქრომატოგრამაზე. იდეალურ პირობებში პიკი ფორმის მიხედვით ახლოს უნდა იყოს ჰაუსის დაყოფის მრუდთან ანუ უნდა იყოს სიმეტრიული.

სხვადასხვა მიზეზების გამო პრაქტიკაში პიკები ხშირად არასიმეტრიულია, რაც მნიშვნელოვნად აუარესებს დაყოფას და აძნელებს ქრომატოგრამის რაოდენობრივ დამუშავებას. ეს პარამეტრი – ასიმეტრიულობის კოეფიციენტი ფასდება პიკის ნახევარსაგნის ფარდობით მისი სიმალის ნახევარზე. სიმეტრიული პიკებისათვის იგი ახლოს უნდა იყოს ერთთან. ცხრილში 1 მოტანილია ფარდობითი შეკავებითი დროები და ასიმეტრიულობის კოეფიციენტები მოდელური ნარეგების ცალკეული სორბატებისათვის, რომელიც დამოკიდებულია ორგანული დანამატებით აირ-მატარებლის აქტივაციის ხასიათზე. დადგენილია, რომ როგორც ნაჯერი, ასევე არომატული ნახშირწყალბადებისათვის, ორგანული დანამატების ბუნებაზე დამოკიდებულებით, ადგილი აქვს შეფარდებითი შეკავებითი დროების შემცირებას და შესაბამისად ქრომატოგრამაზე პიკების სიმეტრიულობის ზრდას შემდეგი თანმიმდევრობით: მეთანოლი<ეთანოლი<პროპანოლი.

ცხრილი 1. ცალკეული სორბატების ფარდობითი შეკავებითი დროების (t_R) და შესაბამისი ასიმეტრიულობის კოეფიციენტის (K_s) დამოკიდებულება აირ-მატარებლის შემადგენლობაში შემავალ ორგანულ დანამატებზე

დსორბატი	აირ-მატარებელი											
	N ₂		N ₂ +CH ₃ OH		N ₂ +C ₂ H ₅ OH		N ₂ +C ₃ H ₇ OH		N ₂ +C ₄ H ₉ OH		N ₂ +C ₅ H ₁₁ OH	
	t _R	K _s	t _R	K _s	t _R	K _s	t _R	K _s	t _R	K _s	t _R	K _s
პენტანი	1	0.82	1	0.85	1	0.87	1	0.90	1	0.85	1	0.80
ჰექსანი	1.08	0.80	1.04	0.83	1.02	0.85	1.01	0.87	1.05	0.85	1.07	0.77
ჰეპტანი	1.16	0.60	1.12	0.70	1.10	0.75	1.07	0.77	1.13	0.72	1.15	0.67
ოქტანი	1.31	0.55	1.29	0.60	1.27	0.67	1.24	0.73	1.30	0.67	1.32	0.63
ნონანი	1.50	0.45	1.46	0.50	1.44	0.63	1.42	0.70	1.47	0.60	1.51	0.50
დეკანი	1.94	0.40	1.91	0.45	1.89	0.57	1.86	0.67	1.90	0.50	1.93	0.42
ბენზოლი	1	0.70	1	0.77	1	0.83	1	0.87	1	0.80	1	0.73
ტოლუოლი	1.48	0.66	1.47	0.73	1.44	0.80	1.43	0.85	1.46	0.75	1.49	0.70
ეთილბენზოლი	1.97	0.60	1.94	0.67	1.89	0.75	1.86	0.80	1.96	0.70	1.97	0.63
ო-ქსილოლი	2.73	0.63	2.59	0.65	2.57	0.73	2.55	0.77	2.59	0.60	2.68	0.57
მ-ქსილოლი	2.11	0.65	2.09	0.67	2.07	0.77	2.04	0.80	2.11	0.73	2.12	0.67
პ-ქსილოლი	2.08	0.67	2.08	0.70	2.01	0.80	2.00	0.83	2.05	0.75	2.06	0.70

ორგანულ დანამატად მაღალი მოლეკულური მასის სპირტების გამოყენებისას იზრდება შეფარდებითი შეკავებითი დროები და ქრომატოგრამაზე პიკებისასიმეტრიულობა თანმიმდევრობით: ბუთანოლი<პენტანოლი. საგარაუდოდ ეს მოვლენა გამოწვეულია იმით, რომ აირ-მატარებლის აზოტის ნაკადში ორგანული დანამატები მეთანოლი-ეთანოლი-პროპანოლი ასრულებს არა მხოლოდ ელუენტის, არამედ გამოძეგვების როლსაც. ბუთანოლის და პენტანოლის შემთხვევაში კი ეს ნაერთები იხსნება უძრავ სითხეში, წარმოქმნის ბინარულ უძრავ ფაზას, რაც სვეტში ადსორბატის გადაადგილებაზე ორმაგ ქმედებას იწვევს.

ქრომატოგრაფიული მახასიათებლის მეორე მნიშვნელოვანი ჯგუფი არის სიდიდე, რომელიც განსაზღვრავს ქრომატოგრაფიული ზონის განრთხმას. ეს არის ქრომატოგრაფიული სვეტის ეფექტურობა. სვეტის ეფექტურობა მით უფრო მაღალია, რაც უფრო წაწვეტებულია ქრომატოგრაფირებადი ნაერთების ზონები (რაც უფრო ვიწროა პიკები ქრომატოგრამაზე). ამ პარამეტრის რაოდენობრივი მახასიათებელია თეორიული თეფშების რიცხვი, რომელიც შემდეგი ფორმულით გამოითვლება [7]:

$$N = 5,54 (t_{R1} | W_n)^2$$

სადაც t_{R1} - შეკავების დროა; W_n - დროის შუალედი, რომელიც შეესაბამება ქრომატოგრაფიული პიკის სიმაღლის ნახევარზე გაზომილ სიგანეს.

ცხრილი 2. თეორიული თეფშების რიცხვისა (N) და თეორიული თეფშების ეკვივალენტური სიმაღლის (თთეს) დამოკიდებულება ორგანული დანამატების ბუნებაზე ცალკეული კომპონენტებისათვის

ადსორბატი	აირ-მატარებელი											
	N ₂		N ₂ +CH ₃ OH		N ₂ +C ₂ H ₅ OH		N ₂ +C ₃ H ₇ OH		N ₂ +C ₄ H ₉ OH		N ₂ +C ₅ H ₁₁ OH	
	N	თთეს	N	თთეს	N	თთეს	N	თთეს	N	თთეს	N	თთეს
პენტანი	2315	2.03	2407	1.95	2538	1.85	2886	1.62	2614	1.79	2338	2.02
ჰექსანი	2373	1.98	2484	1.89	2617	1.79	2936	1.60	2832	1.65	2407	1.95
ჰეპტანი	2538	1.85	2570	1.82	2709	1.73	3197	1.47	3007	1.56	2718	1.73
ოქტანი	2582	1.82	2627	1.78	2793	1.68	3263	1.44	3038	1.54	2763	1.70
ნონანი	2673	1.76	2714	1.73	2833	1.66	3397	1.38	3042	1.54	2814	1.67
დეკანი	2705	1.74	2816	1.67	2991	1.57	3507	1.34	3106	1.51	2843	1.65
ბენზოლი	2248	2.09	2304	2.04	2485	1.89	2893	1.62	2614	1.79	2295	2.04
ტოლუოლი	2385	1.97	2473	1.90	2545	1.85	2993	1.57	2719	1.73	2407	1.95
ეთილბენზოლი	2460	1.91	2582	1.82	2612	1.80	3112	1.51	2838	1.65	2545	1.84
ო-ქსილოლი	2554	1.84	2716	1.73	2738	1.71	3263	1.44	2856	1.64	2593	1.81
მ-ქსილოლი	2612	1.80	2767	1.70	2823	1.67	3405	1.38	2893	1.62	2614	1.79
პ-ქსილოლი	2716	1.73	2831	1.67	2874	1.63	3507	1.34	2924	1.60	2657	1.76

ცხრილში 2 მოტანილია გამოყენებული ქრომატოგრაფიული სვეტისთვის (N) გამოთვლილი თეორიული თევშების რიცხვი, აგრეთვე თეორიული თევშების ეკვივალენტი სიმაღლის სიდიდეები (თთეს) აირ-მატარებლის ორგანული დანამატის ბუნებაზე დამოკიდებულებით. ამ ცხრილში მოყვანილი მონაცემები სრულ შესაბამისობაშია ცხრილი 1-ის მონაცემებთან ანუ სვეტის უფრო მაღალი ეფექტურობა (თეორიული თევშების რიცხვისა და თთეს-ის მიხედვით) შეინიშნება ორგანულ დანამატად პროპანოლის გამოყენების შემთხვევაში. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, იმ აბსორბატისათვის, რომელთაც შედარებით ნაკლები შეკავების დროები და ქრომატოგრამაზე პიკების მეტი სიმეტრიულობა გააჩნიათ.

ქრომატოგრაფიული მახასიათებლების მესამე ჯგუფს მიეკუთვნება ის პარამეტრები, რომლებიც აფასებენ საანალიზო ნარეების დაყოფის სისრულეს ამასთან ისინი შეიძლება ორ ქვეჯგუფად დაიყოს: დაყოფის კრიტერიუმები, რომლებიც აფასებენ ორკომპონენტური სისტემის დაყოფის სისრულეს, ეს არის ძირითადად ის კოეფიციენტები, რომლებიც განისაზღვრება ყოველი ელუირებული პიკის შეკავების დროის შეფარდებით ყველა წინ მდგომი კომპონენტის შეკავების დროზე K_d [7] და უძრავი თხევადი ფაზის სელექტურობის კოეფიციენტი K_s , რომელიც განისაზღვრება მხოლოდ სორბატ-სორბენტი სისტემის თვისებებით. ის ერთნაირია როგორც ჩანაქობიანი, ასევე კაპილარული სვეტებისათვის, რომლებიც ერთნაირ თხევად ფაზებს შეიცავენ. ეს კოეფიციენტი, ჩვეულებრივ განისაზღვრება ფორმულით [7]:

$$K_s = 2 \frac{V_{R_2} - V_{R_1}}{V_{R_2} + V_{R_1}}$$

სადაც, V_R - შესაბამისი კომპონენტების მოყვანილი შეკავებითი მოცულობებია.

ორივე ფაქტორის გაზრდა იწვევს ბინალური ნარეების შედარებით უკეთეს დაყოფას. ამასთან უნდა აღინიშნოს, რომ დაყოფის ხარისხი სვეტის ეფექტურობაზე (N) მეტად სწორედ ამ კრიტერიუმებით განისაზღვრება. ამიტომ დაყოფის გასაუმჯობესებლად პირველ რიგში მიზანშეწონილია ყურადღება გამახვილდეს ამ პარამეტრების გაუმჯობესების შესაძლებლობებზე.

მეორე ქვეჯგუფს მიეკუთვნება დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი ($\bar{\Delta}$), რომელიც მრავალკომპონენტური ნარეების დაყოფის სისრულეს განსაზღვრავს [9]. ორკომპონენტური ნარეიდან მრავალკომპონენტურზე გადასვლისას დაყოფის ოპტიმალური პირობების შერჩევის ამოცანა რთულდება, რადგან ჩნდება ცვლადი - სორბციული ტევადობის ცვლილება, როგორც ქრომატოგრამაზე პიკის რიგობრივი ნომრის ფუნქცია. დაყოფის უკეთესი ვარიანტია, როდესაც შენარჩუნებულია ორ მეზობელ პიკს შორის დაყოფის კრიტერიუმების ტოლობა. დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი ($\bar{\Delta}$) გამოითვლება ფორმულით [9]:

$$\bar{\Delta} = n_k \times \tau \frac{R_{ევ}}{t}$$

სადაც n_k - ქრომატოგრამაზე პიკების რიცხვია;

τ - შედარებით ვიწრო პიკის ფუძე;

$R_{ევ}$ - ყველაზე ცუდად დაყოფილი წყვილის დაყოფის ხარისხი;

t - ანალიზის ხანგრძლივობა.

($\bar{\Delta}$) კრიტერიუმი იცვლება 0-დან 1-მდე საზღვრებში, ამასთან 1 მნიშვნელობა შეესაბამება უკეთეს, "იდეალურ" დაყოფას.

ცხრილში 3 მოტანილია ორკომპონენტური ნარეების დაყოფის (K_d) და სელექტურობის (K_s) კრიტერიუმები ორგანული დანამატების ბუნებაზე დამოკიდებულებით.

ცხრილში 4 მოტანილია ნორმალური აღნაგობის ნაჯერი და არორმატული ნახშირწყალბადებისაგან შედგენილი მრავალკომპონენტური (5 კომპონენტი) სისტემის დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი - $\bar{\Delta}$.

ცხრილი 3. უძრავი თხევადი ფაზის დაყოფის ($K_{\text{ფ}}$) და სელექტურობის ($K_{\text{ს}}$) კოეფიციენტების სიდიდეების დამოკიდებულება ორგანული დანამატის ბუნებაზე

ბინარული ნარევი	აირ-მატარებელი											
	N ₂		N ₂ +CH ₃ OH		N ₂ +C ₂ H ₅ OH		N ₂ +C ₃ H ₇ OH		N ₂ +C ₄ H ₉ OH		N ₂ +C ₅ H ₁₁ OH	
	K _ფ	K _ს	K _ფ	K _ს	K _ფ	K _ს	K _ფ	K _ს	K _ფ	K _ს	K _ფ	K _ს
1. პენტანი+ჰექსანი	0.88	0.53	1.04	0.57	1.11	0.59	1.14	0.63	1.07	0.54	1.05	0.51
2. ჰექსანი+ოქტანი	1.22	0.34	1.26	0.36	1.28	0.37	1.30	0.40	1.29	0.38	1.26	0.36
3. ოქტანი+ნონანი	1.09	0.48	1.11	0.49	1.16	0.50	1.18	0.54	1.09	0.47	1.05	0.45
4. ნონანი+დეკანი	1.28	0.62	1.30	0.64	1.32	0.67	1.34	0.69	1.30	0.63	1.28	0.60
1.ბენზოლი+ტოლოლი	1.45	0.71	1.47	0.73	1.49	0.74	1.51	0.76	1.46	0.73	1.43	0.70
2.ტოლოლი+ეთილ-ბენზოლი	1.30	0.64	1.32	0.67	1.34	0.69	1.36	0.72	1.34	0.71	1.32	0.65
3.ეთილბენზოლი+(კ+მ) ქსილოლი	1.05	0.13	1.07	0.14	1.09	0.18	1.12	0.19	1.07	0.13	1.05	0.12
4. (კ+მ)-ქსილოლი+ოქსილოლი	1.22	0.43	1.24	0.47	1.26	0.52	1.29	0.55	1.23	0.45	1.20	0.41

ცხრილი 4. მრავალკომპონენტური სისტემის დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმის ($\bar{\Delta}$) სიდიდის დამოკიდებულება ორგანული დანამატის ბუნებაზე

მოლეკული ნარევი	დაყოფის თანაბრობის კრიტერიუმი ($\bar{\Delta}$)					
	აირ-მატარებელი					
	N ₂	N ₂ +CH ₃ OH	N ₂ +C ₂ H ₅ OH	N ₂ +C ₃ H ₇ OH	N ₂ +C ₄ H ₉ OH	N ₂ +C ₅ H ₁₁ OH
ხუთკომპონენტური ნარევი: (პენტანი+ჰექსანი+ოქტანი+ნონანი+დეკანი)	0.20	0.23	0.30	0.40	0.27	0.23
ხუთკომპონენტური ნარევი: (ბენზოლი+ტოლოლი+ეთილბენზოლი+(კ+მ)-ქსილოლი+ოქსილოლი)	0.40	0.43	0.50	0.55	0.45	0.42

ცხრილების მონაცემებიდან ჩანს, რომ ორგანული დანამატის ბუნება მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს დაყოფის პარამეტრებზე. ორივე შემთხვევაში უკეთესი დაყოფა მიღებულია აირ-მატარებელად პროპანოლის ორთქლით გამდიდრებული აზოტის გამოყენების დროს. ოთხივე ცხრილში მოყვანილი შედეგების შეჯამებით შეიძლება დავასკვნათ, რომ ადსორბატის შეკავების დროების შემცირება, ქრომატოგრამაზე სიმეტრიული პიკების წარმოქმნა, ცალკეული კომპონენტებისათვის თეორიული თევზების რიცხვის ბინარული ნარევებისათვის დაყოფისა და სელექტურობის კოეფიციენტების ზრდა – ეს ყველაფერი ხელს უწყობს მრავალკომპონენტური სისტემის დაყოფის სისრულეს. ასეთი სურათი შეინიშნება, როცა ორგანულ დანამატად გამოიყენება განსაზღვრული დუღილის ტემპერატურისა და მოლეკულური მასის, საშუალო აქროლადობის მქონე ნაერთი, რომელიც გამომძეველის როლს ასრულებს. ჩვენს ექსპერიმენტში უკეთესი შედეგებია მიღებული ორგანულ დანამატად მორმალური აღნაგობის მონო-სპირტი-პროპანოლია გამოყენებული.

ამრიგად, დადგენილია, რომ აირ-მატარებლის ორგანულ დანამატად ერთი და იგივე ჰომოლოგიური რიგის ნაერთების გამოყენება, მათი ბუნებიდან (აქროლადობა, დუღილის ტემპერატურა, მოლეკულური მასა) გამომდინარე, ასრულებენ გამომძეველის როლს ან იხსნებიან უძრავ სითხეში და წარმოქმნიან ბინარული შემადგენლობის სტაციონალურ ფაზას.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Берёзкин В.Г., Королёв А.А., Малюкова И.В. // Ж. Аналитической химии, 1999, т.54, №2, с.123;
2. Берёзкин В.Г. // Ж. Физической химии, 2000, т.74, №3, с.521;

3. Берёзкин В.Г. // Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2003, т. XLVII, №1, с.35;
4. Andronikashvili T., Eprikashvili L., Dzaganian M., Zautashvili M. // Chromatographia, 1999, v. 50, N 1/2 July, p. 57-60.
5. Гарусов А.В., Вигдергауз М.С. // Успехи химии, 1977, т. XLVI, вып. 5, с.928;
6. Andronikashvili T., Berezkin V., Laperashvili L., Nadiradze N. // J.Chromatogr., 1984, V.288, p.95-103.
7. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М. Мир, 1987, 260с.;
8. Рейхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.Мир, 1991, 524с.;
9. Вигдергауз М.С. Расчёты в газовой хроматографии. М.Химия, 1978, 247с.;

ACTIVATION OF GAS-CARRIER BY THE VAPOR OF NORMAL MONOATOMIC ALCOHOLS C₁-C₅ FOR GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Luba Eprikashvili, Teimuraz Kordzakhia, Nino Pirtskhalava,
Marine Zautashvili, Maia Dzaganian
I.Javakhishvili Tbilisi State University
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

S U M M A R Y

The role of the carrier gas in the chromatographic separation processes increases with the enrichment of the vapour of volatile organic supplements. It is shown that the compounds of same homologous series, used as organic additives to the gas-carrier, depending on their nature (volatility, boiling point, molecular weight) can serve as eluent – displacer or dissolve in a liquid at rest, forming a stationary phase of the binary composition. It contributes to a more complete separation of multicomponent systems.

АКТИВАЦИЯ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПАРАМИ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ C₁-C₅ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Л.Г.Эприкашвили, Т.Н.Кордзахия, Н.В.Пирцхалава, М.Г.Заугташвили, М.А.Дзаганя
Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Роль газа-носителя в процессах хроматографического разделения возрастает при обогащении его парами органических летучих добавок. В работе показано, что соединения одного и того же гомологического ряда, использованные в качестве органических добавок к газу-носителю, в зависимости от их природы (летучести, температуры кипения, молекулярной массы) могут выполнять роль элюента – вытеснителя или растворяться в неподвижной жидкости, образуя стационарную фазу бинарного состава. Он способствует более полному разделению многокомпонентных систем.

ДЕГИДРАТАЦИЯ БУТАНДИОЛА-1,4 НА ВОДОРОДНОЙ ФОРМЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА

Д.К.Иоселиани, Н.Г.Калабегашвили, Г.И.Баларджишвили, Л.С.Самхарадзе

Большой интерес для органического синтеза представляет тетрагидрофуран (ТГФ), который производится промышленностью в количестве порядка десятков тысяч тонн в год.

Тetraгидрофуран применяется в качестве инертного полярного растворителя как в лабораторной практике, так и в промышленности, например, как растворитель эфиров целлюлозы, алкидных смол, синтетического каучука, металлоорганических соединений и др.

ТГФ является исходным материалом для получения адипиновой кислоты, на базе которой синтезируется синтетическое волокно. Он также используется как экстрагирующий агент для ряда природных соединений, а также в качестве противокристаллизационной присадки к авиационным и ракетным топливам. Производные тетрагидрофурана нашли широкое применение как ингредиенты для фармацевтической промышленности. Получаемые на основе ТГФ соединения обладают полупроводниковыми свойствами и т.д. [1-3].

ТГФ получают несколькими способами [4]. Согласно одному из методов производства, ТГФ производят окислением н-бутана до малеинового ангидрида, который в дальнейшем подвергается каталитическому гидрогенированию [5]. Второй способ заключается в гидроформировании аллилового спирта, с последующим восстановлением до бутандиола-1,4. ТГФ также может быть синтезирован каталитическим гидрированием фурана, получаемого из пентозы. Поскольку в этом методе используется возобновляемый ресурс (растительное сырье), интерес к этому методу все более возрастает. В качестве катализаторов в указанной реакции применяются различные благородные металлические и сплавные катализаторы [7].

Наиболее распространенным методом получения ТГФ является каталитическая дегидратация бутандиола-1,4. По реакции дегидратации бутандиола-1,4 имеется множество работ и патентов, где в качестве катализаторов применены кислоты, фосфорные соединения, различные металлические и скелетные (Pd-Al, Cu-Al), а также окисные (Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др.) катализаторы.

Что касается исследований по изучению доступных и селективных катализаторов на основе природных алюмосиликатов и их модифицированных форм в вышеприведенной реакции, то такие данные практически отсутствуют.

Принимая во внимание вышесказанное и исследования прежних лет (по отношению к реакции дегидратации одноатомных спиртов на природных алюмосиликатах), Х.И.Арешидзе показал, что природные алюмосиликаты: гумбрин и асканглина (глины из села Гумбри и из села Аскана, Грузия), а также их активированные формы являются хорошими катализаторами в реакции дегидратации двухатомных спиртов. Следует отметить, что модифицированные соляной кислотой формы гумбрин и асканглины проявляли высокую активность и селективность в реакции дегидратации бутандиола-1,4 с образованием тетрагидро-фурана. Лучшим катализатором в указанной реакции оказался гумбрин, активиро-ванный 15%-м раствором соляной кислоты. Показано, что после ректификации в пре-делах температур 280-300°C выход ТГФ достигает 94% при 100%-ой дегидратации [8].

Для увеличения выхода ТГФ и интенсификации процесса ими в качестве катализатора также была применена водородная форма синтетического цеолита Naх, выход ТГФ на котором составлял 98% от теоретического при 100%-ой селективности [9].

С целью расширения сырьевой базы доступных, дешевых и селективных катализаторов, полученных на основе природных алюмосиликатов, в данной работе для реакции дегидратации бутандиола-1,4 нами была предложена водородная форма природного цеолита – клиноптилолита.

Реакцию дегидратации бутандиола-1,4 проводили на проточной установке, при атмосферном давлении. В качестве катализатора применяли природный клиноптилолит (Кл) и его активированные образцы. Для получения активированной (водородной) формы клиноптилолита брали 100 г природного клиноптилолита, промывали водой, сушили при 100°C, добавляли (1:6) 600 мл 1 нормального раствора хлористого аммония. Полученную суспензию помещали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, перемешивали при температуре 60-80°C в течение 1 часа, затем фильтровали, осадок промывали и высушивали при 100°C. Такая обработка проводилась трижды с последующим нагреванием при 350°C в течение 2 часов. Таким способом была приготовлена водородная форма клиноптилолита. Катализатор таблетировали и загружали в реактор фракцию 2-1 мм, в количестве 5 г. Бутандиол-1,4 подавали при помощи шприца в количестве 10 мл. Катализат

სობირალი ვ პრემნიკე ოხლადჲაემი ვოდოი, ჲაჲმ კაჲალიზაჲ ოფდელჲაი ოფ ვოდოი ვ სუშილი ხლორისჲუმ კალჲიუმ, ოსლე ჲეო ორეგონჲაი. ანალიზ კაჲალიზაჲ ორვოდოი მეთოდ გაზოჲიდკოსჲოი ხრომატოგრაფიი. ოსლე კაჲდოი ოფჲაჲ კაჲალიზაჲ ორდუვალჲი სუხიმ აზოჲომ.

დჲა ნაოჲოდნეი ოპჲიმალჲი ოსლოვი რეაქციი დეჲიდრაჲაციი ბუჲანდიოლ-1,4 ბჲა იზუჲენა ვავისიმოჲი ხოდა რეაქციი ოფ ომპერაჲურე ოფჲაჲ (ვ ორედელაჲ 200-350°C) ოფ ობჲემნიი სკოროსი ოდაჲი ბუჲანდიოლ-1,4 (ვ ინჲერვალე 0,3-0,8 ჲ⁻¹). ვ ობლიცე ორვოდენეი რეზულჲაჲი დეჲიდრაჲაციი ბუჲანდიოლ-1,4 ნა ოროდოიი ოფ ოვოდოიი ოფრმაჲ კლინოპჲილოლიჲა.

დეჲიდრაჲაციი ბუჲანდიოლ-1,4 ნა კლ ოფ ნკლ (ობჲემნიი სკოროსი 0,4 ჲ⁻¹)

კაჲალიზაჲ	ომპერაჲურე ოფჲაჲ, °C	სჲენეი დეჲიდრაჲაციი ბუჲანდიოლ-1,4, %	ვოჲოდ ტგფ, %	კოლიჲოსჲო გაზა, მლ
კლინოპჲილოლიჲ კლ	200	14	11	-
	250	32	23	-
	280	61	32	230
	300	85	47	1150
ვოდოიი ოფრმა კლინოპჲილოლიჲ ნკლ	200	30	25	-
	250	47	31	-
	280	75	72	720
	300	90	82	1040

კაკ ოკაჲაი რეზულჲაჲი ისსლედოვანი, ორვოჲინეი ომპერაჲურე ოფ 200 დო 300°C სჲენეი დეჲიდრაჲაციი ბუჲანდიოლ-1,4 ნა ოროდოი კლინოპჲილოლიჲ უვლიჲივარეჲ ოფ 14% დო 85%, ა მაქსიმალჲი ვოჲოდ ტგფ სოსჲავლჲი ოსლე 47%. იზ ობლიცეი ვიდნო, ჲეო ნა ვოდოიი ოფრმა კლინოპჲილოლიჲ ვოჲოდ ტგფ რაჲჲეი ოფ ომპერაჲურე 300°C ოფ ობჲემნიი სკოროსი 0,4 ჲ⁻¹ დოსჲიგაჲე 82% ოფ ოეორეჲიკოსოი, ორ 90%-ი დეჲიდრაჲაციი. ორ დალჲინეიშე უვლიჲივარეჲ ვოჲოდ ტგფ ომენჲაჲარეჲ, ა კოლიჲოსჲო გაზა ვ ორდუჲაჲ რეაქციი რაჲჲეი.

ლიჲერატურა-REFERENCES-ლიჲერატურა

1. O.W. Gass – Ind. Eng. Chem., 1968, v. 40, p. 216.
2. A. Блум, Пат. ФРГ 1056622, РЖХим, 1960, 78582.
3. Angew. Chem., 1961, v. 73, No.16, p. 579.
4. L.Karas, W.I.Piel. Ethers. Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technology, John Wiley & Sons, 2004.
5. Merck Index of Chemicals and Drugs, 9th ed.
6. R.Morison, R.N.Boyd. Organic Chemistry, 2nd ed, Allyn and Bacon, 1972, p. 569.
7. Г.О.Чивадзе. Природные алюмосиликаты Грузии в качестве катализаторов и носителей в органических реакциях. Тбилиси, Мецниереба, 1990, 240 с.
8. Х.И.Арешидзе, Е.К.Таварткиладзе, Г.О.Чивадзе, Исследование каталитических свойств природных и активированных алюмосиликатов в реакции дегидратации бутандиола-1,4, Журнал Прикладной химии, 1970, т. 43, вып. 3, с. 600-605.

ბუჲანდიოლ-1,4-ის დეჲიდრაჲაციი კლინოპჲილოლიჲის ოფ ობჲემნიი სკოროსი

დ. ოსელჲიანი, ნ. კალაბეგაშვილი, გ. ბალარჲიშვილი, ლ. სამხარაძე

ჩატარებულჲი იჲნა ბუნებრივი ცეოლითის კლინოპჲილოლიჲის (კლ) დო მისი ოფ ობჲემნიი სკოროსი (ნკლ) კვლევა ბუჲანდიოლ-1,4-ის დეჲიდრაჲაციის რეაქციიში ტეტრაჲიდროფურანის მისაღებად. ნაჩვენეი იჲნა, რომ აღნიშნულ რეაქციიში საუკეთესო კატალიზატორს წარმოადგენს ნკლ, რომელზეც ოპჲიმალურ ობჲემნიი სკოროსი - 280°C ტემპერატურაზე დო 0,4 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის დროს ტეტრაჲიდროფურანის გამოსავალმა შეადგინა 82% ოეოროიულის მიმართ, ბუჲანდიოლ-1,4-ის 90%-იანი დეჲიდრაჲაციის დროს.

BUTANEDIOL-1,4 DEHYDRATION ON HYDROGEN FORM OF CLINOPTILOLITE

D.Ioseliani, N.Kalabegashvili, G.Balarjishvili, L.Samkharadze

SUMMARY

Study of natural zeolite, clinoptilolite (Кл) and its hydrogen form (НКл) in butanediol-1,4 dehydration reaction of tetrahydrofuran recovery was carried out. It was shown that in mentioned reaction the best catalyst is НКл, with the presence of which under optimal conditions (temperature 280°C and volumetric flow rate 0,4 h⁻¹) the yield of tetrahydrofuran was equal to 82% compared with theoretical one, in case of 90% dehydration of butanediol-1,4.

საშენ მასალათა დანამატებად საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების შესაძლებლობები

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

**ლეკან სამხარაულის სახელობის სასამართლო ექსპერტიზის ბიურო*

შესწავლილია საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების – სქოლეციტი, ანალციმი, მორდენიტი, ფილიფსიტი, ლომონტიტი, კლინოპტილილიტი – ქიმიური შემადგენლობა და ცეოლითური ფაზის შემცველობა. ნაჩვენებია, რომ ცემენტებში მათი დანამატების სახით შეტანა აუმჯობესებს მის ხარისხს. ამ მხრივ განსაკუთრებით ეფექტური გამოდგა ცეოლითი კლინოპტილილიტი.

ცემენტი და ბეტონი XXI საუკუნეშიც მოთხოვნად საშენ მასალებად რჩებიან. საქართველოს სამშენებლო ბაზარი უკვე ითხოვს ახალი თაობის ცემენტებსა და ბეტონებს. ამისათვის საჭიროა თანამედროვე ტექნოლოგიების ათვისება, მათი ადგილობრივ პირობებთან მორგება, რაც საქართველოში არსებულ ბუნებრივი შემადგენლების და ჩვენში წარმოებული ცემენტების ბაზაზე მაღალი კლასის ბეტონების შედგენილობის ეტალონური ვარიანტების დადგენით, ბეტონის თვისებების მამოდიფიცირებული დანამატების შერჩევითაა შესაძლებელი.

კომპოზიციური საშენი მასალების სტრუქტურის მოდიფიცირების ერთ-ერთი ყველაზე გაცრცელებული მეთოდი მათ შემადგენლობაში მაღალაქტიური მიკრო- და ნანოდანამატების შეყვანაა. თანამედროვე სამეცნიერო მასალათმცოდნეობაში ძირითად ნანო- ან მიკროდანამატებად სხვადასხვა წარმოების წვრილდისპერსიული სილიციუმისა და ალუმინის ოქსიდები გამოიყენება. ბუნებრივი ცეოლითები საინტერესო და პერსპექტიულ მინერალურ დანამატებად შეიძლება განვიხილოთ [1-7].

ბუნებრივი ცეოლითები კრისტალური, ჰიდრატირებული ალუმინსილიკატებია. მათი სტრუქტურა შეიცავს სიციარილებს, რომლებიც თავისუფლად მოძრავი იონებითა და წყლის მოლეკულებითაა დაკავებული. მათ ახასიათებთ მოლეკულურ-საცრული უნარი და შეუძლიათ აქტიური მონაწილეობა მიიღონ იონმიმოცვლით რეაქციებში.

ბუნებაში ცეოლითები ძირითადად ორი სახისაა – ვულკანური და ვულკანურ-დანალექი. ვულკანური ცეოლითები კრისტალებისა და მონოკრისტალების სახით ბაზალტებისა და მონოკლინური ქანების ღრუბშია განლაგებული და მათი კვლევა მხოლოდ სამეცნიერო ინტერესების სფეროს განეკუთვნება. ასეთი ცეოლითები პრაქტიკული თვალსაზრისით დიდ ინტერესს არ იწვევს. ვულკანურ-დანალექი ტიპის ცეოლითები, გრანდიოზული მარაგების გამო პრაქტიკული მიზნებისათვის გამოსაყენებლად მეცნიერების განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს. დღეისათვის ბუნებრივი ცეოლითების ცნობილი 43 სახეობიდან საქართველოში 15-ზე მეტია აღმოჩენილი, რომელთა საერთო მარაგი 250 მლნ ტ-ს აღემატება [8-9], ამიტომ ამ მინერალების კვლევა, მათი თვისებების შესწავლა და შემდგომ პრაქტიკული თვალსაზრისით გამოყენება ჩვენი ქვეყნის განვითარებისათვის პრიორიტეტული მიმართულებაა.

ჩვენი ინტერესის სფეროში მოექცა საქართველოში მოძიებული ყველა ბუნებრივი ცეოლითი, რომელთა მარაგი საწარმოო მნიშვნელობისაა. საკვლევ ობიექტად აღებული გვქონდა დანალექი ცეოლითები ანალციმი (ქუთაისი, გელათი), ლომონტიტი (თბილისის ბოტანიკური ბაღი), მორდენიტი (ბოლნისი, რატეკანი), კლინოპტილილიტი (კასპი, ხანდაკი), ფილიპსიტი (გურია, შუხუთი), ასვე ვულკანური წარმოშობის სქოლეციტი (ქუთაისი, კურსები).

ბუნებაში არსებული ცეოლითები ერთმანეთისაგან განსხვავდება როგორც ქიმიური შედგენილობით, ისე სტრუქტურით. ორივე ეს ფაქტორი მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს მათ თვისებებზე. ამიტომ საინტერესო იყო სხვადასხვა სტრუქტურისა და ქიმიური შემადგენლობის

ცეოლითების გამოყენების შესაძლებლობის კვლევა საშენ მასალათა (ცემენტისა და ბეტონის) დანამატებად. ქიმიური ანალიზის მეთოდით შესწავლილია იქნა ამ ცეოლითების ქიმიური შემადგენლობა (ცხრილი 1)

ცხრილი 1. საქართველოში გავრცელებული ზოგიერთი ბუნებრივი ცეოლითის ქიმიური შემადგენლობა

ოქსიდი, %	ANA	LOM	MOR	HEU	PHI	SCO
SiO ₂	53,92	62,75	70,70	61,26	50,04	48,55
TiO ₂		0,31	0,20	0,32	0,39	
Al ₂ O ₃	20,67	14,45	9,25	12,29	16,45	18,40
Fe ₂ O ₃	1,77	2,32	3,85	3,05	3,89	
FeO	1,22	0,51	0,38	0,15	0,36	-
MnO	0,01	0,04	0,03	0,04	0,07	-
MgO	0,65	1,32	0,38	0,01	1,90	-
CaO	1,05	5,67	3,30	3,93	4,56	10,8
Na ₂ O	9,43	3,73	1,60	2,21	0,40	7,7
K ₂ O	2,82	0,42	1,25	0,82	7,50	7,1
SO ₃	-	-	0,04	0,24	-	-
P ₂ O ₅	-	0,32	0,20	0,21	-	-
H ₂ O	9,0	8,32	8,52	14,72	14,02	8,5
ცეოლითური ფაზის შემცველობა, %	65-75	55.65	50-65	70-80	60-80	80-95

- ანალციმი (ქუთაისი, გელათი)
- ლომონტიტი (თბილისი, ბოტანიკური ბაღი)
- მორდენიტი (ბოლნისი, რატევეანი)
- კლინოპტილოლიტი (კასპი, ზემო ხანდაკი)
- ფილიფსიტი (ახალციხე, წინუბანი)
- სქოლეციტი (ქუთაისი, კურსები)

საკვლევი ცეოლითები, როგორც დანამატები, შესწავლილი იყო ცემენტების სიმტკიცეზე ზეგავლენის მისახდენად. დანამატის რაოდენობა შეადგენდა 20%. კვლევის შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში

ცხრილი 2. ცეოლითური დანამატების ზეგავლენა ცემენტის სიმტკიცეზე

№	ცემენტის ტიპი	ცეოლითური დანამატი	სიმკვრივე, ტ/მ ³	სიმტკიცის ზღვარი, მპა	
				ღუნვაზე	კუმშვაზე
1	GEM/42.5	-	2.24	6.14	45.56
2		მორდენიტი	2.20	6.36	25.80
3		სქოლეციტი	2.23	6.32	26.18
4		ლომონტიტი	2.24	6.55	29.87
5		ანალციმი	2.24	6.69	31.01
6		ფილიფსიტი	2.253	6.07	35.64
7		კლინოპტილოლიტი	2.26	7.28	47.57

როგორც ცხრილიდან ჩანს, თითქმის ყველა ცეოლითური დანამატი ზრდის სიმტკიცეს ღუნვაზე, თუმცა სიმტკიცე კუმშვაზე მცირდება; გამონაკლისს წარმოადგენს ცეოლითი კლინოპტილოლიტი, რომელიც შესაძლებელ ზრდის ცემენტის სიმტკიცეს როგორც ღუნვაზე, ისე კუმშვაზე.

ამრიგად, ცეოლითების გარკვეული რაოდენობით შეტანამ ცემენტის შემადგენლობაში შესაძლებელია გამოიწვიოს ცემენტის ხარისხის გაუმჯობესება, რაც სამშენებლო სფეროში ცეოლითების გამოყენების შესაძლებლობის პერსპექტივებს შექმნის.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Тейлор А.С. Химия цемента. Пер. с англ. М.: Мир, 1996.
2. Королев А.С., Хакимова Э.Ш. Мелкозернистые бетоны с нанодобавками синтетического цеолитау ЖБ/№6, М., 2008.
3. გ. წინწკალაძე, რ.სხვიტარ.ძე, ბ.კეშელავა, თ.შარაშენიძე, მ.ბურჯანაძე. ნანომოდიფიცირებული ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენების შესაძლებლობა საშენ მასალათა დანამატებად. I საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციის მასალები. 2014 წ., 23-24 მარტი, გვ.75-78.
4. Цинцкаладзе Г.П., Схвитаридзе Р.Е., Кешелавა Б.Ф., Шарашенидзе Т.В., Татарашвили Г.Ш. Исследование процессов структурообразования при твердении цеолитсодержащих цементов. Georgian Engineering News, №4, (vol.56), 2010.
5. რ.სხვიტარძე, ვ.ციციშვილი, ბ.კეშელავა, გ.წინწკალაძე. საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენება საშენ მასალათა დანამატება. მეცნიერება და ტექნოლოგიები. 1(715)-2014, გვ.98-101.
6. R.Tskhvitaridze, B.Keshelava, J.Giorgadze, G.Tsintskaladze, Sh. Verulava. The Innovative concrete Nanotechnology in Georgia. October 20-24, 2014, Tbilisi, Georgia Nano-2014(106).
7. G.P.Tsintskaladze V.G. Tsitsishvili, R.E.Tskhvitaridze, B.F.Keshelava, G.S.H. Tatarashvili. T.V.Sharashaenidze. USE OF Nanomodified clinoptilolite AS Addition to Bulding Materials. Хімія, Фізика та технологія поверхні. 2010, т.1, №3 (ст.251-253).
8. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filisova L.D. Natural Zeolites. Ellis Horwood, London, 1992.
9. Схиртладзе Н.И. Осадочные цеолиты Грузии. АНГССР, Тб., 1951.

POSSIBILITIES OF APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES OF GEORGIA AS ADDITIVES FOR BUILDING MATERIALS

Giorgi Tsintskaladze, Vladimer Tsitsishvili, Bela Keshelava*, Rajden Skhvitaridze*,
Tinatin Sharashenidze, Manana Burdjanadze,
*Forensic Bureau named Levan Samkharauli

SUMMARY

The chemical composition of Georgian natural zeolites (analcime, phillipsite, mordenite, laumontite, scolecite, clinoptilolite), and the contents of zeolite phase have been studied. It is shown, that introduction of zeolite in cement compositions as an additive leads to improved quality of concrete, the most effective is zeolite type HEU (clinoptilolite).

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ГРУЗИИ КАК ДОБАВКИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г.Цинцкаладзе, В.Цицишвили, Б.Кешелавა*, Р.Схвитаридзе*, Т.Шарашенидзе, М.Бурджანაძე
*Бюро судебной экспертизы им. Л.Самхараули

РЕЗЮМЕ

Изучен химический состав природных цеолитов Грузии (анальцим, морденит, филлипсит, сколецит, ломонтит, клиноптилолит), определено содержание цеолитной фазы, и показано, что введение цеолитов в цемент в качестве добавки приводит к улучшению качества бетона, при этом наиболее эффективным является цеолит типа HEU (клиноптилолит).

Посвящается памяти Георгия Владимировича Цицишвили

РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ГРУЗИИ И ИХ РЕСУРСНАЯ БАЗА

К.К.Хачатурян, Н.А.Гегия, Г.Ш.Энукидзе, Р.Ю.Кваташидзе, Е.Н.Уклеба
Кавказский институт минерального сырья им.А.А.Твалчрелидзе Тбилисского государственного университета, Тбилиси, Грузия; artkatena@mail.ru

Дана краткая характеристика бентонитовых глин, указаны их основные специфические свойства и области применения. Описана история развития производства бентонитовых глин Грузии, а также – состояние их ресурсной базы. Приведены некоторые данные о мировых запасах и добыче бентонитов.

Глины, по определению Р.Э.Грима [1], представляют собой водные алюмосиликаты, в некоторых из которых алюминий полностью или частично замещен магнием или железом, а в других – в больших количествах присутствуют щелочи или щелочные земли.

Глинистые минералы составляют значительную часть осадочных пород. Протекающие в земной коре сложные химические и физические процессы, которым подвергались горные породы в течение многих геологических периодов, обусловили образование различных типов глин весьма сложного и непостоянного состава, и значительно отличающихся друг от друга по своим свойствам [2,3].

Среди глинистых образований особое место занимают бентонитовые глины, обладающие, как известно, многими ценными специфическими свойствами. В природе бентонитовые глины нередко образуют крупные месторождения, имеющие самостоятельное промышленное значение; встречается много разновидностей бентонитов, которые отличаются друг от друга не только химико-минералогическим составом и физико-химическими свойствами, но и внешними признаками (рис.1). Они бывают серого, голубого, зеленоватого, бурого, розового, кремового, реже – белого и др. цветов и оттенков. Истинные щелочные бентониты, как например, Асканского месторождения, имеют раковистый излом, во влажном состоянии чрезвычайно пластичны, при расслоении на отдельные крупные куски образуют блестящие поверхности.



Рис. 1. Бентонитовые глины

По химическому составу природные бентонитовые глины различных месторождений и даже отдельные разности этих глин в пределах одного и того же месторождения часто значительно отличаются друг от друга. Это объясняется не только различным характером материнских пород и условиями дальнейшего их преобразования, но и тем, что эти глины в природном виде почти всегда содержат другие типы глин и засорены посторонними неглинистыми включениями в виде гипса, кальцита, пирита, магнетита, биотита, минералов кремнезема, полевых шпатов, а также – растворенных в воде солей щелочных и щелочноземельных металлов, иногда органики и др. Эти примеси порой составляют большой процент и, тем самым, сильно снижают качество бентонитов. Поэтому весьма затруднительно дать более или менее точную качественную характеристику природных бентонитов по одним только результатам их химического анализа. Для чистых же бентонитов, лишенных посторонних примесей, содержание отдельных компонентов, в частности оксидов Si и Al и их молекулярное соотношение является характеризующим признаком [1-3].

Свойства глинистых минералов определяются, в первую очередь, их высокодисперсным состоянием, строением кристаллической решетки, способностью к ионному обмену, проявлением упругопластичных и тиксотропных свойств в пастах и суспензиях [3].

К бентонитам относятся глины монтмориллонитового состава, содержащие не менее 60% минерала монтмориллонита с обменной емкостью свыше 60 мг-экв. на 100 г сухой массы, обладающие высокими связующими свойствами, адсорбционной и каталитической активностью, легко дезагрегирующиеся в воде. В зависимости от преобладания в обменном комплексе катионов щелочных или щелочноземельных металлов, бентониты подразделяются соответственно на щелочные и щелочноземельные. Суммарное содержание обменных катионов в качественных бентонитах составляет около 100 мг-экв. на 100 г сухой глины [2].

Известно, что одним из важнейших свойств бентонитов является их сильная набухаемость, т.е. способность поглощать воду и значительно увеличиваться в объеме. Степень внутрикристаллического разбухания монтмориллонита в присутствии воды значительна для натриевых форм и в меньшей степени проявляется у кальциевых форм. Характерным свойством бентонитов является также их дисперсность, которая тем выше, чем больше содержание в диффузном слое частиц бентонита обменных катионов натрия [2,3].

Итак, щелочные и щелочноземельные бентониты значительно отличаются друг от друга по своим физико-химическим свойствам. Щелочные бентониты характеризуются высокой степенью дисперсности, высокой набухаемостью и коллоидальностью, пластичностью, тиксотропными свойствами, клейкостью; эти бентониты относятся, в основном, к категории высококачественного сырья. Щелочноземельные бентониты проявляют меньшую гидрофильность и связующую способность; они образуют более грубые суспензии, но характеризуются более высокими отбеливающими свойствами.

Следует отметить, что впервые техническая классификация бентонитов была предложена в Кавказском институте минерального сырья (КИМС) на основании имеющегося значительного экспериментального материала, накопленного под руководством М.С.Мерабишвили. В основу этой классификации были положены количественные показатели содержания в глинах минерала монтмориллонита, обменной емкости, основных химических компонентов, набухаемости, неглинистых включений, показатели водных суспензий, связующих свойств, сорбционно-каталитической активности и др. Они в достаточной степени характеризуют главные свойства разнотипных бентонитов, определяют способы переработки и направления их рационального использования.

Бентонитовые глины – это многопрофильные полезные ископаемые, нашедшие широкое применение в самых различных областях промышленности: в буровой технике для изготовления высококачественных промывочных глинистых растворов, в нефтепере-рабатывающей промышленности в процессах очистки различных нефтепродуктов, в химической промышленности в производстве полимерных материалов, в производстве масляных красок, в бумажной промышленности, в черной металлургии и литейном производстве в качестве

связующего компонента при производстве железорудных окатышей и в формовочных смесях, в производстве тонкой керамики в качестве пластификаторов, в масло-жировой промышленности для отбелики растительных масел и жиров, в медицине, в сельском хозяйстве, в производстве комбикормов, в винодельческой промышленности, для очистки промышленных сточных вод и т.д. [2].

Разработка первого в мире месторождения Форт-Бентон (Вайоминг, США) исключительно пластичных, сильно набухающих в воде тонкодисперсных глинистых образований была начата в конце XIX века, откуда и произошло название “ Бентонит “. Вайомингские бентониты по качеству полезного ископаемого являются эталоном щелочных набухающих тонкодисперсных бентонитов.

Задолго до этого в суконной промышленности Англии для обезжиривания шерсти широко использовались местные глины монтмориллонитового состава, получившие название Фуллеровых земель и долгое время господствовавшие на мировом рынке. В дальнейшем глины монтмориллонитового состава типа бентонитов и Фуллеровых земель были выявлены и в других зарубежных странах.

Глины бентонитового типа, называемые ранее отбеливающими землями, издавна были известны на территории Грузии. В 1916 г. А.А.Твалчрелидзе в результате проведенных поисковых работ был выявлен ряд месторождений и проявлений бентонитовых глин, среди которых были месторождения Гумбри (расположенное к югу от г.Цхалтубо) и Аскана (расположенное в Озургетском районе Гурийской области). Большая заслуга в деле изучения и внедрения бентонитов в различных областях народного хозяйства принадлежит С.С.Филатову, благодаря исследованиям которого в 1930 г. отечественная нефтяная промышленность получила первую высококачественную отбеливающую глину монтмориллонитового состава – Гумбрин, которым были заменены Фуллерова земля и Флоридин, импортируемые за валюту из США [2].

В 1975 г. объем добычи бентонитов на Гумбрийском месторождении составлял 96,0 тыс.т, а на Асканском месторождении – 169,0 тыс.т. По состоянию на 1976 г. балансовые запасы бентонитового сырья по промышленным категориям А + В + С₁ составляли для Гумбрийского месторождения 4509,0 тыс.т, а для Асканского – 9640,0 тыс.т [4].

На базе этих месторождений были построены специализированные производственные предприятия, выявлены новые перспективные направления использования бентонитовой продукции, несколько расширен также ее ассортимент, резко возросла потребность в различных видах бентонитовой продукции. Так, продукция, выпускаемая на Рудоуправлении “Грузгумбрин” : 1. Комовый бентонит (Гумбрин) и 2.Бентопорошок (молотый Гумбрин) использовалась в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в литейном производстве и др. Ранее бентонитовая продукция для литейного производства импортировалась из Болгарии, активированный бентонит импортировался из Венгрии, Болгарии, Югославии, Чехословакии, для пищевой промышленности – из Японии. После реконструкции и расширения годовая производительность завода должна была составлять 125,0 тыс.т молотого Гумбрина, а обеспеченность запасами – 25 лет. Однако со временем производительность Гумбрийского карьера постепенно уменьшилась, а в конце 1980 г. добыча вообще прекратилась [2,5].

Проведенная в 1977 г. комплексная геолого-технологическая переоценка бентонитовых глин Асканского месторождения позволила тогда существенно расширить запасы бентонитов. В системе Махарадзевского рудоуправления был создан комплекс производственных предприятий, выпускающих ряд важнейших продуктов переработки бентонитовых глин – Бентопорошок марки “Б”, “Ф”, “В”, “К”. В год выпуск бентопорошка Аскангеля “Б” составлял около 80,0 тыс.т. Кроме предприятий, выпускающих бентопорошки для буровых растворов, для литейного производства и др., в г.Махарадзе с 1972 г. действовал первый в СССР завод по химической (кислотной) активации асканских бентонитов, который в 1976 г. выпустил около 4,0 тыс.т высококачественного сорбента – асканита, используемого в масло-жировой и химической промышленности; здесь же работал и цех высококоллоидного бентонита, который в том же году выпустил 18 тыс.т этого продукта в виде крупки для винодельческой промышленности [2].

Обеспеченность запасами для Асканского рудника должна была составлять 25 лет, а годовая производительность – 274,0 тыс.т [5].

Следует отметить, что значительная часть бентопорошков Махарадзевского рудоуправления использовалась в литейном производстве на автомобильных заводах ВАЗ и КамАЗ, где они заменили высококачественные бентопорошки из Италии и США. Высокое качество отечественных бентонитов обеспечило возможность их применения и в зарубежных странах: так, для строительства высотной Асуанской плотины ОАР импортировала из Махарадзевского рудоуправления ежегодно большое количество асканского бентопорошка. В те годы цены на отечественные бентониты за тонну колебались в зависимости от условий их добычи и переработки: для кускового – в пределах 8-22 руб.; для бентопорошка в зависимости от сорта - 20-40 руб.; для бентонита в виде крупки для винодельческой промышленности – 30 рублей [2].

Приведенный выше материал свидетельствует о том, что в условиях СССР продукция грузинского горнорудного производства планомерно поставлялась на различные предприятия, а после его распада горные предприятия Грузии лишились рынков сбыта и, будучи оснащенными устаревшим оборудованием, нерентабельными и неэнергоёмкими технологиями, они не смогли самостоятельно обеспечить свое существование. Итак, современная эксплуатация бентонитовых месторождений Грузии практически прекращена. Хотя известно, что лицензией на переработку Асканского месторождения владеет ООО “Аскана”, причем производительность рудника снизилась до 4-8 тыс.т в год [5]. В 2010 г. было создано ООО “Мтиспири 2010” и выдана лицензия сроком на 20 лет на разработку Ванис Кедского участка Асканского месторождения. Эта компания сотрудничает с КИМС: по ее заказу проведены исследования по определению таких параметров бентонитов, как набухаемость, коллоидальность, связующая способность с целью установления возможности их применения в формовочных смесях в литейном производстве.

Что касается мировых запасов бентонита, то они на 2009 г. превышали 5,5 млрд. т, из них около 45% приходилось на Китай, около 15% - на США, около 7% - на Турцию, около 33% - на другие страны, к числу которых относились Греция, Россия, Индия и прочие. Большинство месторождений во всех странах содержат щелочноземельные бентониты, в то время как высококачественные щелочные бентониты имеют ограниченное распространение: наиболее крупными запасами щелочных бентонитов обладают США, Турция, Азербайджан [6].

Следует отметить, что ежегодный объем добычи бентонитовых глин имеет тенденцию к росту, хотя по оценкам экспертов “Инфомайн” в 2008 г. мировой объем добычи составлял порядка 12 млн. т, а в 2009 г. он снизился до 10 млн.т, при этом около 41% от общего объема добычи пришлось на США. Второе и третье места по объемам добычи занимают Китай (22%) и Греция (8%).

Анализ экспорта-импорта бентонита в мире за 2007-2009 гг., проведенный на основе данных мировой торговой статистики, показал, что основным поставщиком бентонита на мировой рынок являются США; крупнейшими странами экспортерами являются: Индия, Китай, Турция и Италия.

Основной страной-импортером бентонита является Канада: потребности этой страны в бентоните составили в 2009 г. более 350 тыс.т. Помимо Канады, крупными импортерами бентонита являются Германия, Франция, Великобритания и др.

Мировые цены на бентонит в 2006-2010 гг. составляли 34-115 долл./т, в зависимости от химического состава и качества продукции, причем отмечается ежегодный рост цен, обусловленный удорожанием энергоресурсов, увеличением тарифов на перевозку продукции и др. [6].

По данным, приведенным в [5], на территории Грузии запасы такого экономического подтипа минеральных ресурсов, как бентониты, составляет 131800,0 тыс.т, а число объектов – 19; запасы Асканского месторождения бентонитов составляют 10487,0 тыс.т, Гумбрийского – 6390,0 тыс.т, месторождения Чурчучо-Чихели – 56776,0 тыс.т.

Исходя из вышеизложенного можно заключить: недра Грузии все еще богаты запасами бентонитовых глин, которые могут внести значительный вклад в восстановление, усиление и развитие экономики страны.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Грим Р.Э. 1967, Минералогия и практическое использование глин, М.: Мир, 512 с.
2. Мерабишвили М.С. 1979, Бентонитовые глины, Тб.: Мецниереба, 310 с.
3. Овчаренко Ф.Д. 1961, Гидрофильность глин и глинистых минералов, Киев: Изд-во АН УССР, 292 с.
4. Состояние и перспективы развития добычи и переработки бентонитовых глин СССР. 1977, Тбилиси, ВГФ и Фонды КИМС, 35 с.
5. Твалчрелидзе А.Г. 2006, Полезные ископаемые и минеральная ресурсная база Грузии, М.: Издательский дом "Руда и металлы", 320 с.
6. Обзор рынка бентонитовой глины и глинопорозка в СНГ. 2010, М., 191 с.

საქართველოს ბენტონიტური თიხების წარმოების განვითარება და მათი სარესურსო ბაზა

კ.ხაჩატურიანი, ნ.გეგია, გ.ენუქიძე, რ.კვათაშიძე, ე.უკლება
*თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
 ათვალჭრელიძის სახ. კავკასიის მინერალური რესურსების ინსტიტუტი*

რეზიუმე

მოცემულია ბენტონიტური თიხების მიკლე დახასიათება, მითითებულია მათი ძირითადი თვისებები და გამოყენების სფეროები. აღწერილია საქართველოს ბენტონიტური თიხების წარმოების განვითარების ისტორია, აგრეთვე მათი სარესურსო ბაზის მდგომარეობა. მოტანილია ზოგიერთი მონაცემი ბენტონიტების მსოფლიო მარაგებისა და მოპოვების შესახებ.

DEVELOPMENT OF PRODUCTION OF BENTONITE CLAYS OF GEORGIA AND THEIR RESOURCE BASE

K.Khachaturian, N.Gegia, G.Enukidze, R.Kvatashidze, E.Ukleba

Tbilisi State University Alexander Tvalchrelidze Caucasus Institute of Mineral Resources, Tbilisi, Georgia; artkatena@mail.ru

SUMMARY

The short characteristic of bentonite clays is given, their main specific properties and scopes are specified. The history of production of bentonite clays of Georgia and also – a condition of their resource base is described. Some data on world reserves and production of bentonites are provided.

ბენტონიტური თიხების მოდიფიცირება ნავთობროფტებით

ლეილა ჯაფარიძე, ცილა გაბელია, ეთერ სალუქვაძე,
სპარტაკ უროტაძე, ქეთევან ებრალიძე

მოდიფიცირებული (კარბონიზირებული) თიხები, რომლებიც მიიღება ორგანულ ნაერთებში თიხოვანი მინერალების თერმული დამუშავებით, ტექნოლოგთა დიდ ყურადღებას იმსახურებს. კარბონიზაცია მნიშვნელოვნად აფართოებს მათი გამოყენების შესაძლებლობას სხვადასხვა სფეროში, კერძოდ რეზინის წარმოებაში (შემავსებლად), სამშენებლო მასალებში (დანამატებად), უროლოგიაში (ადსორბენტებად) და სხვა [1].

კვლევის მიზანს წარმოადგენდა საქართველოს ადგილმდებარეობის (ასკანისა და არალის) ბენტონიტური თიხების და მათი კარბონიზირებული ნიმუშების ფიზიკურ-ქიმიური კვლევა. შედგენილობის მიხედვით ასკანგელი წარმოადგენს ტუტე (Na) ბენტონიტს და გამოირჩევა ადსორბციის მაღალი უნარით; არალის თიხა კი მიეკუთვნება ტუტემიწა (Ca) ბენტონიტების ჯგუფს [2].

საკვლევი ნიმუშების მისაღებად ჩატარდა ბუნებრივი თიხების და მათი მონოკათიონ-ჩანაცვლებული ფორმების კარბონიზირება დიზელის საწვავით (სოლარის ზეთი საბჭოთა კავშირის სახელმწიფო სტანდარტების ГОСТ 1666-42 და ГОСТ 1666-51 მიხედვით). მიღებულ ნიმუშებში განსაზღვრული იქნა წყალბადისა და ნახშირბადის რაოდენობა. ელემენტური ანალიზის საფუძველზე დადგენილ იქნა ორგანული ნაერთების თერმოდესტრუქციის პროდუქტებში C : H ფარდობის საშუალო ელემენტური ფორმულა $CH_{1.23} - CH_{1.68}$, რომელიც კოქსის შედგენილობის ფარგლებშია და შეესაბამება 11.82 – 8.82 % ნახშირბადის რაოდენობას. ჩატარებული ანალიზის საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ კარბონიზაციის პროცესში თიხის ზედაპირი იფარება სოლარის ზეთის თერმოდესტრუქციის პროდუქტებით, რომლებიც წარმოიქმნებიან გარდაქმნის რეკციების შედეგად და წარმოადგენენ წყალბადით გაღარიბებულ ფისოვან, ნაწილობრივ კოქსოვან ნივთიერებებს [3]. ამ პროცესის მიმდინარეობა შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე (200 °C) განპირობებულია ბენტონიტური თიხების მაღალკატალიზური თვისებებით. ბენტონიტური თიხების მაღალჰიდროფილური თვისებები კარბონიზირების შედეგად, ჰიდროფობურით იცვლება.

ცხრილში 1 მოცემულია ასკანგელის და არალის ბენტონიტის ნიმუშების საერთო მიმოცვლითი ტევადობა, ϕ პოტენციალი და კუთრი ელექტროგამტარობა.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, 200° C გახურების შედეგად, ყველა ნიმუშის იონმიმოცვლის უნარი მცირდება, რაც გამოწვეულია თერმულად არამდგრადი, მინერალის კრისტალურ მესერში არასტექიომეტრული იზომორფული ჩანაცვლებით განპირობებული აქტიური ცენტრების ნაწილობრივი რღვევით. კარბონიზირებულ ნიმუშებში იონმიმოცვლის უნარი შედარებით ნაკლებია, რაც იზომორფიზმით განპირობებული აქტიური ცენტრების რღვევის გარდა, გამოწვეული უნდა იყოს მინერალის კარბონიზირებულ ზედაპირზე აქტიური ცენტრების, კერძოდ ზედაპირული ჰიდროქსილის ჯგუფების ბლოკირებით ვან-დერ-ვაალსური ურთიერთქმედების ხარჯზე.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, კარბონიზირების შედეგად თიხის ბუნებისა დისპერსობის ხარისხისგან დამოკიდებულებით საკვლევი ნიმუშების ϕ პოტენციალი და ხვედრითი ელექტროგამტარობა მცირდება; ეს დამოკიდებულია კარბონიზირების პროცესში

კათიონმიმოცვლითი ცენტრების რღვევასთან, რაც იწვევს თიხის ნაწილაკების ზედაპირის იონიზაციის ხარისხის შემცირებას და დიფუზური შრის შეკუმშვას.

ცხრილი 1. ასკანგელის და არალის ბენტონიტის ნიმუშების საერთო მიმოცვლიტი ტევადობა, ρ პოტენციალი და კუთრი ელექტროგამტარობა

ნიმუშები	გაცვლითი ტევადობა მგ-ეკვ/100გ			ელექტროკინეტიკურ ი პოტენციალი, ϕ , მვ		ხვედრითი ელექტროგამტარობა, 10^{-2} სიმ.მ ⁻¹	
	საწყისი, 20° C	გახურე- ბული, 200° C	კარბონი- ზირე- ბული, 200° C	საწყისი, 20° C	კარბონი- ზირე- ბული, 200° C	საწყისი, 20° C	კარბონი- ზირე- ბული, 200° C
ასკანგელი:							
მაღალდის- პერსული	103.00	97.73	85.00	129.60	84.62	31.70	5.90
Na-ფორმა	100.00	96.20	78.67	135.00	98.00	35.02	11.30
Ca-ფორმა	97.20	89.40	75.60	101.00	68.20	22.30	4.54
Al-ფორმა	78.00	60.05	50.00	*	*	16.50	1.90
ბუნებრივი	88.60	72.86	63.36	114.00	80.00	28.97	6.22
არალის ბენტონიტი:							
მაღალდის- პერსული	82.50	76.50	66.40	69.40	46.00	25.11	15.48
ბუნებრივი	79.39	71.80	62.80	63.00	30.80	19.20	13.30

* ასკანგელის Al -ფორმის ρ პოტენციალის გაზომვა ვერ მოხერხდა მისი კინეტიკური არამდგრადობის გამო

ადსორბციის უნარიანობის კვლევის შედეგები წყლისა და ბენზოლის ორთქლის მიმართ ცხადყოფს, რომ ადსორბციული პარამეტრებით P/Ps თითქმის ყველა მნიშვნელობების პირობებში, კარბონიზირებული ნიმუშები მნიშვნელოვნად ჩამოუვარდებიან საწყის ნიმუშებს; როგორც ჩანს ეს დაკავშირებულია თიხის ნაწილაკების ზედაპირის ბუნებასა და ფოროვანი სტრუქტურის ცვლილებასთან.

კარბონიზირების შედეგად მინერალის შიდა ფოროვანი სტრუქტურა მიუწვდომელი ხდება წყლის მოლეკულებისათვის, მიკროფორების კარბონიზირების პროდუქტებით ბლოკირების გამო, ხოლო გარე ზედაპირი, რომელიც კარბონიზირების შედეგად შეძენილი ხისტი სტრუქტურით ხასიათდება და ჰიდროფილური ცენტრების შეზღუდულ რაოდენობას შეიცავს, ადსორბციის შედარებით ნაკლებ უნარს ამჟღავნებს წყლის მოლეკულების მიმართ. ამრიგად კარბონიზირებული თიხა შეიძლება შეფასდეს, როგორც ჰიდროფობური დისპერსული მასალა. ბენზოლის ორთქლის ადსორბცია არამოდინფიცირებული თიხის ზედაპირზე დისპერსული ძალების გამოვლინების შედეგია. კარბონიზირებული თიხის ნაწილაკების ზედაპირი კი იმდენად მკვრივად არის დაფარული ორგანიკის თერმული დაშლის პროდუქტებით, რომ მისი აქტიური ცენტრები მიუწვდომელი ხდება ბენზოლის მოლეკულებისათვის.

რენტგენოგრაფული და ელექტრონოგრაფული კვლევიდან ჩანს, რომ მინერალის შიდა კრისტალურ სტრუქტურული ცვლილებები არ შეიმჩნევა [4]. მანძილი მინერალის

კრისტალური მესერის ფენებს შორის უცვლელი რჩება, რადგან თერმოდესტრუქციის პროდუქტების მოლეკულები იქამდე ვერ აღწევენ. ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ კარბონიზირება თიხის ნაწილაკების ზედაპირზე მიმდინარე პროცესია. აქედან გამომდინარე კარბონიზირებული თიხა ინარჩუნებს იონმიმოცვლის უმნიშვნელოვან თვისებას. ეს თვისება დაითრგუნებოდა, თუ აქტიური ცენტრები, განპირობებული იზომორფული ჩანაცვლებით მინერალის კრისტალურ მესერში ბლოკირებული იქნებოდა ორგანული რადიკალებით.

ლიტერატურა - REFERENCES –ЛИТЕРАТУРА

1. Кобахидзе Е.И. Органофильные модификации аскангеля. Новые модификации аскангеля для применения в народном хозяйстве. Тбилиси: Мецниереба, 1975, 150с.
2. Цицишвили Г.В., Мерабишвили М.Е., Барнабишвили Д.Н. Изв. АН ГССР, сер. хим. 1980, т. 6, 4, ст. 314-322.
3. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев.: Наукова думка, 1988Ю с. 15-16
4. Kobakhidze E.I., Kuridze L.V., Salukvadze E.Sh, Japaridze L.K. Proc. Conf. on Colloid chem.. Balatonfured-88, L. Eotvose University, Budapest, 1988, pp. 271-274

КАРБОНИЗИРОВАНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Л.К.Джапаридзе, Ц.С.Габелия, Э.Ш.Салуквадзе, С.Л.Уротадзе, К.Г.Эбралидзе

РЕЗЮМЕ

В работе показана термическая обработка глинистых минералов нефтепродуктами, в частности дизельным топливом (соляжкой). Получены новые модификации – карбонизированные глины, которые характеризуются гидрофобными свойствами. Процесс карбонизирования глинистых минералов протекает при температуре 200⁰ С, что по-видимому обусловлено каталитическими свойствами глинистых минералов. Процесс протекает на поверхности, изменений внутрикристаллической структуры не наблюдается, глины сохраняют ионообменные свойства.

CARBONATION OF BENTONITE CLAYS BY OIL PRODUCTS

Leila Japaridze, Tsiala Gabelia, Eter Salukvadze, Spartak Urotadze, Ketevan Ebralidze

SUMMARY

The work shows the thermal processing of clay minerals, in particular by diesel fuel. New modifications – carbonated clay characterized by hydrophobic properties have been prepared. The process of clay minerals carbonization flows at a temperature of 200⁰С, that apparently was due to the catalytic properties of clay minerals. Process flows on the surface, there is no changes of inner crystal structure, the clay retains ion exchange properties.

Посвящается памяти Георгия Владимировича Цицишвили

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕСОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

В.М.Мухин

ОАО «ЭНПО «Неорганика»

Россия, 144001, г.Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, 4

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды сделало экологическую безопасность важной составляющей национальной безопасности в целом.

Окончание эпохи «холодной войны» в огромной степени было обусловлено тем обстоятельством, что на планете грозила взорваться «экологическая бомба». Резко возросшее загрязнение окружающей среды стало приносить человечеству вред, соизмеримый с последствиями применения оружия массового поражения, в том числе и химического [1].

Сегодня практически вся планета и, особенно, районы массового проживания людей подвержены серьёзным экологическим угрозам, главными из которых являются: радиационное загрязнение территорий; угнетение почв кислотными дождями; загрязнение почв химическими веществами и пестицидами; разливы нефти на суше и на море и разрушение атмосферы.

Проблемы глобального загрязнения окружающей среды поднимались ещё раньше российским учёным, профессором МХТИ им. Д.И.Менделеева Н.В. Кельцевым, предложившим магистральный путь разрешения ситуации. Он писал: «В настоящее время, когда вопрос жизни и смерти стоит уже не только перед армией, но и перед всем человечеством, обеспокоенным катастрофическим загрязнением биосферы, настало время вновь обратиться за помощью к адсорбции – одному из самых эффективных методов защиты окружающей среды от загрязнений» [2].

В силу своих физико-химических свойств углеродные адсорбенты (активные угли - АУ) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры. Активные угли – это высокопористые углеродные материалы, имеющие чрезвычайно развитую внутреннюю поверхность (1000–2000 м²/г). В пористой структуре активного угля (объёме микропор и мезопор) происходит поглощение любых типов органических микропримесей за счёт адсорбционных сил (сил поверхностного взаимодействия).

Ниже в табл. 1 приведены глобально значимые экологические технологии использования активных углей.

Стоит сказать несколько слов о постоянном возникновении новых угроз, для предотвращения которых необходимы АУ. Остановимся более подробно на некоторых экологических технологиях использования активных углей.

Обширный круг **технологий санитарной углеадсорбционной очистки** включает, в частности, процессы улавливания из воздуха аммиака, хлора, сероуглерода, диоксида серы, сероводорода, ртути, углеводородов, органических и хлорорганических растворителей низкой концентрации (<1 г/м³) решается с помощью активных углей, катализаторов и хемпоглопителей на их основе.

Таблица 1. Экологические технологии использования активных углей

Составляющая биосферы	Угледсорбционная технология
Атмосфера	Рекуперация растворителей Санитарная очистка отходящих газов, в т.ч. сероочистка Система газоочистки АЭС Улавливание паров бензина, выделяемых автотранспортом Уничтожение химического оружия Уничтожение твёрдых бытовых отходов Очистка воздуха, поступающего в жилые и рабочие помещения (кондиционирование воздуха)
Гидросфера	Очистка питьевой воды Обезвреживание сточных вод Переработка жидких радиоактивных отходов Добыча золота и цветных металлов
Литосфера	Защита почв от ксенобиотиков, в т.ч. пестицидов Ремедиация почв Зоны санитарной охраны водоисточников
Человек	Средства индивидуальной и коллективной защиты фильтрующего типа Производство хим-фарм препаратов, витаминов, антибиотиков Энтеро- и гемосорбция Получение экологически чистой пищи

Процессы санитарной очистки можно разделить на следующие основные направления: обессернивание газов, удаление радиоактивных газов и адсорбция вредных и дурнопахнущих веществ. Эти процессы достаточно хорошо описаны в монографии профессора Кельцева Н.В. и монографии Э.Бадера и Х.Кинле [2,3].

Загрязнение окружающей среды автотранспортом в последние годы привлекает все более пристальное внимание. Наряду с поступлением углеводородов с отработанными газами двигателей внутреннего сгорания значительное их количество попадает в атмосферу в результате обусловленного различными причинами испарения топлив из систем питания двигателей (баков для горючего, карбюраторов и других устройств).

Применение в автомобилях ВАЗ 2110-2115 адсорберов улавливания паров бензина, снаряжённых АУ, позволило предотвратить его выброс в атмосферу за время эксплуатации машин в количестве 10000 т, что безусловно, способствовало улучшению экологической обстановки в городах РФ.

Воды поверхностных источников водоснабжения наиболее часто загрязнены нефтепродуктами, пестицидами и другими весьма стабильными веществами в основном органического происхождения.

Одним из методов очистки питьевой воды является её обработка порошковым активным углем (ПАУ). Обычно предварительно готовят суспензию из 3-7 %масс. ПАУ в воде, которую дозируют в поток подлежащей обработке воды. В последние годы для этих целей, как правило, использовали активный уголь из древесины типа ОУ. Однако требование повышения эффективности процесса сорбции обусловило необходимость доработки

качественных параметров ПАУ на основе каменноугольного сырья типа УАФ, что повысило поглощающую способность по особо токсичным соединениям (хлорфенолам и пестицидам).

Увеличения глубины очистки воды достигают дополнением традиционной технологии водоподготовки этапами озонирования воды и ее последующей обработки гранулированными активными углями. Озоно-сорбционная обработка предусмотрена проектами очистных сооружений новых водопроводных станций. В связи с запланированным впервые в России вводом в 2002 г. на Рублевской водопроводной станции современного блока озоно-сорбционной очистки воды мощностью 240 тыс. м³/сутки была поставлена задача разработки с названной целью отечественных гранулированных активных углей (ГАУ).

Свойства нового активного угля «Гидросорб» и регламент эксплуатации обеспечивают его эффективное использование в подготовке питьевой воды, что подтверждают данные контроля качества воды после 4-го блока и традиционных сооружений РВС: по обобщенным показателям органического загрязнения (содержание органического углерода, перманганатная окисляемость) эффективность очистки воды превосходит таковую в традиционной технологии на 40-50 %; при появлении в воде р. Москвы неприятных запахов обеспечена ее надежная дезодорация; побочные продукты озонирования (формальдегид, в частности) отсутствуют в воде после угольных фильтров.

Одной из основных угроз биосфере является снижение плодородия почв и даже полное истощение сельхозугодий в результате техногенной деятельности. В то же время почв сельхозугодийна планете всего 6% от общей территории суши. Учитывая, что в конце XXI века на планете будет жить более 10 млрд. человек, защите и реабилитации почв должно быть уделено первостепенное внимание.

Широкомасштабное использование в мировой сельскохозяйственной практике разнообразных химикатов, в том числе пестицидов, обострило медико-экологические проблемы, обусловленные загрязнением продуктов растениеводства, животноводства и биосферы в целом. В настоящее время ассортимент применяемых в различных странах мира ядохимикатов насчитывает около тысячи наименований (по действующим веществам), при этом широко используют около трехсот [4].

При решении экологических задач агропромышленного комплекса (АПК) активные угли характеризуют такие преимущества, как избирательность сорбции органических токсикантов, универсальность сорбционных свойств, высокая поглотительная способность, гидрофобность, удобная препаративная форма (зерна, порошок) и низкая стоимость.

Суть углесорбционной детоксикации состоит во внесении в загрязненную почву АУ в виде зёрен или порошка с объёмом микропор 0,20-0,30 см³/г и последующей заделки его на глубину 10-15 см; затем в обработанную углём почву высевают заданную сельхозкультуру.

Результаты экспериментов, выполненных в лаборатории искусственного климата (ЛИК) с разными типами и концентрациями (соответствующими реальным остаточным количествам) гербицидов в почвах, свидетельствуют, что активный уголь действительно является универсальным средством для восстановления плодородия загрязненных почв вне зависимости от типа и остаточного содержания гербицида, повышая урожайность на 20-100 %.

Другим важным результатом углесорбционной детоксикации почв является получение экологически чистой продукции растение- и овощеводства. В табл. 2 представлены результаты сопоставительных экспериментальных исследований на сельскохозяйственных культурах при их возделывании по обычной технологии и с использованием углеродного адсорбента. Как видно, внесение активных углей на загрязненные участки в количестве до 100 кг/га (в случае зерновой культуры ячменя до 200 кг/га) позволяет резко снизить, а в ряде

случаев и полностью исключить накопление гербицидов в продуктах растение- и овощеводства. Таким образом, применение АУ непосредственно влияет на питание и качество жизни человека.

Таблица 2. Накопление гербицидов сельскохозяйственными культурами

Доза гербицида, кг/га	Доза активного угля, кг/га	Тест-культура	Содержание гербицида в урожае, мкг/кг
Трефлан – 1	-	Томаты	28
Трефлан – 1	100	То же	0,6
Трефлан – 1	-	Морковь	95
Трефлан – 1	100	То же	не обнаружено
2,4-Д – 5	-	Ячмень	220
2,4-Д – 5	200	То же	не обнаружено
2,4-Д – 10	-	Ячмень	670
2,4-Д – 10	200	То же	не обнаружено
2,4 – дихлорфеноксиуксусная кислота			

По данным ВНИИ фитопатологии РАН, ожидаемый эколого-экономический эффект от детоксикации почв достигает 500 долларов США с га и только в Московской области может составить до 30 млн. долларов США/год

Таким образом, можно констатировать, что в XXI веке человечество вступило в новую эру – эру защиты биосферы, в которой ключевая роль при очистке промышленных выбросов и защите человека принадлежит углесорбционным технологиям.

Литература

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 511 с.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение (перевод с немецкого). – Л.: Химия, 1984. – 215 с.
4. Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я. Сорбционная детоксикация почв, загрязненных пестицидами// Проблемы экологической безопасности агропромышленного комплекса. Выпуск 4. РАСХН – Минсельхоз РФ, г. Сергиев Посад, 1999. - с. 30-38.

Посвящается памяти Георгия Владимировича Цицишвили

УЛЬТРАМИКРОСТРОЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

**Д.Г.Чухчин, Л.В.Майер, С.В.Манахова, Н.И.Богданович, А.В.Малков, Н.Л.Воропаева*,
В.М.Мухин**, В.В.Карпачев***

ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В.Ломоносова, Архангельск

** Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт рапса», bionanotex_1@mail.ru*

*** ОАО «ЭНПО «Неорганика»*

Как известно, адсорбционная способность активированного угля (АУ) зависит от характеристик пор, образующихся при пиролизе в зависимости от сырья и условий его переработки. Однако до настоящего времени исследователи не пришли к единому мнению о том, каков механизм образования пор, их размер и ультрамикростроение [1].

Для изучения строения тонкой структуры (ультрамикростроение сколов) активированного угля были использованы методы сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии (сканирующий электронный микроскоп SEM Sigma VP ZEISS, атомно-силовой микроскоп MultiMode 8 (Bruker, Германия). Для записи дифрактограмм использовали рентгеновский дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Анализ пористой структуры угля БАУ-А проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 *mp* (Micromeritics, USA). Важно отметить, что изучались не срезы углеродного материала, традиционно исследуемые методом электронной микроскопии, а сколы. Как показано в предыдущих исследованиях, даже при получении тонких срезов происходит их деформация, тогда как скалывание является более щадящим и более точно соответствует истинному строению поверхности изучаемого объекта [2]. Исследуемый объект - АУ марки «БАУ-А» был использован без предварительной обработки.

Для исследуемого активируемого угля «БАУ» получали снимки сколов как методом сканирующей электронной микроскопии, так и методом атомно-силовой микроскопии. По полученной изотерме с помощью программного обеспечения прибора рассчитаны параметры пористой структуры. Суммарный объем пор по Брунауэру-Эммету-Теллеру (БЭТ) составил 0,38 см³/г, удельная площадь поверхности пор по БЭТ- 617 м²/г. Объем микропор, рассчитанный по методу t-кривых, составил 0,11 см³/г, объем мезопор по методу Баррета-Джойнера-Халенды (десорбционная ветвь изотермы) составил 0,26 см³/г.

На основании проведенного комплекса исследований обнаружено, что древесный активированный уголь марки «БАУ-А» в основной массе состоит из частиц шарообразной формы. Распределение этих частиц по размерам составляет от 5 до 20 нм при среднем размере (диаметре) 12,8 нм. Исходя из удельной поверхности угля «БАУ-А» рассчитана плотность составляющих его шарообразных частиц, в среднем которая равна 760 кг/м³. Предложен механизм формирования структуры активированного угля. Полученные знания природы изученных сколов позволяют подбирать связующие вещества с заданным комплексом свойств и структурных особенностей с целью укрепления «сцеплений или связки» частиц угля между собой, что будет способствовать повышению прочностных и кинетических характеристик синтезируемых блоков с регулируемыми прочностными параметрами.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X0004).

Литература

1. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог/ под общ. ред. В.М. Мухина. М: Руда и металлы, 2003. 280 с.
2. Чухчин Д.Г., Майер Л.В., Манахова С.В., и др. Оценка поперечных размеров микрофибрилл целлюлозы в слое s² клеточной стенки древесины//Биотехнология в химико-лесном комплексе: материалы междунар. науч. конф. (Архангельск, 11-12 сентября 2014 г.)/Сев.(Арктич.) федер.ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: ИД САФУ, 2014. С. 321-324.

Dedicated to the memory of Giorgi V. Tsitsishvili

CARBON-ADSORPTION SOIL AND ANIMAL FEED DETOXICATION

V.M.Mukhin, Y.A.Spiridonov*, N.L.Voropaeva, V.V.Karpachev****

JSCo "Neorganica", Russia, Elektrostal, Moscow region

** FSBSI ARRI of Phytopathology, Moscow Region, t. Golitsino*

*** Federal State Budgetary Scientific Institution , All-Russian Rapeseed Research Institute, Russia, Lipetsk; bionanotex_1@mail.ru*

The environmental safety of the agricultural complex and the quality of the food resources are now essential for all the countries, including Russia. In this regard, the production of environmentally safe food products is one of the world's major priorities of our time.

As it is known, the soil is the basis of agricultural production, for many years it has been heavily used being under negative impact as a result of the intensive use of toxic pesticides as often the case. The analysis conducted by the world experts shows that among the threats to the national security, related to the environment, exactly water pollution, as well as common problems of soil pesticisation and environmental safety of food products are on the 3rd place after radiation and oil spill (fig.1).

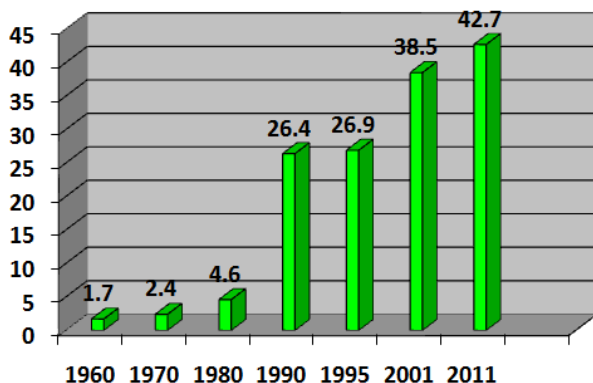


Fig. 1. The chemical pesticide expansion, billion USD

The chemical pesticide expansion in dollar terms on the territory of 1.5 billion hectares is as follows: 1960 - 1.7 billion; 1970 - 2.4 billion; 1980 - 4.6 billion; 1990 - 26.4 billion; 26.9 billion in 1995; 2001 - 38.5 billion; 2011 - 42.7). Accumulating and synergistically causing bioaccumulation, biotransformation and mutual toxification (increasing toxicity),

pesticides steadily lead to irreversible destruction of genetic resources, to losses of the Earth's and oceans' biodiversity. Pesticides have completed a global technogenic engineering (TGI) circulusvitiōsus ("vicious, vicious circle" Lat.), where the more pesticides, the more harmful pathogens and biological communities resistant to them. Without any doubt, in comparison with the industrial poisons, agricultural poisons (pesticides) today take the first place in the rate of entering the food chain of the living organisms. Minister of Agriculture of the Russian Federation Nikolai Fyodorov, speaking on February 27, 2014 in Moscow at the opening of the first meeting of the "Group of Eight" of the major world powers, noted the need to "... focus the efforts of the international community on" first principle, the basis of all agricultural production - soil ". On July 24, 2014 the representatives of the various countries and FAO experts endorsed the Global Plan of Action to prevent soil degradation. "The soil is the basis for the production of food, feed, fiber and fuel, - said Deputy Director General Maria Helena Semedo. - Without soil, we cannot sustain life on earth, and in the case of loss of soil resources, they cannot be recovered during the lifetime of one generation.

The results of the comparative experiments conducted on a number of crops being cultivated on the soil contaminated with, for example, Treflan (1.0 kg / ha) and with 2,4-D (5-10 kg / ha) using the conventional techniques and using carbon adsorbents showed that the addition of activated carbon into the soil in the amount up to 100 kg / ha (in the case with barley crop the index was up to 200 kg / ha) can dramatically reduce, and in some cases completely eliminate, the accumulation of herbicide residues and their by-products in vegetable and plant products.

The use of active carbon (AC) for the detoxification of soils by fixing the residual quantities of pesticides and their by-products have two important aspects: firstly, one can get higher yields on the contaminated farmland, which can be 20-80% higher depending on the type of crops and, secondly, this method provides the opportunities for harvesting dietary-type products. These both advantages are due to adsorption of pesticide residues and their by-products from AC soil solutions.

Another important area of activated carbons (AC) application in the agricultural sector is the detoxification of feed and feed-stuff for different species of animals, birds and fish from the toxins of different nature.

To reduce the negative impact of "contaminated" feed on animals and birds various mineral and organic additives are used, but in most cases they tend to solve only one very specific problem. In this regard, one cannot do without using special active carbons for livestock and poultry production, the main feature of active carbon application is the ability to bind and firmly hold on its surface the whole variety of toxic substances and particularly dangerous xenobiotics.

Into the compound fodder containing mycotoxins and given to the test group of chickens active carbons were added in the required concentration. It was found that the introduction of 0.5% of activated carbons into the feed contaminated with mycotoxins significantly increased the weight gain of broiler chickens and the amount of fodder nutrients consumed if compared to the standard chicken group where the similar fodder was used, but without the recommended additives.

Due to this the activated carbon included in the contaminated poultry fodder in the amount of 0.5 and 1.0% reduces the production costs by 30-40%, the costs which usually increase due to the negative effect of mycotoxins and mixed fodder.

It is supposed that extensively using active carbons the companies involved in animal feed production can not only improve the quality of their feed and fodder, but also will contribute to the efficient production of environmentally friendly poultry and livestock products.

An important aspect of our ongoing research and project development ("Agrosorb", "Ptitisorb" and the others) for environmentally friendlier agricultural production is that it is possible to obtain active carbons from different primary and annually renewable plant wastes and thus, it allows resolving problems connected with agro-industrial complex ecologization to obtain environmentally friendly food.

References

1. V. M. Muhin, V. N. Klushin. Production and application of carbon absorbents.-M.: RchTU of Mendeleev D. I. -2012. – 308 c.
2. V.M. Muhin, U.Y. Spiridonov, V. G. Shestakov. Soil fertilization restoration method// RF Patent 2140339.
3. Mukhin V.M., Spiridonov U.Y., Karpachev V.V., Kharlamov S.A., Voropaeva N.L. A method for producing activated carbon from plant waste//RF Patent 2527221.
4. V. Mukhin, T. Lupascu, N. Voropaeva, Y. Spiridonov, N. Bogdanovich, V. Gurjanov. Activated carbons from vegetal raw materials to solve environmental problems.//Chemistry Journal of Moldova.General, Industrial and Ecological Chemistry. - 2014, -V.9, -N 1, -p.1-4.
5. Mukhin V.M, Voropaeva N.L., Spiridonov Y.Y., Bogdanovich N.I., Gur'yanov V.V. Preparation of activated carbons from vegetable raw materials and the study of their adsorption properties. Proc. Proceedings of the Scientific Conference with international participation "Sorption and ion exchange processes in nano- and supramolecular chemistry", Belgorod, 2014. -S.77-83.
6. Mukhin V.M, Karpachev V.V., Voropaeva N.L. Rape straw as raw material to produce activated carbons. Grassland. -2014, N 1, pp. 41-44.
7. V.M.Muhin, N.L.Voropaeva, Y.Y.Spiridonov, V.V.Gur'yanov, S.G.Kireev, A.A.Kurilkin. Active carbons from straw crops and promising area of application. In the book Materials of Russian conference with international participation "Actual problems of the theory of adsorption, porosity and adsorption selectivity" and the international symposium of the 7th Framework Programme Marie Curie Actions «Ecological use of nanosorbents based on natural and synthetic ions and coal", 2014, Moscow - Kliazma. - p.36.
8. Y.Spiridonov, V.Muhin, N.Voropaeva, V.Gorsckov, E.Gorsckova, V.Karpachev. Detoxication of pesticide and other toxic substance remains in soil with the help of nanomaterials. -2015. //Электронный журнал Инженерный вестник Дона, №4 (2014) ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2737, 26 стр.

Dedicated to the memory of Giorgi V. Tsitsishvili

DETOXICATION TOXIC SUBSTANCE REMAINS IN SOIL WITH THE HELP OF NANOMATERIALS

Y.Spiridonov, V.Muhin*, N.Voropaeva, V.Gorsckov**, E.Gorsckova**, V.Karpachev****

FSBSI ARRI of Phytopathology, Moscow Region, t. Golitsino

** JSCo “Neorganica”, Russia, Elektrostal, Moscow region*

*** Federal State Budgetary Scientific Institution , All-Russian Rapeseed Research Institute, Russia, Lipetsk;
bionanotex_l@mail.ru*

Owing to their physicochemical properties carbon adsorbents (active carbons) are unique and ideal adsorption materials, which allow of resolving various problems connected with chemical and biological safety of humans, environment and infrastructure.

The research works conducted nowadays are aimed at active carbon(AC) obtainment from various agricultural crop residues (straw of oil and grain crops) and their further application as a promising annually renewable source for sorbate development and, thus, for, agricultural soils improvement.

To define the properties of the active carbons obtained during the research works, we used State Standards and methods, along with the surface area and solid material porosity analysis device ASAP 2020 [1].

The sorbates obtained by rape, barley , wheat and straw processing into active carbons according to the method (product yield amounts from 8,4%- 16,0%) have total pore volume from 3,53 cm³/g to 4,14 cm³/g, ultimate sorptive volume from 0,28 to 0,73 cm³/g, micropore sizes of 0,6 – 1,0 nm, sorptive power according to iodine from 39,0% to 43,0%, according to methylene blue – from 37,0 mg/g to 87,0 mg/g, which allows of using them for soil detoxication from pesticide residues, because they meet the requirements, especially set to sorbates for “soil” improvement [2]. Agricultural sorbates have to hold on pesticide molecules and their destruction products. Besides, transport porosity of agricultural sorbates should be well developed to provide the necessary absorption speed.

The researches that we conducted, taking sunflower crop as the example, according to the method [2] have shown the rapid decrease of metsulfuron-methyl herbicide phytotoxic activity (Singer S.P.) from 73,2% to 4,9% when using agro sorbates based on active carbons from rape, barley and wheat crops, during the sowing period (this index of carbons Swiss Norit company, Grosafe brand, as the result of using active carbons, amounted to 12,2%, and AC from antriatsit –51,2%). The average mass of the sunflower plants cultivated (in vegetation tests) changed from 1,1 g, when herbicide Singer had been put into the soil, to 3,9 g, when the active carbons, made of wheat and barley straw, had been put into the soil together with the herbicide (in the control variant this index amounts to 4,3 g (fig. 1), which proofs of a quite high detoxication activity of the sorbates, obtained from plant residues of grain crops.

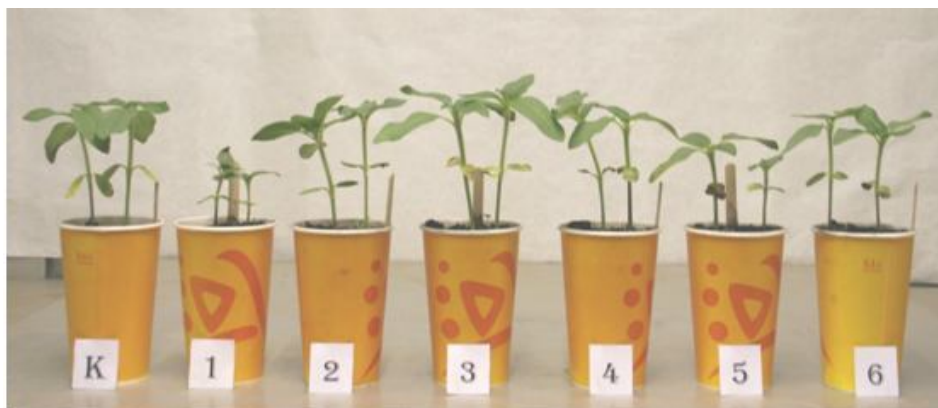


Fig. 1. K – control, 1 – Zinger, SP, 2 – AC from barley straw, 3 – AC of wheat straw, 4 – AC of rape straw, 5 – AC of antriatsit, 6 – AC of Grosafe brand (Switzerland)

Conducting researchworks on detoxification of soil with the sorbents of diverse nature, including active carbons obtained by processing the straw of different crops (brassica oilseeds, cereals and others) before sowing breeding samples of different cultures to optimize the selection process is currently very acute approach because the rest residual amounts of pesticides (herbicides, insecticide, fungicide, bactericide, and other plant protection chemicals) in the soil have an inhibitory effect on the productivity of many species of plants, thereby they significantly distort the results. In breeding practice there has always existed the problem of increasing the objectivity of the field evaluation of selection samples (lines, accessions) by leveling diversity of soil fertility. Therefore, a comprehensive approach to the preparation of soil and seeds for sowing, and that forms the basis of the research data on the leveling of the harmful effects of various toxicants in the process of breeding.

Taking into the consideration that the active carbons have no adverse effects on plant life and activity of soil biota, as evidenced by numerous studies, and the fact that many preparations containing such carbons are used as sorbentsin medical and veterinary practice for the treatment of humans and animals, effectively linking various toxins of exogenous and endogenous origin, the research works were conducted to study the effect ofcarbon - adsorbtion detoxification of soil on growth, development of rape plants in the process of selection. For this, two approacheswere used: the first is to introduce active carbons and similar carbon adsorbents into the soil in certain doses together with the seeds (if sowing) using agricultural machinery, followed by their introductionin to the predetermined depth, as described above in the cultivation of various crops; and the second isto apply them to the seed surface consisting of (nano) chips for the treatment of seeds according to the patent [3]. The selection of specific ways of introducing these materials into the soil within this method is carried out taking into account the toxicological indicators of soil and agro-climatic features of the studied areas.

The increase in weight and length of rape sprouts in field trials in the initial period of development of the different varieties of this crop (Ratnik, Bulat, Forward, Reef, Altair) by 11,0-19,0%, contributing to the increase of yield up to 10,8%, was due to, probably, the bondage of carbonaceous adsorbents of "some" endogenous stufftypical only to the given culture of phytotoxicants accumulating in soils under natural soil exhaustion , and fixing the residual amounts of herbicides, pesticides and other xenobiotics especially dangerous, allowing, in the end, to slightly "smooth" the diversity of soil fertility and getting in the future environmentally friendly or safe products.

Thus, an opportunity of efficient agricultural soils detoxication has been detected, with the crops treated with herbicides together with the active carbons, obtained from grain crop straw, as annually renewable natural source. Soil protection from various pesticides will become even more urgent in the near future, because of the constantly growing world population and low artificial food development tempos. That is why fertile soil protection, which is only 6% of the total land area, is becoming urgent in the XXI century. One should note the importance of agricultural land protection in Russia, which has 38% of world chernozem – the most fertile soils for agricultural cultivation. Precisely soil detoxication technology with the help of active carbons will allow of yield increase in the areas of intensive cultivation (China, South-Eastern Asia, Middle East, African oases), but also will facilitate the essential improvement of the quality of agricultural products and, as a result, will lead to healthier nations.

References

1. Active carbons. Elastic sorbents, catalysts, dehydrators and chemical absorbents based on them. High-ranking catalogue. Ed. By PhD. V. M. Muhin. – M.: Publishing house "Ore and metals" 2003. – 278 p.
2. V.M. Muhin. U.Y. Spiridonov. Active carbon role for resolving environmental problems of agricultural sector.\\ Materials collection from All-Russian conference, with the international members invited, on fundamental questions of absorption. – 2013. – Tver, Russia.- C. 34-35.
3. Ruban, N. Voropaeva et.al. Biologically active multifunctional nanochips and method application thereof for production of high-quality seed // Patent USA №12459518. – 2012.

ГРУЗИНСКИЙ ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ В ОЧИСТКЕ ДРЕНАЖНЫХ ВОД

С.Л.Уротадзе, В.Г.Цицишвили, К.Д.Амирханашвили, Н.А.Осипова, Т.К.Квернадзе

Интенсивное развитие промышленности и химизация сельского хозяйства усугубляют возможность загрязнения источников водоснабжения такими вредными веществами, как катионы тяжелых металлов, радиоактивные изотопы, поверхностно-активные вещества, пестициды и т.д.

Одним из звеньев различных технологических схем очистки дренажных вод является фильтрование. В ряде работ показаны способы очистки сточных и дренажных вод с применением в качестве сорбентов активированного угля, кварцевого песка, синтетических и природных цеолитов [1-2].

Целью данной работы является изучение возможности применения природного клиноптилолита для снижения минерализации дренажных вод и извлечения нежелательных токсичных примесей, путем повышения адсорбционной активности сорбента.

В качестве адсорбента применялась, водородная форма клиноптилолита Грузинского месторождения - Хекордзула, характеризующаяся наибольшей адсорбционной активностью [1]. Для приготовления водородной формы гранулы клиноптилолита, содержащие около 90% кристаллической фазы, помещались в круглодонную колбу, заливались 1N раствором соляной кислотой в расчете 1 объем сорбента на 10 объемов раствора. Колбу с обратным холодильником помещали в песочную баню и кипятили содержимое в течение 4-х часов. Таким образом было обработано 200 см³ сорбента зернением 0.5-1.0 мм и 1-2 мм .

Готовый сорбент загружался в две стеклянные колонки с внутренним диаметром 35 мм. Проба воды дренажного стока в количестве 3.5 литров последовательно со скоростью 5 мл/мин пропускали через колонку, затем с той же скоростью – через вторую токолонку, зрением цеолита 1-2 мм.

Использование водородной формы клиноптилолита значительно улучшает катионный состав фильтрата. В таблицах 1 и 2 приведен полный химический состав дренажных вод до и после обработки. Полученные результаты показывают, что катионы Mg²⁺ и Ca²⁺ уменьшается на 40 и 30% , а ионов SO²⁻ и Cl⁻ - 30 и 25% соответственно. Существенно уменьшается также содержание таких нежелательных ионов, как Fe²⁺, Cu²⁺, Sr²⁺, Rb²⁺, Mn²⁺, (примерно в 2-10 раз).

Табл. 1. Химический состав дренажных вод до и после обработки клиноптилолитом

Катионы	до обработки		после обработки	
	мг/дм ³	мг-экв/дм ³	мг/дм ³	мг-экв/дм ³
Ca ²⁺	315,0000	15,7500	230,0000	11,5000
Mg ²⁺	285,0000	23,5537	186,0000	15,3719
Na ⁺	850,0000	36,9565	450,0000	19,5652
K ⁺	9,4000	0,2404	6,0000	0,1535
Co ²⁺	0,0500	0,0017	0,0200	0,0007
Ni ²⁺	0,0600	0,0020	0,0400	0,0014
Sr ²⁺	4,4000	0,1005	2,5000	0,0571
Cs ⁺	0.0000	0,0000	0,0000	0,0000
Li ⁺	0,1000	0,0145	0,0500	0,0072
Fe ²⁺ (сум.)	2,2300	0,1193	0,2800	0,0150
Cu ²⁺	0,0330	0,0010	0,0300	0,0009
Pb ²⁺	0,0700	0,0011	0,0000	0,0000
Mn ²⁺	0,3100	0,0114	0,0700	0,0026
Zn ²⁺	0,0800	0,0024	0,0300	0,0009
Суммарно	1466,7700	76,7546	875,0200	46,6764

Табл. 1. – продолжение

Анионы	до обработки		после обработки	
	мг/дм ³	мг-экв/дм ³	мг/дм ³	мг-экв/дм ³
Cl ⁻	1311,3700	36,9400	1065.0000	30,0000
Br ⁻	0,8512	0,0106	0.2660	0,0033
I ⁻	1,1816	0,0073	0.8440	0,0066
HCO ₃ ⁻	262,3000	4,3000	0,0000	0,0000
CO ₃ ⁻²	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
HSO ₄ ⁻	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
SO ₄ ⁻²	384,1150	8,0024	302,0720	6,2932
HS ⁻	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NO ₂ ⁻	0,0329	0,0007	0,3290	0,0007
NO ₃ ⁻	0,1500	0,0024	0,1100	0,0018
H ₂ PO ₄ ⁻	0,0042	0,0000	0,0032	0,0025
HPO ₄ ⁻²	0,0478	0,0010	0,0000	0,0000
PO ₄ ⁻³	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Суммарно	1959,0325	49,1544	1368,6242	36,3074

Уменьшение количества ионов хлора, возможно связано с извлечением остатков пестицидов и других нежелательных хлорорганических веществ.

Для определения способности клиноптилолита удерживать остатки органических веществ в пробу образца специально были добавлены хлорпроизводные фенола (в количестве 0,001 мг/дм), обработка сорбентом полностью удалила нежелательные примеси.

Результаты проведенной работы показывают перспективность использования местного природного клиноптилолита и его водородной формы в качестве фильтрующего материала дренажных вод для понижения минерализации и очистки от нежелательных органических примесей.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Р., Филизова А.А.. Природные цеолиты Москва: «Химия», 1985, 206 стр.
2. Петров Е.Г. Сорбционная технология очистки производственных и поверхностно-ливневых стоков. Водоснабжение и санитарная техника, 2005, № 6, с. 34-36.

საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითი სადრენაჟო წყლების გაწმენდის საქმეში
სპარტაკ უროტაძე, ვლადიმერ ციციშვილი, კობა ამირხანაშვილი, ნანა ოსიპოვა, თამარ კვერნაძე
რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითის - კლინოპტილოლიტის (ხეკორპულა) საწყისი და წყალბადური ფორმის გამოყენების შესაძლებლობა დრენაჟული წყლების გაწმენდის საქმეში. ნაჩვენებია კლინოპტილოლიტის წყალბადური ფორმის ეფექტურობა წყლის მინერალიზაციის შესამცირებლად, ასევე არასასურველი ორგანული მინარეების მოსაცილებლად.

PURIFICATION OF DRAINAGE WATERS BY GEORGIAN NATURAL ZEOLITE
Spartak Urotadze, Vladimir Tsitsishvili, Koba Amirkhanashvili, Nana Osipova, Tamar Kvernadze
SUMMARY

Possibility of application of H-form of clinoptilolite for purification of drainage waters has been studied. The efficiency of the applied sorbent in decreasing water mineralization and for removal of undesirable impurities is noted.

Посвящается памяти Георгия Владимировича Цицишвили

РЕАЛИЗАЦИЯ АДСОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СУСПЕНДИРОВАННЫМ В ЖИДКОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ЦЕОЛИТОМ

В.М. Дутчак, Л.Н. Квитковский, Е.Т. Астахова, Ю.Я. Демчук

Национальный университет «Львовская политехника», кафедра химической технологии переработки нефти и газа, г. Львов, Украина;kwitkowskyj@gmail.com

Адсорбционные способы разделения многокомпонентных органических смесей основываются на разной силе взаимодействия отдельных компонентов смеси с поверхностью твердой фазы. Адсорбционные процессы могут выполнять те же задачи, что и ректификация и экстракция, т.е. разделять смесь по молекулярной массе и строению компонентов в зависимости от природы адсорбента. Особенностью цеолитов является возможность разделения по размеру молекулы.

Многотоннажные производства требуют непрерывных многоступенчатых противоточных процессов. При адсорбционных процессах довольно сложно заставить двигаться твердый адсорбент против движения газа, пара или жидкости, как это осуществляется при ректификации или экстракции. Для снятия приведенных неудобств, было взято нейтральную жидкость необходимых параметров в качестве транспортной среды для адсорбента.

Целью работы было изучение работы одной ступени контакта адсорбента и разделяемой смеси. Динамические характеристики работы такой условной «тарелки» изучались на примере осушки природного газа при помощи кристаллического цеолита NaA , суспендированного в силиконовой жидкости ПМС-300.

Для этого была изготовлена установка, представленная на рис. 1.

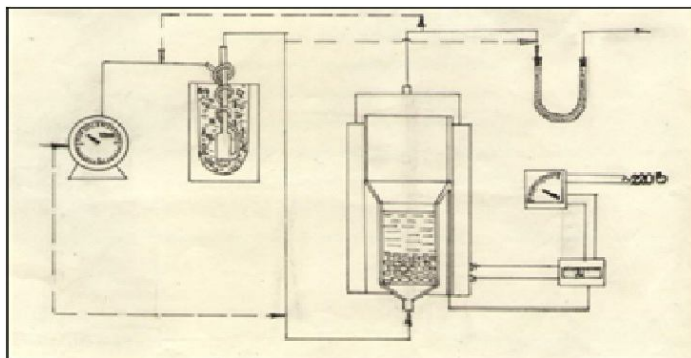


Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования динамических закономерностей адсорбции воды суспендированным цеолитом

Установка состояла из адсорбера, электрического обогревателя с системой регулирования и замера температуры, газового счетчика, колонки с цеолитом для осушки газа, подаваемого для продувки при десорбции, холодильника, ловушки, сосуда Дюара и U-образной трубки, заполненной гранулированным цеолитом. Адсорбер представляет собой цилиндрический аппарат с двумя секциями: нижней – адсорбционной (диаметром 25 мм и высотой 100 мм) и верхней – предохранительной (диаметром 35 мм и высотой 50 мм). Предохранительная секция с большим диаметром служит для уменьшения линейной скорости парового потока, который выходит из адсорбционной секции, что предотвращает вынос цеолита и жидкости. В аппарат была помещена сетка, которая служила опорой для наполнения, представляющего собой насыпанные цилиндры 5x4 мм высотой 30 мм. Наполнитель обеспечивал увеличение поверхности раздела паровой и жидкой фаз. В нижний штуцер адсорбера был установлен запорный клапан для предотвращения вытекания суспензии в трубки паровой или газовой магистрали.

Стадия адсорбции. Газ пропусклся через газометр, в котором он насыщался водой. Затем газ поступал в ловушку, помещенную в сосуд Дюара, в которой с помощью охлаждающей жидкости поддерживалась заданная температура ниже комнатной. На данном этапе ловушка служила для удаления из газа избытка влажности и поддержания P/Ps водяного пара в газе на определенном уровне. Далее газ из ловушки попадал в адсорбер, который находился при комнатной температуре.

Адсорбер заполнялся суспензией, состоящей из 13,52 г мелкокристаллического цеолита NaAl 16,09 г силиконовой жидкости ПМС-300. Газ из адсорбера попадал в U-образную трубку, заполненную эвакуированным гранулированным цеолитом. По изменению массы трубки рассчитывали остаточное количество влаги в газе после адсорбции в реакторе. Исследования проводили при расходе газа 0,9; 0,5; 0,2 л/мин и начальной концентрации влаги в газе 18; 8; 4 г/м³. Полученные данные представлены на рис. 2 и 3.

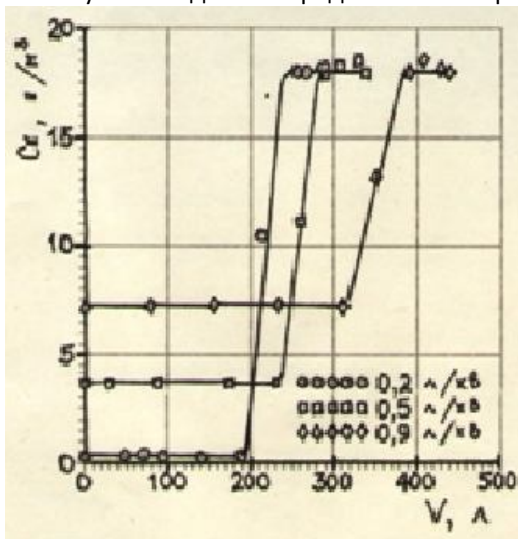


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации влаги в газе от количества пропущенного газа

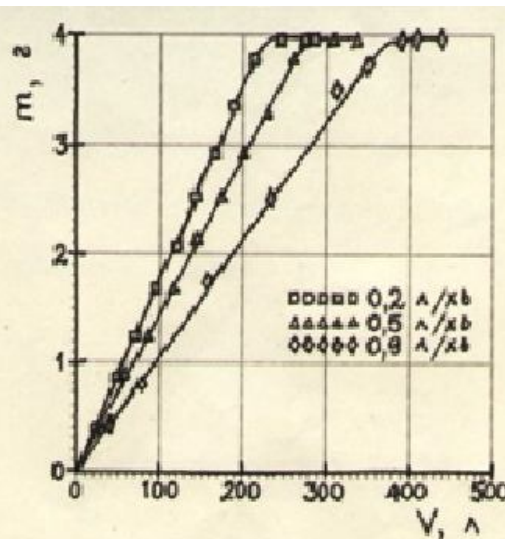


Рис. 3. Зависимость количества адсорбированной воды от количества пропущенного газа

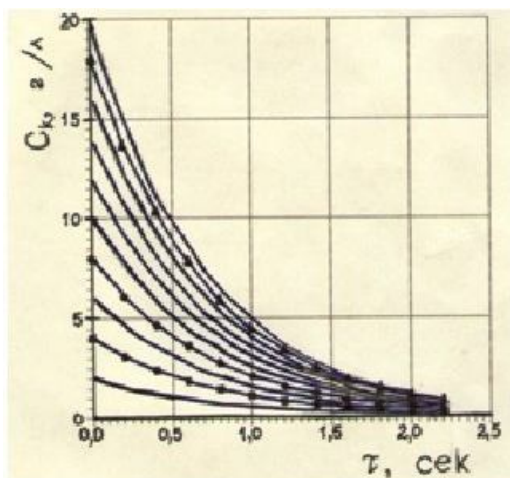


Рис. 4. Зависимость концентрации влаги в газе, выходящем из адсорбера, от продолжительности контакта и начальной концентрации

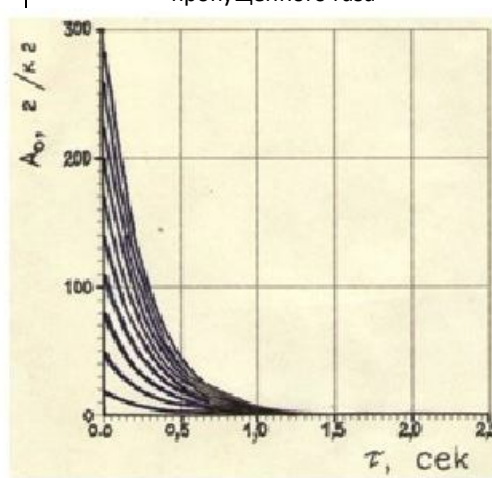


Рис. 5. Зависимость остаточной влаги цеолита от продолжительности контакта и начальной влажности

На основании серии опытов была установлена зависимость между начальной концентрацией влаги в газе, продолжительностью контакта газа и суспензии и концентрацией влаги в газе, который выходит из адсорбера, рис. 4.

Установленную зависимость можно выразить таким образом:

$$C = C_0 e^{-[A\tau P(T/293)^{1.5}]}$$

где C – концентрация влаги в газе на выходе из адсорбера, г/л; C_0 – начальная концентрация влаги в газе, г/л; τ – продолжительность контакта, с; T – температура адсорбции, °С; P – давление в системе, ат; A – коэффициент пропорциональности, $A = f(W_0, r, v, D, C_0)$. Для выбранной системы $A = 1,27729 + 6,01962 C_0$.

Стадия десорбции. Из всех известных способов адсорбции был выбран самый простой и дешевый в промышленном масштабе – нагревание с продувкой исходным газом. Повышение температуры приводило к десорбции водяного пара из пор цеолита, а газ выносил влагу из десорбера, понижая тем самым парциальное давление водяного пара в системе. Газ и десорбированная влага на выходе из десорбера охлаждались водяным холодильником и попадали в ловушку, помещенную в сосуд Дюара, в которой поддерживалась температура около 0 °С, и которую периодически взвешивали.

На основании серии опытов по изучению динамических закономерностей десорбции была установлена зависимость остаточной емкости по воде цеолита от продолжительности его контакта с газом и исходной емкости по воде. Для температуры 350 °С и начальной влажности от 0 до 300 г/кг эта зависимость изображена на рис. 5.

Как следует из рис. 5, зависимость при десорбции, как и при адсорбции, имеет экспоненциальный характер и может быть представлена в виде:

$$A = A_0 e^{-[D\tau (1/P)(1/293)^{1.5}]}$$

где A – влажность цеолита после десорбции, г/кг; A_0 – влажность цеолита до десорбции, г/кг; τ – продолжительность контакта, с; T – температура десорбции, °С; P – давление в системе, ат; D – коэффициент пропорциональности. Для выбранной системы $D = 1,38629$.

Если на стадии адсорбции коэффициент A зависел от начальной концентрации влаги в газе, то для десорбции коэффициент D не зависит от начальной влажности цеолита. Это указывает на меньшее влияние этой величины на скорость протекания процесса.

Наведенные формулы могут быть использованы для технологического расчета стадий адсорбции и десорбции процесса сушки углеводородного газа цеолитом NaA , суспендированного в силиконовой жидкости ПМС-300.

По приведенному выше методу нами была проведена осушка технического этанола, поступающего на смешение с бензином. Для этого использовали мелкодисперсный кристаллический цеолит KA , суспендированный в силиконовой жидкости МП 300. Для установления температурного режима стадии адсорбции определяли изотермы адсорбции воды при температурах: 100, 130, 150 и 250 °С. Первые три позволяли выбрать режим адсорбции (температуру и давление) с целью достижения наибольшей рабочей емкости загрузки адсорбента (рис. 6, 7). Для другой стадии – десорбции воды из цеолита, использовали данные, полученные при осушке газа (рис. 5).

Задачей данного исследования было установление времени насыщения цеолита водой на «условной». Полученные данные приведены в таблице.

Полученные данные позволяют выбрать технологическую схему и режим процесса адсорбционного разделения, составить материальный баланс процесса.

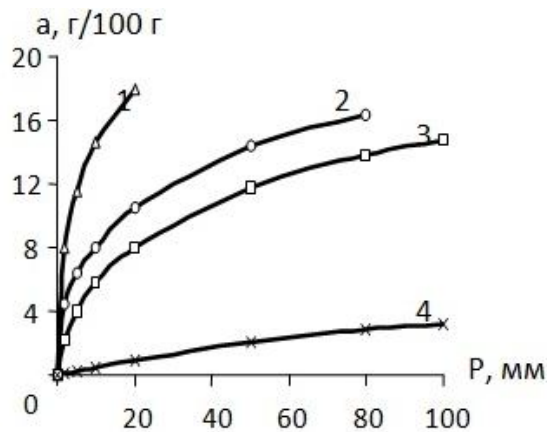


Рис. 6. Адсорбция воды на цеолите КА при 100 (1); 130 (2), 150 (3) и 250 °С (4)

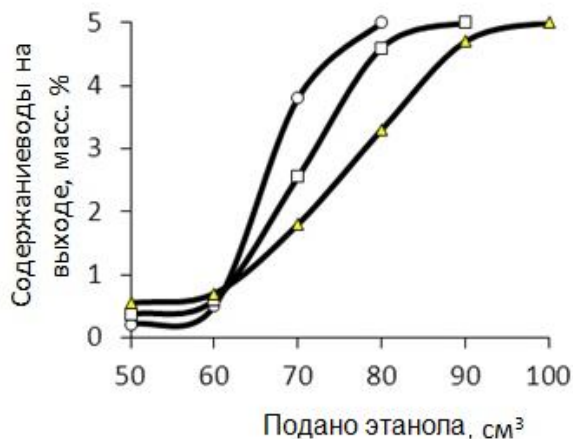


Рис. 7. Выходные кривые осушки этанола при 130 °С и атмосферном давлении. Линейная скорость подачи 10,41 (●); 18,21 (■) и 26,02 (Δ) см/с

Таблица. Осушка этанола (95 %) суспендированным цеолитом КА (15 г в 18 мл ПМС 300) при 130 °С и атмосферном давлении)

	Номер опыта		
	1	2	3
Подача этанола на опыт: в жидком состоянии, см ³ /мин	2,0	3,5	5,0
объем паров, см ³ /хв	1224	2142	3060
объем паров, см ³ /с	20,4	35,7	51,0
линейная скорость в живом сечении, см/с	4,16	7,29	10,41
Линейная скорость паров через слой суспензии при ε = 0,4, см/с	10,41	18,21	26,02
Продолжительность контакта паров с жидкостью при высоте 10 см (τ), с	0,96	0,55	0,38
Подано этанола до проскока, см ³	57	57	57
Продолжительность подачи до проскока, мин	32,5	20,0	16,0
Проскоковая концентрация воды на выходе P, мм Hg	4,1	7,2	10,2
C, % мас.	0,21	0,38	0,55
Зона массообмена, см ³	20	25	30
Подано до насыщения, см ³	77	82	87
Продолжительность контакта до насыщения, с	38,5	23,4	17,4

პექტინის მსტრატეგია მანდარინის კანიდან

მზია ციციანი, მარიამ ჩხაიძე, გულნარა ბალარჯიშვილი,
მირანდა ხაჩიძე, მანანა ბუზარიაშვილი, ქეთევან ებრაელიძე

განხილულია მანდარინის კანი, როგორც პექტინის მიღების პოტენციური წყარო. დაფუძნებულია მანდარინის კანიდან ეთერზეთების, β-კაროტინის და ჰესპერიდინის სუპერკრიტიკული ფლუიდებით ექსტრაქციის შემდეგ ექსტრაგირება პექტინი კლინოფილოლიტის H-ფორმის გამოყენებით. ექსტრაქციის პირობებია: T-80⁰ pH-1,5-2, ექსტრაქციის დრო -1სთ. გამოსავალია 69,3%, ექსტრაგირებული პექტინის ექვივალენტური მასა – 760, მეთოქსილის შემცველობა -6,5%, ანჰიდროურონ მჟავას მთლიანი შემცველობა – 78%, ესტერიფიკაციის ხარისხი – 47,3%. მიღებული შედეგების მიხედვით მანდარინის კანი სხვა ციტრუსებთან ერთად შეიძლება მოაზრებოდეს როგორც ნედლეული პექტინის კომერციული წარმოებისათვის.

პექტინი—პოლისაქარიდების კომპლექსური ნარევი, რომელიც შეადგენს უმაღლესი მცენარეების უჯრედის მშრალი ნივთიერებების ერთ მესამედს.

ქიმიური სტრუქტურით ის არის პოლისაქარიდი D-გალაქტოპირანოზილურონ მჟავას პოლიმერი შეერთებული α-D-(1→4) გლიკოზიდური ბმით; პოლიმერული ჯაჭვი სხვადასხვა ხარისხით ესტერიფიცირებულია მეთანოლით. რეგულარული სტრუქტურა გაწყვეტილია L-რამნოპირანოზილით და გვერდითი ჯაჭვით, რომლებიც ასევე შეიცავენ სხვა ნეიტრალურ შაქრებს. პოლიმერული ჯაჭვი აგრეთვე ნაწილობრივ აცეტილირებულია. მცენარეული მიღებული პექტინი არის უსუნო ან მსუბუქი არომატის მქონე, არატოქსიური, ბიოთავსებადი ბიოპოლიმერი თეთრიდან მოყვავისფრო ფერის ფხვნილის ან გრანულების სახით.

პექტინის მთავარი მნიშვნელოვანი თვისება დენადი გელის წარმოქმნაა. გელის წარმოქმნა პოლიმერის სხვადასხვა უბანში მოლეკულათაშორისი ბმების ურთიერთქმედების შედეგია, რაც იძლევა სამგანზომილებიან სტრუქტურას. პექტინი ძირითადად გამოიყენება კვების მრეწველობასა და ფარმაცევტულ წარმოებაში როგორც შემასქელებელი, გელწარმოქმნელი და სტაბილიზატორი. დადგენილია, რომ გარკვეული რაოდენობით პექტინის მოხმარება ამცირებს სისხლში ქოლესტერინის დონეს. პექტინს ასევე შეუძლია შეამციროს ავთვისებიანი სიმსივნური წარმონაქმნების ჩამოყალიბება. Soan-Kattering სახელობის სინსიენის ცენტრის მიხედვით, ციტრუსოვან ხილში შემავალი პექტინი მოქმედებს როგორც ლიგანდი გალაქტინ-3-ითვის, რომელიც ჩართულია უჯრედის ზრდასა და უჯრედის ცხოველყოფილობის ციკლში. გალაქტინ-3-ის მომატებული რაოდენობა ასოცირებულია გულის ანთებასთან და ავთვისებიან სიმსივნებთან. N. B. ინსტიტუტმა და ველდინგმა აღწერეს, რომ პექტინის დამატება რაციონში ხელს უშლის გალაქტინ-3-ის დაკავშირებას რეცეპტორთან, რასაც შემდგომში შეიძლება გამოეწვიოს სიმსივნური უჯრედების გავრცელება ანგიოგენეზის ან სისხლძარღვების რაოდენობის გაზრდის გზით.

სხვადასხვა ნედლეულიდან მიღებულ პექტინს არ აქვს გელის წარმოქმნის ერთნაირი უნარი. ეს თვისება დამოკიდებულია მოლეკულის ზომასა და ესტერიფიკაციის ხარისხზე. განსაკუთრებული კომერციული ღირებულება აქვს მაღალი მეთილირების პექტინს. სახამებლის მსგავსად ის გამოიყენება შემკვრელ აგენტად. მიუხედავად იმისა, რომ პექტინი ფართოდ არის გავრცელებული მცენარეულ ქსოვილში, ნედლეული, რომლისგანაც დასაშვებია მისი კომერციული წარმოება, საკმაოდ შეზღუდულია. დღეისათვის პექტინის ძირითად წყაროს წარმოადგენს ციტრუსის კანი და ვაშლის წვენი წარმოების ნარჩენი. ციტრუსის კანის მშრალ მასაში მისი შემცველობა 20-30%-ია, ხოლო ვაშლის ნარჩენში--- 10-15%.

ციტრუსის წარმოება საქართველოში სოფლის მეურნეობის ერთერთი პრიორიტეტული დარგია. მანდარინისა და ფორთოხლის კანიდან, რომელიც აგროინდუსტრიული ნარჩენია, შესაძლებელია მ-ლიმონენის, β-კაროტინისა და პექტინის მიღება. ეს უკანასკნელი ლაბორატორიაში შემუშავებული ციტრუსის კანის უტილიზაციის პროცესის ბოლო ეტაპია.

პექტინის ექსტრაქცია მრავალსაფეხურიანი ფიზიკო-ქიმიური პროცესია, რომელიც მოიცავს ჰიდროლიზს და პექტინის მაკრომოლეკულების გამოყოფას სხვადასხვა ტემპერატურის და pH-ის ფარგლებში.

პექტინის ექსტრაქციის პროცესი შესწავლილია მრავალი ავტორის მიერ. წარმოდგენილი შრომა ეხება პექტინის ექსტრაქციის პროცესის კვლევას მანდარინის კანიდან. შესწავლილი იქნა ექსტრაქციის შესაძლებელი და ეფექტური ოპტიმალური პირობები.

ნელეულში პექტინი არის როგორც ხნადი, ისე უხნადი კომპლექსის სახით, რომელიც ცნობილია, როგორც პროტოპექტინი. ამდენად, ექსტრაქციის პროცესში განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ჰიდროლიზის სტადია.

ჰიდროლიზის სტადიაზე ძირითადად გამოიყენება მარილმჟავა, აზოტმჟავა, გოგირდმჟავა, ლიმონმჟავა და სხვა. მეიერისა და როუსის მიერ გამოყენებული იქნა სხვადასხვა ტიპის ცეოლითები.

ამდენად საინტერესო იყო ბუნებრივი კლინოფტილოლიტის წყალბადური ფორმის გამოყენება. ცდები ჩატარდა როგორც ლიმონმჟავას, ასევე კლინოპტილოლიტის წყალბადურ ფორმის გამოყენებით $pH = 3, 2, 1.5$, ჰიდროლიზის დრო 60წთ. $T = 80^{\circ}C$ საუკეთესო გამოსავალი და გელწარმოქმნის უნარი ორივე შემთხვევაში დაფიქსირდა $pH = 2$.

პექტინის ანალიზი და დახასიათება ხდება ფერის, ტენიანობის, ექვივალენტური მასის, მეთოქსილის შემცველობის, ანჰიდროურონ მჟავების შემცველობის განსაზღვრით და ესტერიფიკაციის ხარისხით.

პექტინის ფერი მნიშვნელოვანი მახასიათებელია, რომელიც მოქმედებს საბოლოო საკვები პროდუქტის შეფერილობაზე. კლინოფტილოლიტის წყალბადური ფორმის გამოყენების შემთხვევაში მიიღება უფრო ღია ფერის პექტინი.

მიღებული პექტინის **ექვივალენტური მასა** განისაზღვრა რანგანას მეთოდით. მაღალი ექვივალენტური მასის მქონე პექტინს აქვს უფრო მაღალი გელწარმოქმნის უნარი. დაბალი ექვივალენტური მასა მიუთითებს პექტინის ნაწილობრივ დეგრადაციაზე. ექვივალენტური მასის გაზრდა ან შემცირება ასევე დამოკიდებულია თავისუფალი მჟავის რაოდენობაზე.

მნიშვნელოვანი ფაქტორია ასევე **მეთოქსილის შემცველობა**, რომელიც დამოკიდებულია როგორც ნელეულზე, ასევე გამოყენებული ექსტრაქციის მეთოდზე. მეთილირების ხარისხი ასევე განსაზღვრავს გელის წარმოქმნის უნარს, რაც განაპირობებს პექტინის ხარისხს.

ანჰიდროურონ მჟავების შემცველობა განსაზღვრავს პექტინის სისუფთავეს და მისი შემცველობა არ უნდა იყოს 65% ზე ნაკლები. აუმ –ის დაბალი შემცველობა მიუთითებს დიდი რაოდენობით პროტეინების, სახამებლის და შაქრების არსებობას დალევილ პექტინში.

ჩატარებულმა ანალიზებმა აჩვენა, რომ კლინოპტილოლიტის H ფორმის გამოყენების შემთხვევაში მიღებული პექტინი გამოირჩევა მაღალი ექვივალენტური მასით და მაღალი მეთილირების ხარისხით. ასეთ პექტინს აქვს მაღალი გელწარმოქმნის უნარი და შესაძლებელია გელწარმოქმნის დროის კონტროლი, რაც დადებითად აისახება მიზნობრივი პროდუქტის ხარისხზე.

ემსაპერიმენტი



ნელეულის მომზადება: მანდარინი უნშიუ, რომელიც საქართველოშია გავრცელებული. შეძენილი იქნა ადგილობრივ მარკეტში. კანი მოცილების შემდეგ შრება და იფქვება ელექტროსაფქვაკში.

ეთერზეთებისა და კაროტინების ექსტრაქცია: ექსტრაქციის პირველ ეტაპზე 50გ დაქუცმაცებული მანდარინის ქერქი თავსდება ავტოკლავში და ხდება ეთერზეთის სუპერკრიტიკული CO₂-ით ექსტრაქცია. ექსტრაქციის მეორე ეტაპზე ხდება β-კაროტინის აცეტონით მოდიფიცირებული CO₂-ით ექსტრაქცია. ავტოკლავში დარჩენილი მშრალი მასიდან იწონება 5გ ნიმუში პექტინის ექსტრაქციისთვის.

პექტინის ექსტრაქცია:

ექსტრაქცია ლიმონმჟავას გამოყენებით: 5გ. ნედლეული (ეთერზეთების და კაროტინების მოცილების შემდეგ) იწონება და თავსდება 250მლ-იან კონუსურ კოლბაში, ემატება 150 მლ დისტილირებული წყალი და 14გ ლიმონმჟავა pH=2-მდე. კოლბას ათავსებენ მაგნიტურ სარეველაზე 1სთ განმავლობაში 80⁰C-ზე. შემდეგ ნარევი იფილტრება ორმაგ მიტკლის ფენაზე, ცივდება 4⁰C-მდე და ემატება ეთილის სპირტი 96%-იანი თანაფარდობით 1:1 ზე. ნარევს აყოვნებენ მაცივარში 3სთ. გამოლეკილ პექტინი ირეცხება თავდაპირველად 55%-იანი, შემდეგ 75%-იანი ეთილის სპირტით. გამოლეკილ პექტინს აშრობენ.

ექსტრაქცია კლინოფტილოლიტის წყალბადური ფორმის გამოყენებით: 250მლ-იან კონუსურ კოლბაში ათავსებენ წყალს და უმატებენ კლინოპტილოლიტის H-ფორმას pH=2-მდე. ამის შემდეგ ათავსებენ 5გ ნედლეულს და პროცედურა გრძელდება ისევე, როგორც ლიმონმჟავას გამოყენებით.



ექვივალენტური მასის განსაზღვრა: ექვივალენტური წონის განსაზღვრა საჭიროა მეთოქსილის, ჯამური ანჰიდროურონმჟავას და ესტერიფიკაციის ხარისხის განსაზღვრისათვის. 0.5გ ნიმუშს ათავსებენ კონუსურ კოლბაში და ამატებენ 5მლ. ეთანოლს. შემდეგ ემატება 1გ ნატრიუმის ქლორიდი და 100მლ გამოსხილი წყალი. საბოლოოდ ემატება ფენოლფტალეინი და იტიტრება 0.1 მოლური NaOH-ით. განეიტრალებული ხსნარი ინახება მეთოქსილის განსაზღვრისათვის

$$M_{ექვ} = \frac{m \times 1000}{ml(NaOH) \times M(NaOH)} \quad m = \text{ნიმუშის წონა} \quad M = \text{მოლარობა}$$

$$M_{ექვ} = 760 \quad (\text{კლინოპტილოლიტის H ფორმის გამოყენებით})$$

$$M_{ექვ} = 295 \quad (\text{ლიმონმჟავის გამოყენებით})$$

მეთოქსილის განსაზღვრა: ნეიტრალურ ხსნარს, რომელიც შეგროვდა ექვივალენტური მასის განსაზღვრისათვის ემატება 25 მლ 0.25M NaOH. ხსნარების ნარევს მორევის პირობებში აყოვნებენ 30წ. ამის შემდეგ ემატება 25მლ 0.25M HCl და იტიტრება 0.1M NaOH-ით.

$$\text{მეთოქსილის შემცველობა \%} = \frac{ml NaOH \times M NaOH \times 3.1}{m}$$

$$\text{მეთოქსილის შემცველობა} = 6.5\% \quad (\text{კლინოპტილოლიტის H ფორმის გამოყენებით})$$

$$\text{მეთოქსილის შემცველობა} = 5.89\% \quad (\text{ლიმონმჟავის გამოყენებით})$$

ჯამური ანჰიდროურონმჟავას განსაზღვრა:

$$\% \text{ანჰიდროურონმჟავა} = \frac{176 \times 0.1z \times 100}{w \times 1000} + \frac{176 \times 0.1y \times 100}{w \times 1000}$$

z= NaOH მლ ექვივალენტური წონის განსაზღვრიდან
 y= NaOH მლ მეთოქსილის შემცველობის განსაზღვრიდან
 w= ნიმუშის მასა

ჯამური ანჰიდროურონმჟავას შემცველობა = 78% (კლინოპტილოლიტის H ფორმის გამოყენებით)
 ჯამური ანჰიდროურონმჟავას შემცველობა = 93.3% (ლიმონმჟავის გამოყენებით)

ესტერიფიკაციის ხარისხის განსაზღვრა:

$$\% \text{ესტერიფიკაციის ხარისხი} = \frac{176X\%MeO}{31X\%AUA} \times 100$$

MeO= მეთოქსილის შემცველობა

AUA= ანჰიდროურონმჟავას შემცველობა

%ესტერიფიკაციის ხარისხი= 47.3%(კლინოპტილოლიტის H ფორმის გამოყენებით)

%ესტერიფიკაციის ხარისხი= 35.9% (ლიმონმჟავის გამოყენებით)

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Ranajit Kumar Shaha, Yoga Nayagi A.P. Punichelvana, Asrul Afandi Optimization Extraction condition and Characterization of Pectin from Kaffir Lime (Citrus Hystrix) Res. J. Agriculture &Forestry Sci. Vol.1(2), 1-11, March (2013)
2. W. Elizabeth Devi, and R.N. Shulka, Anitha Abraham, Surender Jarpula , U. Kaushik Optimized Extraction Condition and Characterization of Pectin from Orange Peel. International Journal of Research in engineering & Advanced Technology, Vol. 2, Issue 2, Apr-may, 2014
3. Pranati Srivastava&Rishabha. Sources of pectin and its application in Pharmaceutical industry-An overview. Indian Journal of natural Production Vol. 2(1), March 2011, pp. 10-18
4. Patent US2323483 A Philip B Myer, Alvin H Rouse Extraction and recovery of pectin
5. Yordan Georgiev, Manol Ognyanov, Irina Yanakieva, Veselin kussovski, Maria Kratchanova. Isolation, Characterization and modification of citrus pectin. J. BioSci. Biotech. 2012, 1(3); 223-233

EXTRACTION OF PECTIN FROM TANGERINE PEEL

Mzia Tsitsagi, Mariam Ckhaidze, Gulnara Balarjishvili,
Miranda Khachidze, Manana Buzariashvili, Ketevan Ebralidze

SUMMARY

The present study was focused on the potential of tangerine peel as a source of pectin. Pectin was extracted from tangerine peel powder remained after supercritical fluid extraction of essential oil, β-carotene and hesperidin using H form of clinoptilolite. Extraction conditions are T= 80C⁰, pH= 1,5-2 extraction time= 1h. The percentage yield is 69.3%, equivalent weight of extracted pectin was 760, methoxyl content 6.5 %, total anhyrouronic acid content 78%, degree of esterification 47.3%. From the result obtained, tangerine peel can be considered in commercial production of pectin alongside with other citrus sources.

ЭКСТРАКЦИЯ ПЕКТИНА ИЗ КОЖУРЫ МАДАРИНА

Мзия Цицаги, Мариам Чхаидзе, Гулнара Баларджишвили, Миранда Хачидзе, Манана Бузариашвили, Кетеван Эбралидзе

РЕЗЮМЕ

В данной статье кожура мандарина рассматривается как потенциальный источник для получения пектина. Пектин был экстрагирован из порошка кожуры мандарина посредством H-формы клиноптилолита после экстракции эфирных масел, β-каротина и гесперидина суперкритическими флюидами. Условия экстракции: T -80⁰C, pH – 1,5-2, время экстракции – 1 час, выход -69,3%, эквивалентная масса – 760, содержание метоксила – 6,5%, суммарное содержание ангидроуроновои кислоты – 47,3%. Согласно полученным результатам, кожура мандарина, наряду с другими цитрусами, может рассматриваться как источник получения пектина для коммерческого производства.

ფოსფატური კომპოზიტივის მიღება, კვლევა და გამოყენების პრესკეპტივები

ნარგიზა ჯაბიშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი, ნაზი კლარჯიშვილი,
დავით ძნელაძე, სპარტაკ უროტაძე,

სინთეზირებული თერმულად მდგრადი და ანტიმიკრობული აქტივობის მქონე მეტალთა ჰიდროფოსფატების საფუძველზე მიღებულია სხვადასხვა დანიშნულების კომპოზიციური მასალები. შესწავლილია მათი ანტიმიკრობული, ფუნგიციდური, ცეცხლცეცხლგამძლე და შემკვრელი თვისებები. დადგენილია წარმოდგენილი კომპოზიტების გამოყენების შესაძლებლობა სხვადასხვა სფეროში.

უკანასკნელ წლებში ფართო შესწავლის საგნად იქცა ფოსფატური კომპოზიციური მასალები (ფოსფატური კომპოზიტები), რომლებიც განსაზღვრული ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების მქონე არაორგანული ფოსფატური ნაერთების საფუძველზე მიღებული საპეციალური დანიშნულების მასალებია. მათი გამოყენების სპექტრი საკმაოდ ფართოა. ლიტერატურული მონაცემებით ცნობილია, რომ ფოსფატური ნაერთების პრაქტიკული გამოყენება ძირითადად ეფუძნება მათ ისეთ მახასიათებლებს, როგორცაა კომპლექსწარმოქმნის უნარი, მაღალი თერმული მდგრადობა, შემკვრელი, ანტიმიკრობული, ფუნგიციდური და სხვა თვისებები. ამ თვალსაზრისით საინტერესოა ორ- და სამ ვალენტიაანი მეტალთა ფოსფატების სინთეზის პირობების დადგენა და მიღებულ ნაერთთა თვისებების შესწავლა. პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში, წლების განმავლობაში მიმდინარეობდა ფუნდამენტალურ კვლევები ფოსფატური ნაერთების სინთეზის, მიღებულ ნაერთთა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლისა და მათი პრაქტიკაში გამოყენების შესაძლებლობის დადგენის მიმართულებით. კვლევები მიმდინარეობდა სკრეინინგის ხსნადობის, ნარჩენ კონცენტრაციათა, თერმოგრაფიული, სპექტრალური და სხვა მეთოდების გამოყენებით. ჩატარებული კვლების შედეგად დადგენილია მეტალთა ფოსფატების სინთეზის პირობები, გამოკვლეულია ზოგიერთ ორ- და სამ ვალენტიაან მეტალთა ჰიდროფოსფატთა ანტიმიკრობული, ფუნგიციდური, ცეცხლმედეგი; აღნიშნული კვლევების შედეგები საშუალებას იძლევა, ზოგიერთ მეტალთა ჰიდროფოსფატების გამოყენებით წინასწარ დავგეგმოთ სპეციალური დანიშნულების მასალების მიღება.

წინამდებარე სტატიაში წარმოდგენილია, ჩვენს მიერ მიღებული სპეციალური დანიშნულების „ფოსფატური კომპოზიტების“ თვისებების შესწავლა და მათი გამოყენების შესაძლებლობა სხვადასხვა მიმართულებით არსებული პრობლემების გადასაჭრელად. ფოსფატური კომპოზიციური მასალების მისაღებად შერჩეული იქნა შესაბამისად, იმ მეტალთა ჰიდროფოსფატების კომპოზიციები, რომელთა თვისებები განსაზღვრავენ მათი გამოყენების პერსპექტივას მედიცინაში, სოფლის მეურნეობაში, გარემოს დაცვაში, მშენებლობაში და სხვა. ფოსფატური კომპოზიტების გამოყენების სპექტრი საკმაოდ ფართოა.

ლიტერატურული მონაცემებით ცნობილია, რომ ფოსფატური ნაერთების პრაქტიკული გამოყენება ძირითადად ეფუძნება მათ ისეთ მახასიათებლებს, როგორცაა კომპლექსწარმოქმნის უნარი, მაღალი თერმული მდგრადობა, შემკვრელობა, ანტიმიკრობული, ფუნგიციდური და სხვა თვისებები. ამ თვალსაზრისით საინტერესოა ორ- და სამ ვალენტიაანი მეტალთა ფოსფატების სინთეზის პირობების დადგენა და მიღებულ ნაერთთა თვისებების შესწავლა. პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში, წლების განმავლობაში მიმდინარეობდა ფუნდამენტალურ კვლევები ფოსფატური ნაერთების სინთეზის, მიღებულ ნაერთთა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლისა და მათი პრაქტიკაში გამოყენების შესაძლებლობის დადგენის მიმართულებით. კვლევები მიმდინარეობდა სკრეინინგის ხსნადობის, ნარჩენ კონცენტრაციათა, თერმოგრაფიული, სპექტრალური და სხვა მეთოდების

გამოყენებით. ჩატარებული კვლევების შედეგად დადგენილია მეტალთა ფოსფატების სინთეზის პირობები, გამოკვლეულია ზოგიერთ ორ- და სამ ვალენტთან მეტალთა ჰიდროფოსფატთა ანტიმიკრობული, ფუნგიციდური, ცეცხლმედეგი; აღნიშნული კვლევების შედეგები საშუალებას იძლევა, ზოგიერთ მეტალთა ჰიდროფოსფატების გამოყენებით წინასწარ დავკავდეთ სპეციალური დანიშნულების მასალების მიღებას.

სამეცნიერო და პრაქტიკული თვალსაზრისით მეტად მნიშვნელოვანია ანტიმიკრობული აქტივობის მქონე მეტალთა ჰიდროფოსფატური ნაერთები, რომლებიც ხასიათდებიან ბიოლოგიური აქტივობის ფართო სპექტრით. ამ ტიპის ნაერთები შეიძლება გამოყენებული იქნას, როგორც ინდივიდუალურად, ასევე სხვადასხვა კომპოზიციების სახით ვირუსული და ბაქტერიოციდული დაავადებების წინააღმდეგ, ამ მიმართულებით შესწავლილი იქნა, ჩვენს მიერ ხსნადი ფორმით სინთეზირებული რკინის ჰიდროფოსფატის სხვადასხვა კონცენტრაციის წყალხსნარების ზემოქმედება მიკრობებსა და ვირუსებზე. კვლევის შედეგები წარმოდგენილია ცხრილებში 1, 2

ცხრილი 1. რკინის ჰიდროფოსფატის წყალხსნარის მიკრობიოლოგიური ზემოქმედება მიკრობებზე

ვირუსები	ექსპოზიცია 3 წუთი							ექსპოზიცია 6 წუთი						
	ხსნარის კონცენტრაცია													
	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
დასავლეთ ნილოსის ცხელების ვირუსი	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
გრიპი	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-
კოსაკი	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-
ჰეპატიტი	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-
ფსევდო-ტუბერკულოზის ფაგი	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+ მიკრობების და ვირუსების არსებობა

ცხრილი 2. რკინის ჰიდროფოსფატის წყალხსნარის მიკრობიოლოგიური ზემოქმედება ვირუსებზე

მიკრობები	ექსპოზიცია 3 წუთი							ექსპოზიცია 5 წუთი							კონტროლი
	ხსნარის კონცენტრაცია														
	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	2,0	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	2,0			
ფსევდოტუბერკულოზი	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	
სალმონელა	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	
კლებსიები	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	
დიზინტერია	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
ნაწლავის ჩხირი	+	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	
ოქროსფერი სტაფილოკოკი	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	

მიღებულ შედეგებზე დაყრდნობით, განხორციელდა წინასწარი კვლევები რკინის ჰიდროფოსფატის განსაზღვრული კონცენტრაციის წყალხსნარის, როგორც გარეგანი გამოყენების ანტიმიკრობული საშუალება სხვადასხვა დამწვრობების, ინფექციური ჭრილობების, ტროპიკული წყალულებისა და ნაწოლების დასამუშავებლად. აღნიშნულ კვლევებზე არსებობს სათანადო დასკვნები.

მოსინჯვითი სამუშაოების შედეგების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ პრეპარატი შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას სასმელი და ჩამდინარე წყლების ბიოლოგიური და ქიმიური გაწმენდის მიზნით, რაც მეტად აქტუალური პრობლემაა.

სამეცნიერო-ტექნიკურმა პროგრესმა საგრძნობლად გაზარდა ადამიანის ზემოქმედება ეკოსისტემაზე, რამაც გამოიწვია გარემოს დაბინძურება, რაშიც მნიშვნელოვანი როლი ენიჭება სასოფლო-სამეურნეო პროცესებში მცენარეთა დაავადებების წინააღმდეგ ეკოლოგიურად საშიში ფუნგიციდების არასწორ გამოყენებას. ამიტომ, სასოფლო-სამეურნეო კულტურების დაავადებებისაგან დაცვა ეკოლოგიურად უსაფრთხო ფუნგიციდების გამოყენებით აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს. უნდა აღინიშნოს, რომ პრეპარატები, რომელთაც აქვთ ანტიმიკრობული თვისებები საკმაოდ ხშირად საჭიროებენ განახლებას, რადგან ცოცხალი ორგანიზმები დროთა განმავლობაში მათ მიმართ იძენენ რეზისტენტობას. აქედან გამომდინარე, რკინის, კალციუმის, მაგნიუმის ჰიდროფოსფატთა საფუძველზე შემუშავებული იქნა არატოქსიკური, ეკოლოგიურად უსაფრთხო ფუნგიციდური თვისებების მქონე ფოსფატური კომპოზიტი (ფოსფატური ფუნგიციდი). შესწავლილია მისი ზემოქმედების მექანიზმი სოკოებზე, ცხრილი 3.

ცხრილი 3. ფოსფატური ფუნგიციდის გავლენა სოკოს სპორების გაღივებაზე

N	პრეპარატის დასახელება	პრეპარატის კონცენტრაცია,	აღრიცხულ სპორთა რაოდენობა	გაუღივებელი სპორები		
				<i>Botrytis cinerea</i>	<i>Alternaria solan</i>	<i>Moniliafruc fructigena</i>
1	ფოსფატური ფუნგიციდი	1,0	100	35,4	37,3	38,6
2	“-“	2,0	“	80,6	2,3	85,5
3	“-“	3,0	“	78,1	75,2	8,6
4	ბორდოს სითხე (ეტალონი)	1,0	“	74,1	72,6	74,3
5	სუფთა წყალი (კონტროლი)	-	“	10,1	82,6	11,3

Botrytis cinerea – ნაცრისფერი ობი

Alternaria solan – ბოსტნეულის ლობის გამომწვევი

Moniliafrucfructigena - ხილის ლობის გამომწვევი

ფოსფატური ფუნგიციდი გამოიცადა ვაზის სოკოვან დაავადებაზე (ჭრაქი) საველე პირობებში (სურ. 1). კვლევები განხორციელდა ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური ხელშეწყობით. გრანტი N 09/28/8/101. (2010 - 2011წწ). ლაბორატორიული ნიმუში -ფოსფატური



ფუნგიციდი წარდგენილი იქნა გამოფენაზე „ქართული ინოვაციები და გამოგონებები“, თბილისი 2014 წ. ამრიგად, მიღებული შედეგები რეალურს ხდის მისი საშუალებით ჩანაცვლებული იქნას მცენარეთა სოკოვანი დაავადებების წინააღმდეგ დღეისათვის გამოყენებული ეკოლოგიურად საშიში ფუნგიციდები.

სურ. 1. ფუნგიციდი გამოიცადა ვაზის სოკოვან დაავადებაზე (ჭრაქი) საველე პირობებში.

მასალათა ცეცხლმდეგობის გაზრდა თანამედროვეობის უდიდესი პრობლემაა. არსებობს ცეცხლისაგან დამცავი საშუალებები (ანტიპირენი), რომლებიც მაღალ ტემპერატურაზე იშლებიან აქროლადი და ტოქსიკური ნივთიერებების წარმოქმნით. თერმულად მდგრადი მეტალთა (რკინა, კალციუმი, ალუმინი, მაგნიუმი) ჰიდროფოსფატთა კომბინაციით მიღებულია ახალი ანტიპირენი, რომლის 10%-იანი წყალხსნარით დამუშავებული სხვადასხვა ჯიშის ხის ნიმუშების (წაბლი, ნაძვი, მუხა, დაპრესილი ხე) ცეცხლმდეგობა გამოიკვლია ლაბორატორიულ პირობებში მეთანის ალზე. ექსპერიმენტის შედეგებმა აჩვენა, რომ გაიზარდა ნიმუშების ცეცხლმდეგობა, სიმტკიცე და ხვედრითი წონა. ანტიპირენი "ფოსფატური კომპოზიტი"-ის ხსნარი ორგანულ გამხსნელებში კარგად ერევა ზეთოვან- და ორგანულ პოლიმერულ მასალებს და ანიჭებს მათ ცეცხლმდეგობას. ამ მიმართულებით ლაბორატორიულ პირობებში გამოცდილია ზეთოვან და ალკიდურ ოლიგომერებზე დამზადებული საღებავები და პლასტმასები. ანტიპირენი მაღალ ტემპერატურაზე არ გამოყოფს დაშლის მავნე პროდუქტებს. მისი ცეცხლმდეგობა განპირობებულია შემადგენელი ნაერთების თვისებებით: მაღალი თერმული მდგრადობა და ლღობის მაღალი ტემპერატურა (1800-2000° C), მოცემულ ტემპერატურაზე იგი იშლება წყლისა და უხსნადი ფოსფატების წარმოქმნით. აღნიშნული ანტიპირენით დამუშავებული მასალა ჰაერზე გაშრობის შემდეგ ხდება ცეცხლმდეგი, არ იცვლის ფერს და ფაქტურას, ანტიმიკრობული და ფუნგიციდური თვისებების გამო, ხდება ხის მასალის კონსერვაცია - დაცვა ლპობისაგან.

ანტიპირენ „ფოსფატური კომპოზიტი“-ს სტანდარტიზაციის საერთაშორისო ორგანიზაციის მიერ მინიჭებული აქვს ეკოლოგიურად უსაფრთხო პროდუქტის ხარისხი. სამუშაო მოხსენებული და დადებითად შეფასებული იქნა ჩრდილო-ატლანტიკური ორგანიზაციის (NATO) ქვეყნების საერთაშორისო სემინარზე, პროგრამით „პარტნიორობა მშვიდობისათვის“, ვარშავა, 2003წ.

სპეციალური დანიშნულების მასალების გაზრდილმა მოთხოვნებმა სხვადასხვა მიმართულებით, აქტუალური გახადა ახალი შედგენილობის მქონე არაორგანული შემკვრელების მიღების საკითხი. ჩვენს მიერ, პრაქტიკაში პირველად სინთეზირებული იქნა ცივად გამყარების უნარის მქონე რკინის ფოსფატური შემკვრელი (არაორგანული წებო). რომლის სხვადასხვა კონცენტრაციის წყალხსნარების შეკვრის უნარი გამოიკვლია ლაბორატორიულ პირობებში ისტორიული ხუროთმოძღვრების ძეგლებიდან (ჯვარი, ვარძია, გარეჯი) აღებული დაშლილი ქვიშა-ქვების გასამაგრებლად. შემკვრელი გამოიკვლია აგრეთვე სამონასტრო კომპლექსების მიმდებარე ტერიტორიებზე არსებული ძეგლის ფრაგმენტებზე. შემკვრელით დამუშავებული ქვიშა-ქვა ინარჩუნებს ბუნებრივ ფაქტურასა და ფერს.

რკინის ფოსფატური შემკვრელის საფუძველზე სხვადასხვა შემავსებლებთან ერთად მიღებულია მაღალი სიმტკიცის მასალები. მათი გამოყენება რეკომენდირებულია:

- სამხედრო დანიშნულების დამცავ ჟილეტებში - სამუშაო შესრულებულია უმტც-ს სამეცნიერო გრანტის ფარგლებში.
- ბიო-კერამიკული კომპოზიციები იმპლანტების სინთეზისათვის, სამუშაო შესრულებულია სამეცნიერო გრანტით - INTAS
- კულტურის ძეგლთა დაშლილი ქვიშა-ქვების ფორიანობის შესამცირებლად და სიმტკიცის გასაზრდელად რესტავრაციის მიზნით.

მოცემული ფოსფატური კომპოზიციური მასალები ეკოლოგიურად უსაფრთხოა, მათ ეკოლოგიურ ეფექტურობას განაპირობებს შემადგენელი კომპონენტები (რკინის, კალციუმის, მაგნიუმის, ფოსფატ იონები), ამასთანავე უნდა აღინიშნოს, რომ ხუთ ვალენტიანი ფოსფორის შემცველი ნაერთები მიეკუთვნებიან ერთ-ერთ უსაფრთხო ნაერთთა ჯგუფს და მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ სასიცოცხლო პროცესებში, ხოლო ეკონომიკურ ეფექტურობას განაპირობებს მათი დაბალი თვითღირებულება, დამზადების მარტივი და უნარჩუნო ტექნოლოგია.

ამრიგად, წარმოდგენილი ფოსფატური მასალების აღნიშნული მახასიათებლები განაპირობებენ მათი გამოყენების პოტენციალის ზრდას სხვადასხვა მიმართულებით.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаев И.В. Некоторые аспекты фосфатов и их практическое применение, Москва, 1977, с. 80-88
2. Корбридж Д.Н. Фосфор - основы биохимии, технологии, Москва, Мир, 1982, с.423-424
3. Van Waser I.R. Practical and Theoretical Phosphorus Chemistry. 19977, p. 95-106
4. Известия Академии наук СССР, Неорганические Материалы, 1982, т.18, №1, ст. 107-110
5. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2004, ტ.30, N3-4, გვ.230-234
6. II საერთაშორისო კონფერენცია “ჯანმრთელობა და ეკოლოგია“, ბათუმი, 2010, გვ.44-46
7. Бикбулатов В.Р., Яякупова Л.В., Композиционные материалы на основе фосфатных связующих некоторые особенности и закономерности ползучести. Тезисы Международной научно-практической конференций. Перспективные разработки науки и техники 2006, Москва
8. ლ.ყანჩაველი. ზოგადი ფიტოპათოლოგია, განათლება, თბილისი, 1978, გვ. 313-314
9. საერთაშორისო სამეცნიერო -პრაქტიკული კონფერენციის შრომები, „ინოვაციური ტექნოლოგიები და თანამედროვე მასალები“ქუთაისი, 2010, გვ .197-199
10. Endeladze N.I., Jabishvili N.A.,Klarjeishvili N.A., Karalashvili I.A., Urotadze S.L., Javashvili I. I. Use of advancedphosphate fungicides against fungal diseases in viticulture, Georgian Engineering News, 2011,N3, p.109-110

PREPARATION AND STUDY OF PHOSPHATE COMPOSITES AND PROSPECTS OF THEIR APPLICATION

Nargiza Jabishvili, Vladimer Tsitsishvili, Nazi Klarjeishvili, David Dzeladze, Spartak Urotadze

SUMMARY

Composite materials for different purposes have been prepared on the basis of synthesized by us thermally stable metal hydrophosphates characterized by antimicrobial activity. Antimicrobial, fungicidal, fireproof and binding properties of composites are investigated. Feasibility of application of the proposed composites in various spheres has been determined.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Н.Джабишвили, В.Цицишвили, Н.Кларджеишвили, Д.Дзneladze, С.Уротадзе

РЕЗЮМЕ

Получены композиционные материалы различного назначения на основе синтезированных нами термически стабильных гидрофосфатов металлов, характеризующихся антимикробной активности. Исследованы их антимикробные, фунгицидные, огнеупорные и вяжущие свойства, установлена целесообразность применения предлагаемых композитов в различных сферах.

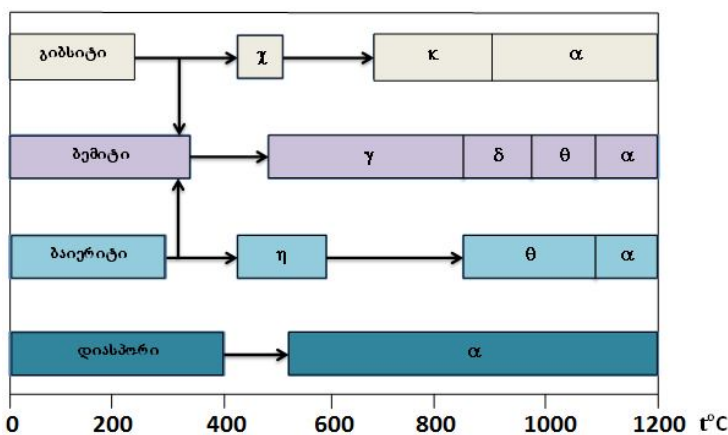
**მეორადი ალუმინისაგან ულტრადისპერსული
α-Al₂O₃ ფსჰნილის მიღების მეთოდების დამუშავება**

თინათინ კუჭუხიძე*, ნათია ჯალალონია*, ეკატერინე სანაია*, ვახტანგ გაბუნია, ქეთევან
სარაჯიშვილი, თამარ ქორქია, როინ ჭედია
*ი. ვეკუას სოხუმის ფიზიკა-ტექნიკის ინსტიტუტი
თბილისი, 0186, მინდელის ქ. №7, E-mail: sipt@sipt.org

α-Al₂O₃-ის დაბალტემპერატურული სინთეზი ენერგოდამზოგავი პროცესია და ფრიად აქტუალურია კორუნდის კერამიკის წარმოების ტექნოლოგიის სრულყოფისათვის. შესწავლილია მეორადი ალუმინისაგან მიღებული ალუმინის იზოპროპილატისაგან სინთეზირებული ოქსოჰიდროქსიდების დაბალტემპერატურული ტრანსფორმაციის შესაძლებლობა α-Al₂O₃-ში მცირე რაოდენობით იშვიათმიწათა ელემენტების ნაერთების, ასევე სხვა ნაერთების (დოპანტების) თანაობისას. შემუშავებულია ალუმინის ნიტრატის ფუძეზე ულტრადისპერსული ალუმინის ოქსიდის მიღებისა და მისგან კერამიკული ნაკეთობების დამზადების ტექნოლოგია.

სწრაფი ტექნოლოგიური განვითარება სულ უფრო მეტად მოითხოვს მკვეთრად გაუმჯობესებული მახასიათებლების მქონე ახალი ტიპის მასალების შექმნას. ერამიკული მასალების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები ძირითადად დამოკიდებულია ნანოფსენილების მიღებისა და მათი კონსოლიდაციის მეთოდებზე. მასალების თვისებების მნიშვნელოვანი გაუმჯობესება შესაძლებელია მიღწეულ იქნას ნანოკრისტალური სტრუქტურის ჩამოყალიბებით. კერძოდ, ნანოფსენილების მოდიფიცირება მსხვილკრისტალოვანი სტრუქტურის ჩამოყალიბების საწინააღმდეგო ნივთიერებებით და მათი კონსოლიდაცია მზა ნაკეთობაში ნაწილაკების ნანოზომების შენარჩუნებით.

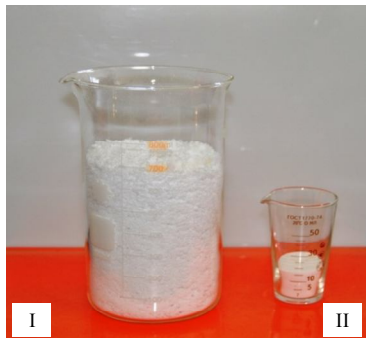
ულტრადისპერსული α-Al₂O₃ მისაღებად გამოყენებულია მრავალი მეთოდი, მათ შორის ზოლ-გელ-პროცესი, დალექვის, ქიმიური დაშლის, პლანოქიმიური, ელექტროქიმიური, მიკროემულსიური, ჰიდროთერმული, აეროზოლური, კოროზიული, პოლიმერ-პრეკურსორული, მაღალტემპერატურული დაჟანგვის და სხვ. ალუმინის ჰიდრატების ფაზების ტრანსფორმაციისას მიიღება Al₂O₃-ის სხვადასხვა ფორმები (α, γ, η, δ, κ, θ, ρ). ტემპერატურის მომატებით ხვედრითი ზედაპირი მცირდება, იცვლება კრისტალური სტრუქტურა და მცირდება მასალისფორიანობა. მაღალ ტემპერატურაზე სტაბილურია მხოლოდ α-Al₂O₃, რომელიც მიიღება ალუმინის ჰიდროქსიდების ან ალუმინის ოქსიდის არამდგრადი შუალედური ფაზების თანდათანობითი გახურებით ~1200°C-ზე ზევით (ნახ. 1). α-Al₂O₃ დაბალტემპერატურული სინთეზი ენერგოდამზოგავი პროცესია და ფრიად აქტუალურია კორუნდის კერამიკის წარმოების ტექნოლოგიის სრულყოფისათვის [1-20].



ნახ. 1. ალუმინის ჰიდრატების სტრუქტურული გარდაქმნა სხვადასხვა ტემპერატურაზე [10].

მაღალტემპერატურაზე ადგილი აქვს ნანოზომის პირველადი კრისტალიტების (10-70 ნმ) გამსხვილებას 200-5000 ნმ-მდე, რაც არასასურველი პროცესია და წარმოადგენს $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ მიღების არსებული ტექნოლოგიების ძირითად ნაკლს. ამიტომ ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მომენტია ტრანსფორმირების განხორციელება დაბალ ტემპერატურაზე, რაც გულისხმობს დოპანტების წინასწარ შეტანას დაბალტემპერატურული სინთეზის პროცესში (პრეკურსორების დაშლის, ჰიდროლიზის, გაშრობა-გახურებისა და გამოწვის პირობებში), რომ მიღებულ იქნას ულტრადისპერსული $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ის ნანოფხვნილები და არ დავუშვათ დიდი ზომის აგლომერატების წარმოქმნა. ამჟამად ცნობილია $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ პირდაპირი მიღების რამოდენიმე მეთოდი. ველაზე დაბალ ტემპერატურაზე (-550°C) დიასპორი გადადის თერმოდინამიკურად სტაბილურ ფორმაში. დიასპორი შედის ბოქსიტების შემადგენლობაში და ის ბაიერის პროცესში სხვა ალუმინის ნაერთებთან ერთად იხსნება ტუტის ხსნარში და საბოლოოდ გამოიყოფა ალუმინის ოქსიდის სახით. ალუმინის ნაერთებიდან მისი მიღება და შემდგომი ტრანსფორმაცია $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ში საკმაოდ რთული და ძვირადღირებული პროცესია [8-20].

ლაბორატორიულ პრაქტიკაში ხშირად გამოყენებულია ფორმის მიღების მარტივი მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია ალუმინის ნიტრატისა და ორგანული ნაერთების ურთიერთქმედებაზე (Solution Combustion Synthesis) [11]. ამ შემთხვევაში დამჟანგველ წარმოადგენს NO_3^- იონები, ხოლო აღმდგენელს - ისეთი ორგანული ნაერთები, როგორცაა ამინები და მისი ნაწარმები, ოქსოჟანები, სპირტები, ნახშირწყლები, შარდოვანა და მისი ნაწარმები, ოლიგომერები და პოლიმერები. რეაქცია ეგზოთერმულია და სარეაქციო ნარევის ტემპერატურა $800\text{-}1500^\circ\text{C}$ აღწევს. ეგზოთერმული რეაქცია სწრაფად მიმდინარეობს და წარმოიქმნება ალფა ალუმინის ოქსიდის მოცულობითი ფხვნილი, რომლის პირველადი კრისტალიტების ზომა 10-80 ნმ-ს აღწევს. რეაქციის პროდუქტი ფორფიტებია, რომელთა სიგრძე 8-15 მკმ-ია. ისინი ადვილად ქუცმაცდებიან ნანოზომის ნაწილაკების წარმოქმნით. მათი ნაყარის სიმკვრივე 30-70 მგ/მლ-ს აღწევს. ზემოთ აღწერილი და ალუმინის მარილებიდან დალექვის მეთოდით მიღებული Al_2O_3 ფხვნილის ერთი და იგივე მასისმოცულობები შედარებულია ნახ. 2-ზე.

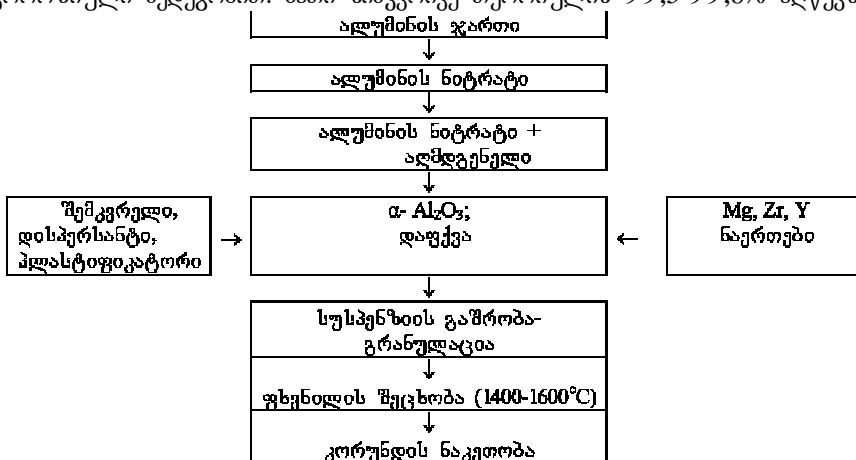


ნახ. 2. I – თვითგაპრცელებადი ჟანგვა-აღდგენის რეაქციით მიღებული ულტრადისპერსული ალუმინის ოქსიდი (მოცულობა 700 მლ, მასა-20გ); II – დალექვის მეთოდით მიღებული ალუმინის ოქსიდი (მოცულობა 13 მლ, მასა-20გ).

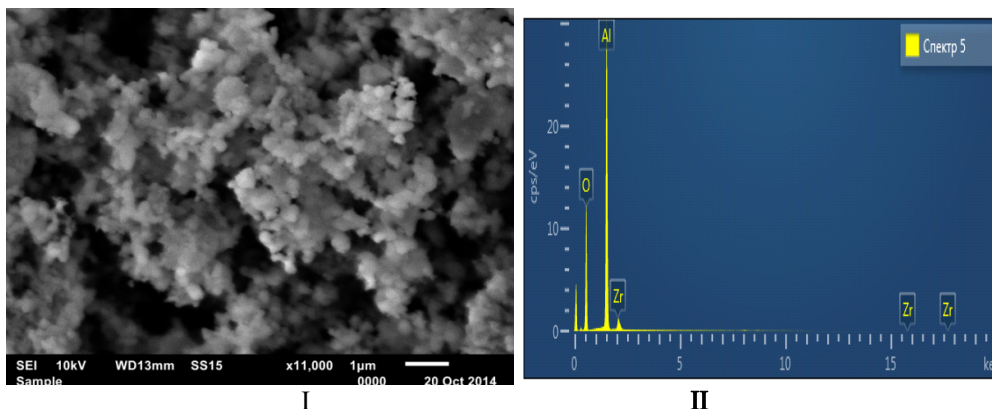
ჩვენს მიერ დამუშავებულია კორუნდის კერამიკული ნაკეთობების მიღების ტექნოლოგია, რომელიც დაფუძნებულია ადგილობრივი ნედლეულის - მეტალური ალუმინის ჯართისგან ულტრადისპერსული ალუმინის ოქსიდის ფხვნილისა და მისგან დასაწნეხი ფხვნილოვანი კომპოზიტების მიღებაზე. დამუშავებული ტექნოლოგია საშუალებას იძლევა ტრადიციულ მეთოდებთან შედარებით შემცირებულ იქნას კერამიკული ნაკეთობების დამზადების საფეხურები (ნახ.3).

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ფხვნილების ბაზაზე სინთეზირებულია დასაწნეხი ფხვნილოვანი კომპოზიტები $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ და მათი შეცხობით 1600°C -ზე მიღებულია კორუნდის კერამიკული ნაკეთობები (ნახ.4). ამ მეთოდის ნაკლია დიდი რაოდენობის

სარეაქციო ნარევი ალუმინის ოქსიდის მცირე შემცველობა (-10% მას). მიღებული კორუნდის ნაკეთობები ხასიათდებიან მაღალი სისალით, მაღალი ბზარმდეგობით, ღია ფორიანობის არარსებობით, კოროზიული მედეგობით. მათი სიმკვრივე თეორიულის 99,5-99,8% აღწევს.



ნახ. 3. კორუნდის ნაკეთობის მიღების გამარტივებული სქემა.



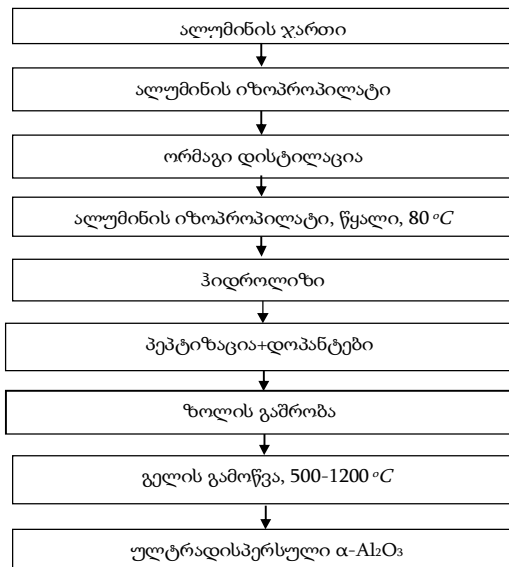
ნახ. 4. ფხენილოვანი კომპოზიტიის α-Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ მიკროგრაფიული სურათი (I), ელემენტების განაწილების რუკა კორუნდის ნაკეთობაში(II).

დამუშავებულია მეტალური ალუმინის ჯართისაგან ალუმინის იზოპროპილატის მიღების მეთოდი და მისი ჰიდროლიზით მიღებულია ალუმინის არასტაბილური ჰიდროქსიდები და ოქსიდები. ზოლ-გელ პროცესით ულტრა-დისპერსული α-Al₂O₃ მიღება განხორციელდა ნახაზზე 5 ნაჩვენები სქემით.

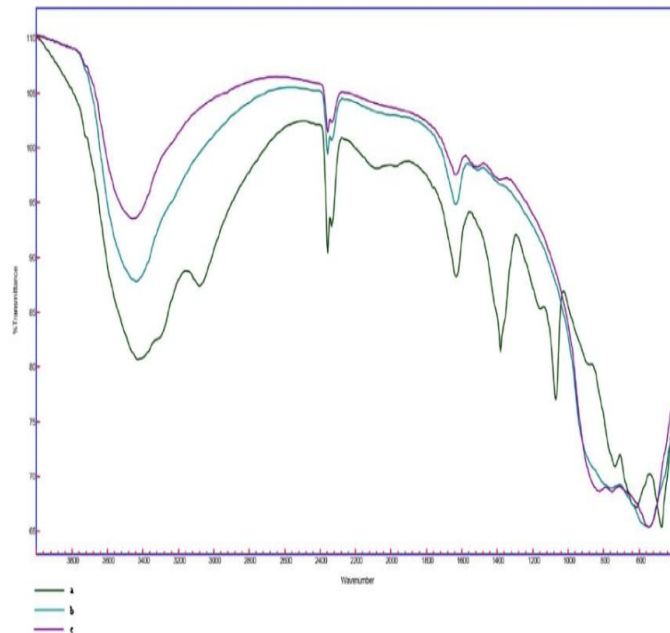
ალუმინის იზოპროპილატის ჰიდროლიზის შედეგად წარმოიქმნება ალუმინის ოქსოჰიდროქსიდების ნარევი (Al₂O₃·3H₂O), რომლის პეპტიზაცია ხორციელდება აზოტმჟავის დამატებით. ზოლის ნიმუშებში ემატება ცერიუმის, პოლმიუმის, თორიუმის, გადოლინიუმის, დისპორზიუმის, ლანთანის და ნეოლიუმის ნიტრატები (0.1-0.2%მას ოდენობით) მეტალზე გადაანგარიშებით. დოპანტ-დამატებული ზოლების გამოშრობა ხდება 120°C-ზე. იწ სპექტროსკოპიის მონაცემებით დადგენილია, რომ გელი შეიცავს არაჰიდროლიზებულ Al-O-C ბმებსაც (ნახ.6). წარმოქმნილი ქსეროგელის გამოწვა ხდება 500, 800, 1000, 1100, 1200°C-ზე 2 სთ განმავლობაში.

იწ სპექტროსკოპიის მონაცემებიდან ჩანს, რომ სამივე ნიმუშში 3429-1635 სმ⁻¹ უბანში შეიმჩნევა O-H ბმების შთანთქმის ზოლები, ხოლო 476-758 სმ⁻¹ უბანში ჩანს-Al-O კოორდინაციული ბმები. კერძოდ, AlO₆-ის ტეტრაედრული და AlO₄ ოქტაედრული ჯგუფების ინტენსიური ზოლების

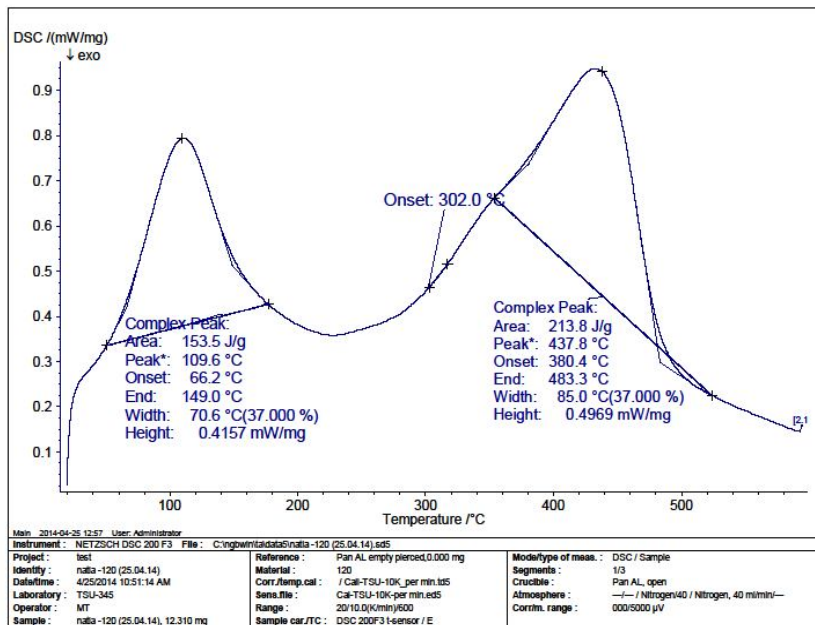
მექსიმუმები შეიმჩნევა: 476-738 სმ^{-1} (a); 547-758 სმ^{-1} (b); 549 სმ^{-1} (c); შთანთქმის მასქიმუმი 827 სმ^{-1} მიუთითებს $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ისარსებობაზე.



ნახ. 5. ზოლ-გელ მეთოდით $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ის მიღების ზოგადი სქემა



ნახ. 6. სხვადასხვა ტემპერატურაზე გამომწვარი ალუმინის იზოპროპილატისაგან მიღებული გელების იწ სპექტრები (a-120°C, b-500°C, c-800°C).



ნახ. 7. ზოლ-გელ მეთოდით მიღებული ალუმინის ოქსოჰიდროქსიდის დეჰიდრატაცია 20-600°C ტემპერატურულ ინტერვალში

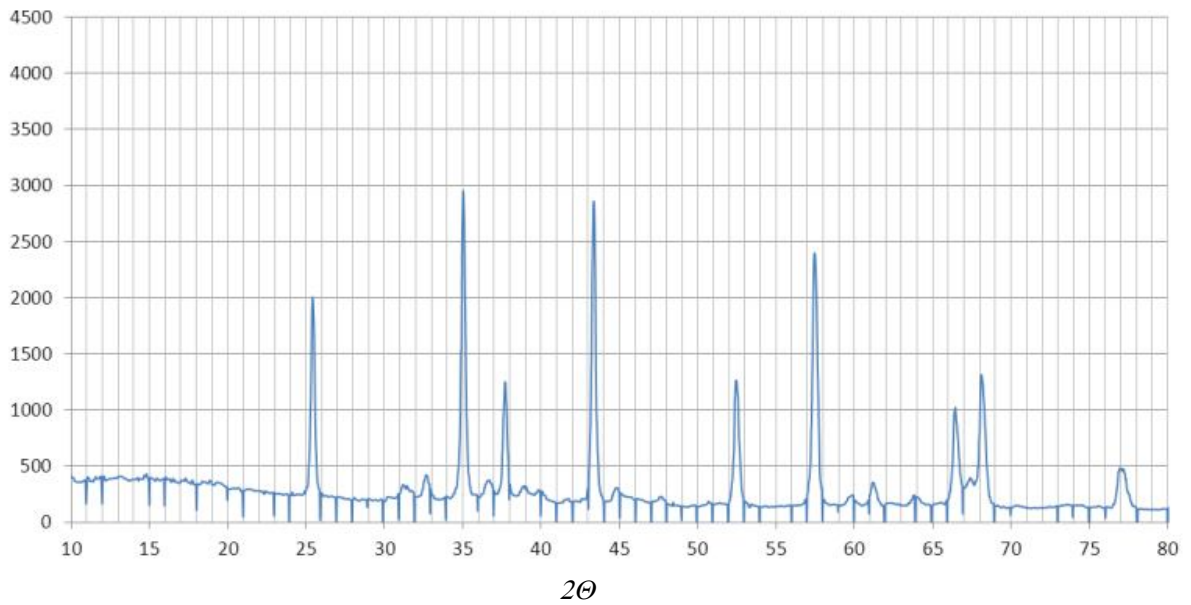
დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრით დადგენილია, რომ 120°C-ზე გამომშრალი ქსეროგელი ჰერზე სწრაფად შთანთქავს წყლის ორთქლს, რომელსაც შემდგომი გაზურებით გამოყოფს 60-180°C-ზე (ბმული წყლის დესორცია). 300-500°C-ზე ადგილი აქვს ჰიდროქსიდის ჯგუფების ინტესიურ კონდენსაციას და წყლის გამოყოფას (ნახ.7). ყველა ნიმუშისათვის დამახასიათებელია ალუმინის ოქსოჰიდროქსიდების დეჰიდრატაცია და ალუმინის არასტაბილური ოქსიდების წარმოქმნა. ძირითადად ისინი შედგებიან γ და θ ფაზებისაგან.

შესწავლილია ცერიუმის, ჰოლმიუმის, თორიუმის, გადოლინიუმის, დისპორზიუმის, ლანთანის და ნეოდიუმისა იონების (0.1 - 0.2% მას) გავლენა ალუმინის არასტაბილური ნაერთების გარდაქმნაზე ალფა ალუმინის ოქსიდში. რენტგენოფაზური ანალიზით დადგენილია, რომ ჰოლმიუმის თანაობისას α-Al₂O₃ წარმოქმნა იწყება 1000°C-ზე დაბლა. იგივე ნიმუში 1100°C-ზე გარდაიქმნა α-Al₂O₃ (ნახ. 8).

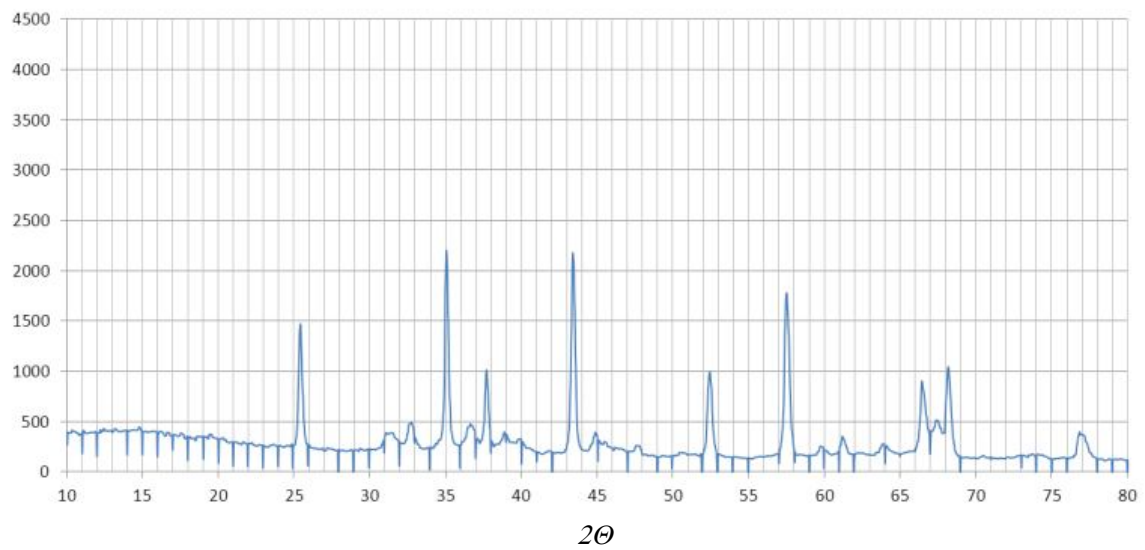
1100°C ტემპერატურაზე ლანთანის, დისპორზიუმის, ცერიუმისა და გადოლიუმის თანაობისას ტრანსფორმაცია ხდება 70-85%-ით (ნახ. 9).

თორიუმის თანაობისას კი ადგილი აქვს გამა და თეტა ალუმინის ოქსიდის ფაზების სტაბილიზაციას. დადგენილია, რომ თორიუმი იწვევს ფაზის წარმოქმნის ინჰიბირებას 1100°C-ზეც (ნახ. 10), მაშინ როდესაც ყველა სხვა მეტალთა იონებით დოპირებულ ნიმუშებში ალფა-ფაზის წარმოქმნა იწყება უფრო დაბალ ტემპერატურაზე (1000-1050°C).

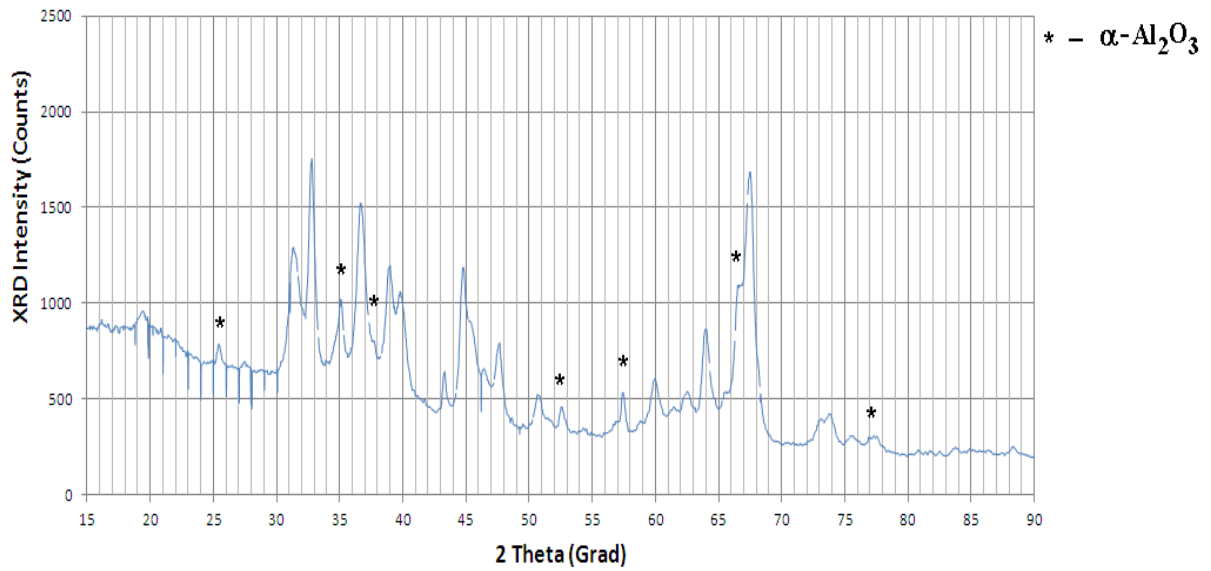
რენტგენოფაზური ანალიზით დადგენილია, რომ მიღებული ფხვნილის პირველადი კრისტალიტების ზომა ~50 ნმ-ია. აწილაკების ზომა გაანგარიშებულ იქნა შერერის ფორმულის გამოყენებით: $\Delta(2\theta) = m\lambda / (D \cos\theta)$, სადაც $\Delta(2\theta)$ არის ინტერფერენციული მაქსიმუმის ნახევარსივანე (მაქსიმუმის სივანე სიმაღლის ნახევარზე) რადიანებში; m – კრისტალის ფორმის ფაქტორი; λ – ტალღის სიგრძე (ნმ); D – მარცვლის ზომა (ნმ); θ – ბრევის კუთხე.



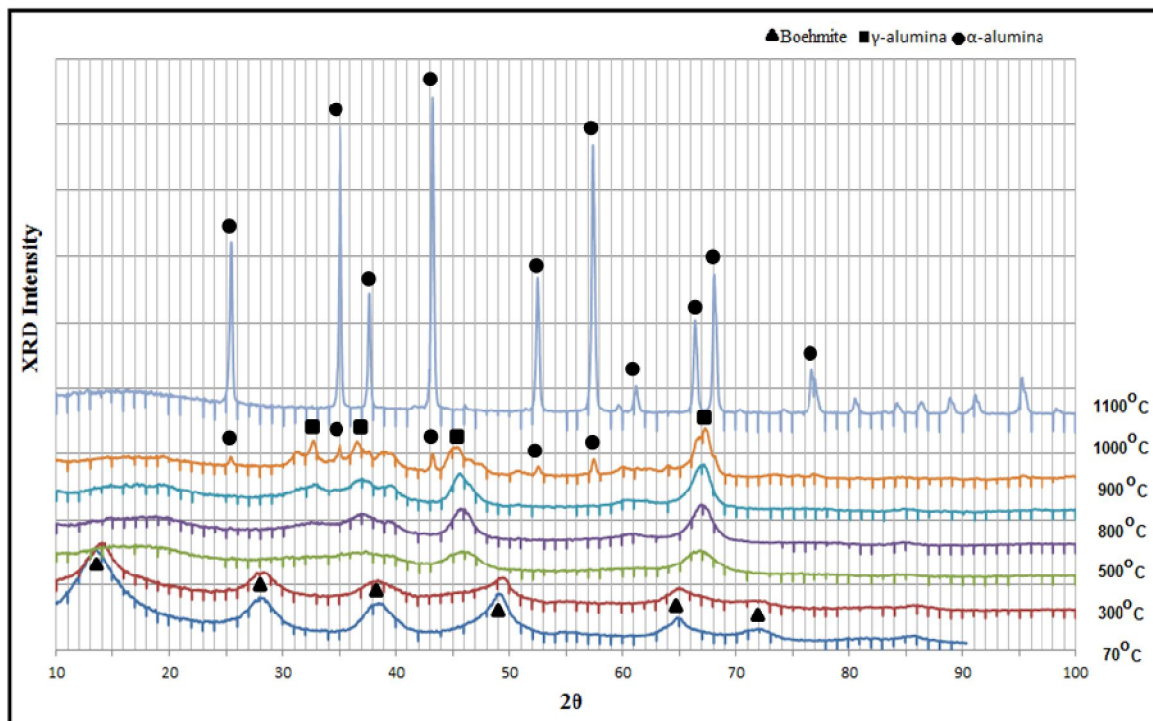
ნახ. 8. კოლმიუმის ნიტრატის (0,1%) დანამატის გავლენა მეტასტაბილური ალუმინის ოქსიდების გარდაქმნაზე ალფა-ფაზაში 1100⁰C-ზე (95-100%-იანი გადასვლა).



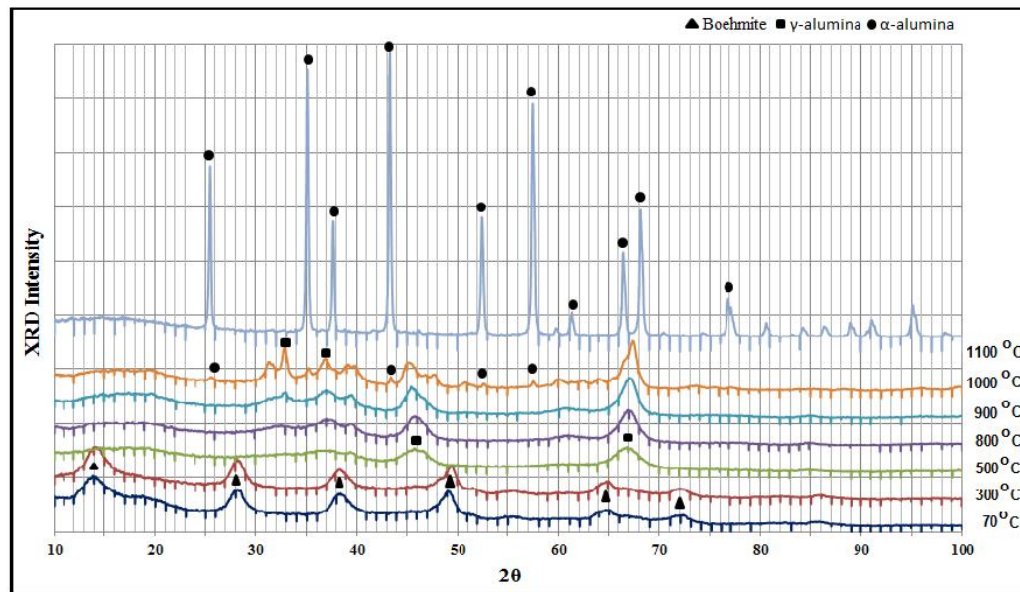
ნახ. 9. ლანთანის ქლორიდის (0,1%) დანამატის გავლენა მეტასტაბილური ალუმინის ოქსიდების გარდაქმნაზე ალფა-ფაზაში 1100⁰C-ზე (85%-იანი გადასვლა).



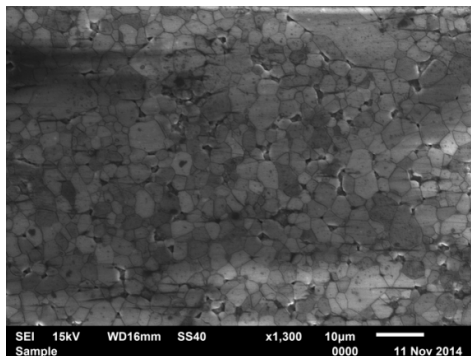
ნახ. 10. თორიუმის ნიტრატის (0,1%)დანამატის გავლენა მეტასტაბილური ალუმინის ოქსიდების გარდაქმნაზე ალფა-ფაზაში 1100°C-ზე (30%-იანი გადასვლა).



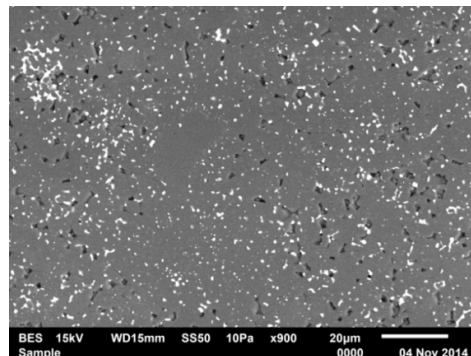
ნახ.11. ნეოლიუმის ნიტრატის (0,2%)დანამატის გავლენა მეტასტაბილური ალუმინის ოქსიდების გარდაქმნაზე ალფა-ფაზაში.



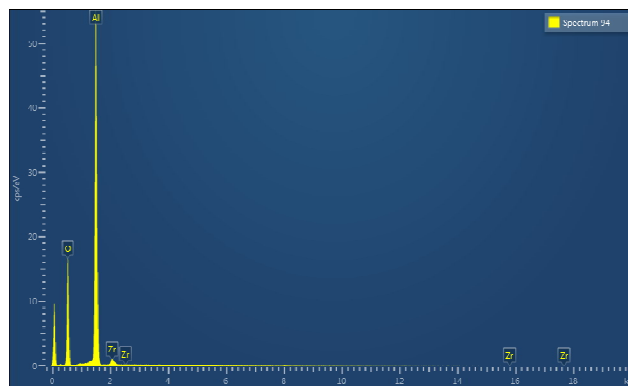
ნახ. 12. რენიუმის კარბონილის (0,2%) დანამატის გავლენა მეტასტაბილური ალუმინის ოქსიდების გარდაქმნაზე ალფა-ფაზაში.



I



II



III

ნახ. 13. კორუნდის ნაკეთობის ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) მიკროგრაფიული სურათი(I, II), ელემენტების განაწილების რუკა კორუნდის ნაკეთობაში (III).

ფხვნილები და მათგან მიღებული კორუნდის ნაკეთობების მიკროსტრუქტურა შესწავლილია ოპტიკური და ელექტრონული მასკანირებელი მიკროსკოპებით (Nikon ECLIPSE LV 150, NMM-800TRF, Nanolab-7, JEOL JSM-6510LV). მიკროსისალე განსაზღვრულია DUH – 211S ხელსაწყოზე. სინთეზირებული ფხვნილის გრანულომეტრული ანალიზი ჩატარებულ იქნა Analysette 12 Dyna sizer მეშვეობით. ნიმუშების ფაზური ანალიზი ჩატარდა რენტგენულ დიფრაქტომეტრზე ДРОН-3 (Cu-K α , Ni filter, 2^o/min). თერმული ანალიზი (DSC) ჩატარებულია ხელსაწყოზე DSC 200 F3.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hasmaliza, M. A. Fakhru'l-Razi, A. B. DayangRadiah, R. Aghababazadeh. Process for Producing Nano-Alpha-Alumina Powder, ISRN Nanotechnology, 2011, Article ID 692594, 5.
2. Saraswati V., Rao G.V.N., Rama Rao G.V. Structural evolution in alumina gel, J. Mater.Sci., 1987, 22(7), 2529-2535.
3. Hou H., Xie Y., Yang Q., Guo Q., Tan C. Perapration and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods, Nanotechnol., 2005, 16(6), 714-721.
4. Xia Y., Yang Y., Sun P., Wu Y., Mayers B., Gates a A., Y.Yin, , F.Kim, , H.Yan, Onedimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications, Advanced Mater., 2003, 15(5), 353-357.
5. G. L. Teoh, K. Y. Liew, W. A. K. Mahmood, Synthesis and characterization of sol–gel alumina nanofibers, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2007, 44(3): 177. 177-180.
6. M.G. Ma , J.F. Zhu, A facile solvothermal route to synthesis of γ -alumina with bundlelike and flower-like morphologies, Mater. Lett. 2009, (63), 881-885.
7. HUANGKe-long, YIN Liang-guo, LIU Su-qin, LI Chao-jian. Preparation and formation mechanism of Al₂O₃ nanoparticles by reverse microemulsion. Trans. Nonferrous Met. Soc. China., 2007, (17), 633-637.
8. Q. Yang, Y. Deng, W. Hu, Synthesis of alumina nanofibers by a mercury-mediated method. Ceram. Intern. 2009, 35(1), 531-537.
9. Baburao N.Sherikar, Arun M.Umarji. Compaction Behaviour of Solution Combustion Synthesized Alumina Ceramic Powders. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 2013, 3, 1.
10. T. Shirai, H. Watanabe, M.Fuji, M. Takahashi. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. Materials Chemistry and Physics. 2007, 103, 394–399.
11. A.Sharma, O.P. Modi, G.K. Gupta. Combustion Synthesis of Nanocrystalline Al₂O₃ Powder using Aluminium Nitrate and Urea as reactants-influence of reactant composition. Advances in Applied Science Research, 2012, 3 (6): 3819-3824/
12. S. Cava, S.M. Tebcherani, I.A. Souza, S.A. Pianaro, C.A. Paskocimas, E. Longo, J.A. Varela. Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103, 394–399.
13. Xinghua Su, Jiangong Li. Low Temperature Synthesis of Single-crystal Alpha Alumina Platelets by Calcining Bayerite and Potassium Sulfate. J. Mater. Sci. Technol., 2011, 27(11), 1011-1015.
14. Fu Gao-feng, Wang Jing, Kang Jian. Influence of AlF₃ and hydrothermal conditions on morphologies of α -Al₂O₃. Trans. Nonferrous. Met. Soc. China, 2008, 18, 743-748.
15. A. Odaka , T. Yamaguchi a, T. Fujita b, S. Taruta, K. Kitajima. Densification of rare-earth (Lu, Gd, Nd)-doped alumina nanopowders obtained by a sol–gel route under seeding. Powder Technology, 2009, 193(1), 26-31.
16. Y. Yoshizawa K. Hirao, S. Kanzaki. Fabrication of low cost fine-grained alumina powders by seeding for high performance sintered bodies. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(13–14), 2365-2830.
17. R. L. Smith, G. S. Rohrer, A. J. Perrotta. The Influence of Diaspore Seeding and Chloride

- Concentration on the Transformation of “Diasporic” Precursors to Corundum. Journal of the American Ceramic Society, 2000, October 16, Version 3/20/2000.
18. Yiguang Wang, C. Suryanarayana, Linan An. Phase Transformation in Nanometer-Sized α -Alumina by Mechanical Milling. J.Am. Cer. Soc., 2005, 88(3), 780-783.
 19. A. Towata, H. J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando, K. Niihara. Fabrication of Polycrystalline YAG/ALUMINA Composite Fibers and YAG Fibers [pap 1277.pdf].
 20. Stephen M. Sabol. Development of a Textured and Tabular Grain Microstructure in Alumina fibers via Seeded Sol-Gel Processing. (A Thesis in Ceramic Science).

DEVELOPMENT OF OBTAINING METHODS OF THE α -Al₂O₃ ULTRAFINE POWDER FROM THE ALUMINIUM SCRAP

Tinatin Kuchukhidze*, Natia Jalagonia*, Ekaterine Sanaia*, Vakhtang Gabunia, Ketevan Sarajishvili, Tamar Korkia, Roin Chedia

**Sukhumi Physico-Technical Institute named after Ilia Vekua*

SUMMARY

Low temperature synthesis of α -Al₂O₃ is energy-economical process and it is actual for developing technologies of corundum ceramics fabrication. In the present work possibilities of low temperature transformation of oxyhydroxides in α -Al₂O₃, during the a presence of small amount of rare-earth elements compounds (also Th, Re), have been discussed. Mixture (Al₂O₃·3H₂O) is obtained in a result of hydrolyze of alumina isopropoxide. Neodymium, holmium, thorium, lanthanum nitrates and rhenium carbonyls are added to the sol specimens in amount of 0.1-0.2% (mas) calculated on metals. Annealing of obtained gels is carried out at 70 - 1100⁰C for 2 hrs. The same specimen transforms in α -Al₂O₃ at 1100⁰C. At this temperature in case of presence of lanthanum and gadolinium transformation takes place by 70-85%. In case of presence of thorium stabilization of γ - and θ - phases takes place. It is established, that thorium causes inhibition of α -phase generation at 1100⁰C, at the time when in all other doped specimens α -phase is generated at lower temperatures (1000-1050⁰C).

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ α -Al₂O₃ ИЗ ВТОРИЧНОГО АЛЮМИНИЯ

Тинатин Кучухидзе*, Натиа Джалагония*, Екатерина Саная*, Вахтанг Габуния, Кетеван Сараджишвили, Тамар Коркия, Роин Чедия

**Сухумский физико-технический институт им. И.Н.Веква*

РЕЗЮМЕ

Низкотемпературный синтез α -Al₂O₃ является энергосберегающим процессом, поэтому актуальность вопроса очевидна. В настоящей работе изучена возможность трансформации оксогидратов алюминия в α -Al₂O₃ в присутствии незначительных количеств солей редкоземельных металлов (а также других допантов – Th, Re). Смесь гидратов (Al₂O₃·3H₂O) была получена гидролизом изопророксида алюминия в присутствии нитратов неодия, гольмия, лантана, тория (а также Re₂(CO)₁₀) в количестве 0,1-0,2%. Полученные гели прокачивали в интервале температур 70 - 1100⁰C в течении двух часов. При 1100⁰C 70-85% нестабильных оксидов алюминия трансформировались в α -Al₂O₃. В присутствии тория процесс перехода γ - и θ - фаз в α -Al₂O₃ ингибируется.

**კარდული ბისფენოლებისა და დიფენილდიკარბონბჰავას საფუძველზე
მაღალტემპერატურული პოლიკონდენსაციით არომატული რთული
პოლიმერების სინთეზი**

ნ.მაისურაძე, ე.გავაშელიძე, გ.პაპავა, ნ.გელაშვილი, ნ.დოხტურიშვილი, ვ.შეროზია, შ.პაპავა,
რ.ლიპარტელიანი

სინთეზირებულია კარდული ჯგუფების შემცველი ჰეტეროჯგუფური რთული პოლიმერები, ნორბონანის ტიპის პოლიციკლური ბისფენოლებისა და დიფენილდიკარბონბჰავას დიქლორანჰიდრიდის საფუძველზე, მაღალტემპერატურული პოლიკონდენსაციის მეთოდით. მიღებული პოლიმერები ხასიათდებიან მაღალი თბო- და თერმომდეგობით, კარგად იხსნებიან ქლორირებულ ნახშირწყალბადებში. ხსნარებიდან წარმოქმნიან გამჭვირვალე ფირებს, რომლებსაც აქვთ კარგი მექანიკური და დიელექტრიკული თვისებები.

თანამედროვე ტექნიკის განვითარებასთან ერთად მნიშვნელოვნად გაიზარდა მოთხოვნები პოლიმერული მასალებისადმი. ახლი ტექნიკის მთელი რიგი დარგების განვითარება – კოსმოსური ტექნიკის, ავიაციის, სარაკეტო ტექნიკის, რადიოელექტრონიკის და სხვ. მოითხოვს ახალი ტიპის მასალების შექმნას, რომლებიც ექსპლუატაციის მკაცრ პირობებში – მაღალ ტემპერატურაზე, დიდი მექანიკური დატვირთვის დროს ინარჩუნებენ მაღალ სიმტკიცეს. ამის გათვალისწინებით განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებენ ისეთი პოლიმერები, რომლებიც ხასიათდებიან მაღალი თბო- და თერმომდეგობით, მაღალი სიმტკიცით და სხვა მაჩვენებლებით.

როგორც გამოკვლევებმა აჩვენა, თბო- და თერმომდეგობის თვალსაზრისით, პერსპექტიულ მასალებს წარმოადგენენ პოლიმერები, რომელთა მაკრომოლეკულები შეიცავენ არომატულ და ჰეტეროციკლურ რგოლებს. მაგრამ, ასეთი პოლიმერების განმეორებადი რგოლების მაღალი სინთეზის გამო, ხშირად შეუძლებელი ხდება მათი გამოყენება ფირების, ბოჭკოების და სხვა ნაკეთობების მისაღებად, სადაც მასალას მოეთხოვება, განსაკუთრებული პლასტიკურობა, დრეკადობა, მაღალი დიელექტრული და სხვა თვისებები. ჩვეულებრივ ვზას ასეთი პოლიმერების მისაღებად წარმოადგენს ისეთი პოლიმერების შექმნა, რომელთა მაკრომოლეკულები არომატულ და ჰეტეროციკლურ რგოლებთან ერთად შეიცავენ აგრეთვე შედარებით უფრო დრეკად ჯგუფებს, მაგალითად, რთულ ეთერულ, მარტივ ეთერულ და მსგავს ბმებს, რაც შესაძლებელია განხორციელებულ იქნას ან პოლიმერის სინთეზის დროს, როდესაც ასეთი ბმები წარმოიქმნება რეაქციის პროცესში, როგორცაა მაგალითად პოლიარიალტები, პოლიიმიდეები, ეპოქსიდური, სილიციუმშემცველი და სხვა პოლიმერები, ან კიდევ ასეთი ფრაგმენტების შეყვანით პოლიმერულ ჯგუფში ისეთი მონომერების გამოყენებით, რომლებიც ასეთ ჯგუფებს შეიცავენ. ამ თვალსაზრისით პერსპექტიულ პოლიმერებს წარმოადგენენ ე. წ. კარდული პოლიმერები, რომლებიც განმეორებად რგოლში შეიცავენ გვერდით ციკლურ ჯგუფებს, რომელთა ერთ-ერთი ატომი იმავდროულად შედის მაკრომოლეკულის შემადგენლობაში. ასეთი ჯგუფების არსებობა პოლიმერებს ანიჭებს სპეციფიკურ თვისებებს, როდესაც პოლიმერის მაღალი თერმომდეგობა შერწყმულია მის კარგ ხსნადობასთან [1-5]. ეს განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ხისტი სტრუქტურის მქონე არომატული ჰეტეროციკლური პოლიმერებისათვის, რომელთა გარბილების ტემპერატურა ახლოსაა, ან უფრო მაღალიც კია პოლიმერის დესტრუქციის ტემპერატურაზე, რაც ბუნებრივია, ართულებს ნაკეთობად მათ გადამუშავებას.

ამ თვალსაზრისით პერსპექტიულია კარდული ტიპის პოლიმერები, არომატული პოლიიმიდეები, პოლიამიდეები, პოლიოქსაზოლები, რომლებიც პოლიმერულ ჯგუფში შეიცავენ ფტალიდურ, ნორბონანის და სხვა მსგავს კარდულ ჯგუფებს [6,7].

ლიტერატურაში ძლიერ ცოტაა ცნობები ისეთ პოლიმერებზე, რომლებიც შეიცავენ ნორბონანის ტიპის კარდულ ჯგუფებს, რომლებიც განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებენ თავისი არაჩვეულებრივი სივრცითი სტრუქტურით, წარმოქმნიან რა შეკრულ მოცულობით ციკლს

სამი განზომილებით. ასეთი სტრუქტურა განასხვავებს მათ სხვა კარდული ჯგუფებისაგან. მიტომ, მოსალოდნელი იყო, რომ მაკრომოლეკულების ასაგებად ასეთი მონომერების გამოყენება, რომლებიც ჩანაცვლებული ჯგუფების სახით შეიცავენ ნორბორნანის ტიპის და სხვა ციკლურ ჯგუფებს, რომლებიც ხასიათდებიან არაკოპლანარული სტრუქტურით, საინტერესო და პერსპექტიული იქნებოდა.

ჰეტეროჯაჭვური პოლიმერების მისაღებად ნორბორნანის ტიპის მონომერების სახით გამოიყენებინ ასეთი ჯგუფების შემცველი ორატომიანი ფენოლები, რომლებშიც ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფები იმყოფებიან ბენზოლის სხვადასხვა ბირთვში. მათი სინთეზისას გამოიყენება ადვილად ხელმისაწვდომი ნედლეული: გაზისა და ნავთობის გადამუშავების ნარჩენები.

პოლიმერების სინთეზისათვის ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო ნორბორნანის ტიპის შემდეგი პოლიციკლური ბისფენოლები:

- 4,4¹-(1-ციკლოპენტილ)დიფენოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპენტილ)დი-ორთო-კრეზოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპენტილ)ბის-2-ქლორფენოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპენტილ)ბის-2,6-დიქლორ-ფენოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპენტსილ)დიფენოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპენტსილ)დი-ორთო-კრეზოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპენტსილ)ბის-2-ქლორფენოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპენტსილ)ბის-2,6-დიქლორ-ფენოლი;
- 4,4¹-(2-ნორბორნილიდენ)დიფენოლი;
- 4,4¹-(2-ნორბორნილიდენ)დი-ორთო-კრეზოლი;
- 4,4¹-(2-ნორბორნილიდენ)ბის-2-ქლორფენოლი;
- 4,4¹-(2-ნორბორნილიდენ)ბის-2,6-დიქლორფენოლი;
- 4,4¹-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)დიფენოლი;
- 4,4¹-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)დი-ორთო-კრეზოლი;
- 4,4¹-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)ბის-2-ქლორფენოლი;
- 4,4¹-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)ბის-2,6-დიქლორფენოლი;
- 4,4¹-(დეკაჰიდრო-1,4,5,8-დიმეთილენნაფტ-2-ილიდენ)დი-ორთო-კრეზოლი;
- 4,4¹-(დეკაჰიდრო-1,4,5,8-დიმეთილენნაფტ-2-ილიდენ)ბის-2-ქლორფენოლი და
- 4,4¹-(დეკაჰიდრო-1,4,5,8-დიმეთილენნაფტ-2-ილიდენ)ბის-2,6-დიქლორ-ფენოლი.

მჟავა კომპონენტად გამოყენებული იყო 4,4¹- დიფენილდიკარბოქსილს დიქლორან-ჰიდრიდი. პოლიმერების სინთეზი განხორციელებული იყო მაღალტემპერატურული პოლიკონდენსაციის მეთოდით დიტოლილმეთანში. სინთეზირებული პოლიმერების თვისებები მოტანილია ცხრილში 1.

პოლიმერების იწ სპექტროსკოპიულმა გამოკვლევამ გვიჩვენა, რომ იწ სპექტრში შეინიშნება შთანთქმის ზოლი 1770 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც დამახასიათებელია პოლიმერის რთულეთერული ჯგუფისათვის და 1460 სმ⁻¹ უბანში, რომელიც დამახასიათებელია ბისფენოლის CH₂ ჯგუფებისათვის.

როგორც ცხრილის 1 მონაცემებიდან, ჩანს პოლიციკლური ბისფენოლებისა და არომატული დიკარბონმჟავას საფუძველზე მიღებული პოლიმერები ხასიათდებიან მაღალი თბომდგეობით.

პოლიმერის მაღალი გარბილების ტემპერატურა აიხსნება პოლიმერული ჯაჭვის მაღალი სიხისტით, რაც გამოწვეულია ნორბორნანის ტიპის ციკლების არაკოპლანარობით. ყოველი მიმართულებით ამ ციკლებს აქვთ მნიშვნელოვანი ზომები. ამიტომ, ამ ჯგუფებს არ გააჩნიათ გარკვეული მიმართულებით ორიენტირების უნარი. აქედან გამომდინარე, არ შეუძლიათ გადაადგილება მაკრომოლეკულებს შორის არსებულ პატარა სივრცეში ისე, როგორც ამას ადგილი აქვს ალკილის ან ფენილის ჯგუფების შემთხვევაში. ამავე მიზეზით ორი ფენილის ბირთვის თავისუფალი ბრუნვა, რომლებიც მიერთებულნი არიან ნორბორნანის ციკლის ნასშირბადის ატომთან, გაძნელებულია. ვინაიდან პოლიმერების გარბილებისა და ლღობის ტემპერატურა დაკავშირებულია მაკრომოლეკულების ცალკეული უბნების გადაადგილებასთან ერთმანეთის მიმართ, პოლიმერის განმეორებად რგოლში არაკოპლა-ნარული პოლიციკლური სტრუქტურის არსებობა, განაპირობებს პოლიმერების მაღალ გარბილების ტემპერატურას.

ცხრილი 1. კარდული ბისფენოლებისა და დიფენილდიკარბონზუყავას საფუძველზე, მაღალტემპერატურული პოლიკონდენსაციით მიღებული არომატული რთული პოლიეთერების თვისებები

№ №	პოლიმერის განმეორებადი რგოლის სტრუქტურა	პოლიმერის მასის შემცირება			გამოსხვალის ვალი %	ქლოროფორმში პოლიმერის ხსნარის რეფრაქტოინდექსი	გარბილების ტემპერატურა, °C		პოლიმერის სტრუქტურა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მიხედვით
		დასაწყისი	10%-ით	5%-ით			კაპილარში	თერმოგრაფიული მრუდის მიხედვით	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		325	330	340	90	0,45	345-360	320	კრისტალური
2		330	325	370	75	0,60	305-315	290	კრისტალური
3		365	375	400	65	0,40	310-320	280	ამორფული
4		360	400	430	60	0,30	350-365	335	ამორფული

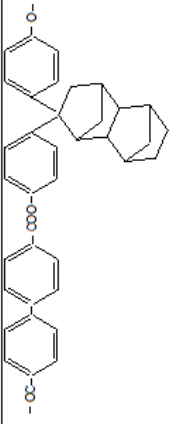
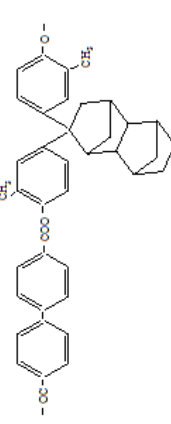
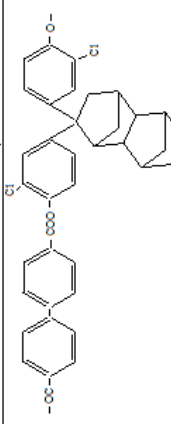
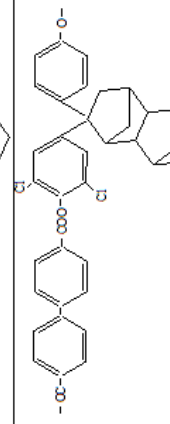
ცხრილი 1. – გაგრძელება

5		340	460	540	90	0,85	360-365	315	კრისტალური
6		330	400	475	90	0,80	315-335	315	ამორფული
7		320	425	510	80	0,65	320-330	280	ამორფული
8		450	460	530	75	0,50	350-365	325	ამორფული
9		370	415	540	90	0,52	345-350	250	ამორფული
10		370	400	515	70	0,55	320-330	290	ამორფული
11		365	410	500	65	0,35	310-315	280	ამორფული

ცხრილი 1. – გაგრძელება

12		360	440	550	70	0,40	330-335	215	ამორფული
13		450	480	560	85	0,48	355-360	305	ამორფული
14		435	440	500	90	0,88	345-355	300	ამორფული
15		440	520	540	65	0,40	3315-325	280	ამორფული
16		470	540	615	55	055	3340-350	335	ამორფული

ცხრილი 1. – გაგრძელება

17		450	510	580	94	0,40	360-365	325	ამორფული
18		445	490	500	80	0,88	340-345	320	ამორფული
19		450	480	500	75	0,65	320-325	290	ამორფული
20		480	510	600	60	0,30	355-360	320	ამორფული

თერმოგრავეტრიული ანალიზის მეთოდით, ჰაერზე გახურებისას (ნიმუშის გახურების სიჩქარე 4,5⁰/წთ) შესწავლილი იყო პოლიმერის თერმომედეგობა. როგორც №1 ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, ეს პოლიმერები ხასიათდებიან მაღალი თერმომედეგობით. მათი მასის შემცირება ჰაერზე გახურებისას იწყება 300 – 400⁰C-ის ზემოთ. განსაკუთრებით მაღალი თერმომედეგობით ხასიათდებიან ქლორჩანაცვლებული ბისფენოლების საფუძველზე მიღებული პოლიმერები, რომელთა დესტრუქცია (მაგალითად პოლიმერები №№16 და 20) იწყება მხოლოდ 470-480⁰C-ზე.

როგორც გამოკვლევებმა გვიჩვენა, პოლიციკლური ბისფენოლების შემცველი პოლიარიატები ხასიათდებიან მაღალი მედეგობით წყლის მოქმედების მიმართ. ამ პოლიმერების საფუძველზე დამზადებული ფირები ხასიათდებიან აგრეთვე მაღალი მედეგობით ნატრიუმის ტუტის 20%-იანი ხსნარის და აგრეთვე ულტრაიისფერი გამოსხივების მოქმედების მიმართ. ულტრაიისფერი სხივების მოქმედებით, ხანგრძლივი პერიოდის განმავლობაში, პოლიმერები პრაქტიკულად არ იცვლებიან. ქლორშემცველი პოლიმერები ხასიათდებიან აგრეთვე ცეცხლმედეგობით.

ლიტერატურა – REFERENCES– ЛИТЕРАТУРА

1. С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, Г.Ш.Челидзе, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, Л.И.Комарова, И.В.Журавлева, В.В.Коршак. Пласт.массы, 1971, № 8, 10.
2. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин. Высокомолек.соед., 4_899 (1962).
3. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, Авт.свид. СССР,172492 (1964); Бюлл. изобр. 1965, № 13, 70.
4. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, С.Н.Салазкин, А.А.Аскадский. Высокомолек.соед., 8_548 (1966).
5. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский. Усп. Химии, 42, 1225 (1978).
6. В.В.Коршак. Химическое строение и температурные характеристики полимеров, Москва: «Наука», 1970.
7. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. Полиарилаты. Москва: «Наука», 1964.

SYNTHESIS OF AROMATIC COMPLEX POLYESTERS BY HIGH-TEMPERATURE POLYCONDENSATION ON THE BASIS OF CARDED BISPHENOLS AND DIPHENYLDICARBONIC ACID

N.Maisuradze, E.Gavashelidze, G.Papava, N.Gelashvili, N.Dochturishvili, V.Sherozia, Sh.Papava, R.Liparteliani

SUMMARY

Heterochained aromatic complex polyesters, containing cardo type groups have been synthesized by the method of high-temperature polycondensation on the basis of norbornan type polycyclic bisphenols and dichloranhydride of diphenyldicarbonyl acid. Resulting polymers exhibit high heat and thermal stability. These compounds are readily soluble in chlorinated hydrocarbons and transparent films, having good mechanical and dielectric properties are formed in these solutions.

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ НА ОСНОВЕ КАРДОВЫХ БИСФЕНОЛОВ И ДИФЕНИЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.Майсурадзе, Э.Гавашелидзе, Г.Папава, Н.Гелашвили, Н.Дохтуришвили, Ш.Папава, В.Шерозия, Р.Липартелиани

РЕЗЮМЕ

Синтезированы гетероцепные ароматические сложные полиэферы, содержащие кардовые группы, на основе полициклических бисфенолов норборнанового типа и хлорангидрида дифенилдикарбонической кислоты, методом высокотемпературной поликонденсации. Полученные полимеры характеризуются высокой тепло- и термостабильностью. Они хорошо растворяются в хлорированных углеводородах и из раствора образуют прозрачные пленки, обладающие хорошими механическими и диэлектрическими свойствами.

პოლიციკლური ბისფენოლებისა და დიფენილდიკარბონბაზის საფუძველზე, მაღალტემპერატურული პოლიმონდენსაციით, კარგული ტიპის არომატული პოლიმერების სინთეზი

ე.გავაშელიძე, ნ.მაისურაძე, გ.პაპავა, ნ.დოხტურიშვილი, ნ.გელაშვილი, ქ.პაპავა, რ.ცისკარიშვილი, ი.ჩიტრეკაშვილი

მაღალტემპერატურული პოლიკონდენსაციის მეთოდით, სინთეზირებულია პოლიარილატები პოლიციკლური ბისფენოლების საფუძველზე, რომლებიც შეიცავენ ნორბორნანის ტიპის ჩამნაცვლებლებს. მჟავა კომპონენტად გამოყენებულია დიფენილოქსიდდიკარბონის მჟავა. შესწავლილია პოლიმერების თვისებები. პოლიარილატები ხასიათდებიან მაღალი თბო- და თერმომდეგობით. დიკარბონმჟავაში ფენილის ბირთვებს შორის ჟანგბადის ატომის არსებობა იწვევს გარბილების ტემპერატურის შემცირებასა და დრეკადობის გაზრდას. პოლიმერები ხსნარებიდან წარმოქმნიან გამჭვირვალე ფირებს, რომლებსაც ახასიათებთ კარგი მექანიკური და დიელექტრიკული მანკებლები, რომლებსაც ინარჩუნებენ მაღალ ტემპერატურაზე გაზურების დროსაც.

ხვდასხვა კლასის პოლიმერების მაგალითზე დადგენილ იქნა პოლიმერების რიგი თვისებების დამოკიდებულება მათი სტრუქტურისაგან, რაც იძლევა წინასწარ განსაზღვრული თვისებების მქონე პოლიმერების მისაღებად დასახული ამოცანების წარმატებით გადაჭრის საშუალებას. ასეთი დამოკიდებულების წინასწარმა ცოდნამ შესაძლებელი გახდა, კერძოდ, პოლიეთერის მაკრომოლეკულაში, არომატული ბირთვების შეყვანით, თბომდეგი პოლიმერების ახალი კლასის - პოლიარილატების სინთეზი, რომლებიც გამოირჩევიან მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური და სხვა საინტერესო თვისებების კომპლექსით.

მკვლევარების ძალისხმევამ, მიეღოთ აქამდე, არსებულზე უფრო მეტად თბომდეგი პოლიმერები, ისინი მიიყვანა ხისტი სტრუქტურის მქონე პოლიმერების შექმნამდე. უმრავლეს შემთხვევაში ასეთი ხისტი მაკრომოლეკულების მქონე პოლიმერების გარბილების ტემპერატურა უფრო მაღალია, ვიდრე მათი დესტრუქციის ტემპერატურა. ამიტომ, ასეთი პოლიმერების გადამუშავება ნაღობიდან შეუძლებელი ხდება, ხოლო მათი ცუდი ხსნადობა ორგანულ გამხსნელებში, აგრეთვე აძნელებს პოლიმერის ხსნარებიდან მათ გადამუშავებას. ასეთი გარემოება ხშირად ძლიერ ზღუდავს მრავალი, ერთი შეხედვით მეტად საინტერესო, პოლიმერის პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობას.

ამასთან დაკავშირებით საინტერესო იყო ისეთი პოლიმერების შექმნა, რომლებშიდაც შესაძლებელი იქნებოდა ორი თითქოსდა ურთიერთგამომრიცხველი თვისების - მაკრომოლეკულის ხისტი სტრუქტურის შერწყმა მის კარგ ხსნადობასთან. მაგრამ, ხშირად, ზოგიერთი ფაქტორი, რაც განაპირობებს პოლიმერის გარბილების ტემპერატურის გაზრდას, იმავედროულად აუარესებს მის ხსნადობას. ამ ჭრილში, საინტერესოა ისეთი ფაქტორი, რაც ერთდროულად გამოიწვევდა როგორც პოლიმერის გარბილების ტემპერატურის გაზრდას, ასევე, იმავედროულად, მისი ხსნადობის გაუმჯობესებასაც. ასეთ ფაქტორს წარმოადგენს მაკრომოლეკულაში გვერდითი ციკლური აგებულების მქონე კარგული ტიპის ჯგუფების შეყვანა.

წინამდებარე ნაშრომში ჩვენს ამოცანას შეადგენდა პოლიარილატების სინთეზი ციკლური ბისფენოლების საფუძველზე, რომლებიც ცენტრალურ ნახშირბადის ატომთან შეიცავენ ნორბორნანის ტიპის არაკოპლანარულ ჩამნაცვლებლებს. ასეთი ბისფენოლების საფუძველზე პოლიარილატების სინთეზი საინტერესო იყო, რამეთუ ბისფენოლების მოლეკულებში ცენტრალურ ნახშირბადის ატომთან მოცულობითი არაკოპლანარული სტრუქტურის მქონე ჯგუფების არსებობა გვაძლევდა იმის იმედს, რომ შესაძლებელი იქნებოდა ისეთი პოლიმერების მიღება, რომლებიც ხასიათდებიან ძვირფასი თვისებებით, კერძოდ, კარგი ხსნადობით ორგანულ გამხსნელებში და იმავედროულად მაღალი თბომდეგობით. ასეთ პოლიმერებს წარმოადგენენ პოლიარილატები.

ვინაიდან პოლიარილატების თვისებები მწუშნელოვნადაა დამოკიდებული მათ ქიმიურ აგებულებაზე, ამიტომ საწყისი კომპონენტების შესაბამისი შერჩევით შესაძლებელია სასურველი

მიმართულებით ვცვალოთ პოლიმერის თვისებები. ალიფატური დიკარბონმჟავის საფუძველზე მიღებული პოლიარილატები ხასიათდებიან შედარებით დაბალი გარბილების ტემპერატურით [1-4]. ალიფატური დიკარბონმჟავას შეცვლისას არომატულით, პოლიარილატის გარბილების ტემპერატურა მკვეთრად იზრდება მაკრომოლეკულის სიხისტის გაზრდის გამო [4-6].

არომატულ დიკარბონმჟავაში არომატული ბირთვების რაოდენობის გაზრდით პოლიარილატების გარბილების ტემპერატურა აგრეთვე მნიშვნელოვნად იზრდება [7-9]. არომატულ დიკარბონმჟავაში კარბოქსილის ჯგუფების განლაგების სიმეტრიის დარღვევისას მნიშვნელოვნად მცირდება პოლიარილატის გარბილების ტემპერატურა, ვინაიდან ამ დროს მცირდება მაკრომოლეკულების წყობის სიმჭიდროვე [2,4,5,10].

ორატომიან არომატულ დიკარბონმჟავაში, არომატულ ბირთვებს შორის სხვადასხვა ჯგუფების შეყვანისას იზრდება პოლიმერული ჯაჭვების დრეკადობა, რაც იწვევს პოლიმერის გარბილების ტემპერატურის შემცირებას და ხსნადობის გაზრდას [11-13].

განსაკუთრებით საინტერესო თვისებებით ხასიათდებიან პოლიარილატები ისეთი ბისფენოლების საფუძველზე, რომელთა ცენტრალური ნახშირბადის ატომი ერთდროულად შედის რიგორც ძირითადი პოლიმერული ჯაჭვის, ასევე გვერდითი ციკლური ჯგუფების შემადგენლობაში.

ამრიგად, პოლიარილატის თვისებები დამოკიდებულია როგორც ბისფენოლის, ასევე დიკარბონმჟავას სტრუქტურაზე.

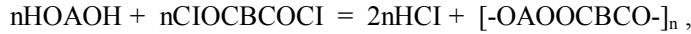
ადრე ჩატარებულმა გამოკვლევებმა, პოლიკარბონატების მაგალითზე [14] აჩვენა, რომ პოლიკარბონატის სინთეზისათვის ისეთი ბისფენოლების გამოყენებისას, რომლებიც ცენტრალურ ნახშირბადის ატომთან შეიცავენ ნორბორნანის ტიპის ჩამნაცვლებებს, იწვევს პოლიკარბონატების თბომდეგობის მნიშვნელოვნად გაზრდას. გავითვალისწინეთ რა ეს გარემოება და აგრეთვე ზემოთ მოყვანილი მონაცემები ბისფენოლების სტრუქტურის (ქიმიური აგებულების), აგრეთვე დიკარბონმჟავას გავლენის შესახებ პოლიმერის თვისებებზე, შეიძლება გვევარაუდა, რომ ნორბორნანის ტიპის ჯგუფების შემცველი პოლიციკლური ბისფენოლებისა და ორბირთვიანი არომატული დიკარბონმჟავას საფუძველზე მიღებულ პოლიარილატებს ექნებოდათ საინტერესო თვისებები.

პოლიმერების სინთეზისათვის ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო ნორბორნანის ტიპის შემდეგი პოლიციკლური ბისფენოლები:

- 4,4¹-(1-ციკლოპენტილ)დიფენოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპენტილ)დი-ორთო-კრეზოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპენტილ)ბის-2-ქლორფენოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპენტილ)ბის-2,6-დიქლორ-ფენოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპექსილ)დიფენოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპექსილ)დი-ორთო-კრეზოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპექსილ)ბის-2-ქლორფენოლი;
- 4,4¹-(1-ციკლოპექსილ)ბის-2,6-დიქლორ-ფენოლი;
- 4,4¹-(2-ნორბორნილიდენ)დიფენოლი;
- 4,4¹-(2-ნორბორნილიდენ)დი-ორთო-კრეზოლი;
- 4,4¹-(2-ნორბორნილიდენ)ბის-2-ქლორფენოლი;
- 4,4¹-(2-ნორბორნილიდენ)ბის-2,6-დიქლორფენოლი;
- 4,4¹-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)დიფენოლი;
- 4,4¹-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)დი-ორთო-კრეზოლი;
- 4,4¹-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)ბის-2-ქლორფენოლი;
- 4,4¹-(ჰექსაჰიდრო-4,7-მეთილენინდან-5-ილიდენ)ბის-2,6-დიქლორფენოლი;
- 4,4¹-(დეკაჰიდრო-1,4,5,8-დიმეთილენნაფტ-2-ილიდენ)დი-ორთო-კრეზოლი;
- 4,4¹-(დეკაჰიდრო-1,4,5,8-დიმეთილენნაფტ-2-ილიდენ)ბის-2-ქლორფენოლი და
- 4,4¹-(დეკაჰიდრო-1,4,5,8-დიმეთილენნაფტ -2- ილიდენ)ბის-2,6-დიქლორ-ფენოლი.

მაკვა კომპონენტად გამოყენებული იყო 4,4¹- დიფენილდიკარბონმჟავას დიქლორან-ჰიდრიდი. პოლიმერების სინთეზი განხორციელებული იყო მაღალტემპერატურული პოლიკონდენსაციის მეთოდით დიტოლილმეთანში.

მაღალტემპერატურული პოლიკონდენსაციით ერთგვაროვანი პოლიარილატის წარმოქმნის რეაქცია სქემატურად შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სახით:



სადაც, A არის ბისფენოლის მოლეკულის ნარჩენი, B – დიკარბონმჟავას მოლეკულის ნარჩენი.

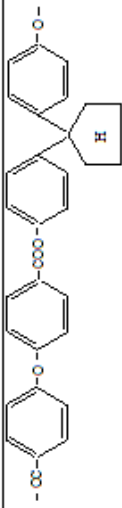
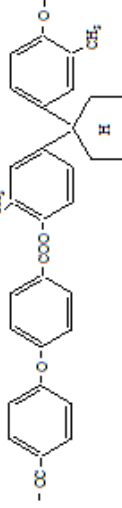
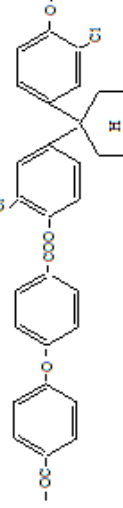
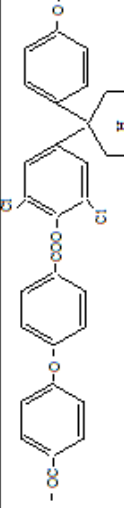
სინთეზირებული პოლიმერების თვისებები მოტანილია ცხრილში 1.

პოლიმერების იწ სპექტროსკოპიულმა გამოკვლევამ აჩვენა, რომ სპექტრში არის რთულეთერული ჯგუფებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი (1770 სმ⁻¹) და ბისფენოლის ჩ 2 ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1460 სმ⁻¹ უბანში.

ცხრილში 1 მოცემულია პოლიციკლური ბისფენოლების, მათი ფენილჩანაცვლებული წარმოებულებისა და ორბირთვიანი არომატული დიკარბონმჟავას – 4,4¹-დიფენილოქსიდ-დიკარბონმჟავას საფუძველზე მიღებული პოლიარილატების თვისებები. ყველა ჰომო-პოლიარილატები ხასიათდებიან გარბილების მაღალი ტემპერატურით. გარბილების მაღალი ტემპერატურა მაკრომოლეკულების ხისტი სტრუქტურითაა განპირობებული. არაკოპლანარული სტრუქტურის მქონე მოცულობითი ნორბორნანის ტიპის ჩამნაცვლებ-ლების არსებობის გამო, ნორბორნანის ნახშირბადის ატომთან მიერთებული ფენილის ბირთვების თავისუფალი ბრუნვა გაძნელებულია. ამავე მიზეზით გაძნელებულია მაკრომოლეკულების ცალკეული უბნების გადაადგილება ერთმანეთის მიმართ. გარდა ამისა, ვინაიდან ნორბორნანის ტიპის ჩამნაცვლებლებს აქვთ არაკოპლანარული სტრუქტურა, ყოველი მიმართულებით ამ ციკლებს აქვთ მნიშვნელოვანი ზომები. ამიტომ, ასეთი ჯგუფი მოკლებულია გარკვეული მიმართულებით ორიენტაციის და შესაბამისად პატარა სივრცეში მაკრომოლეკულების ცალკეული ფრაგმენტების გადაადგილების უნარს იმავე ხარისხით, როგორც გააჩნიათ მაგალითად ალილის, ან ფენილის ჯგუფებს, რომლებსაც ერთი მიმართულებით მანც აქვთ უმნიშვნელო ზომა. ვინაიდან პოლიმერის გარბილება და გაღობა დაკავშირებულია მაკრომოლეკულების მოძრაობაზე, ამიტომ მოლეკულაში არაკოპლანარული პოლიციკლური სტრუქტურის არსებობა აგრეთვე ხელს უწყობს პოლიმერის გარბილების ტემპერატურის გაზრდას. მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ცენტრალურ ნახშირბადის ატომთან მიერთებული ჩამნაცვლებლის ზომას. ჩამნაცვლებლის მოცულობის გაზრდასთან ერთად იზრდება პოლიმერის გარბილების ტემპერატურაც, რაც კარგად ჩანს ცხრილის მონაცემებითაც. დიფენილოქსიდდიკარბონმჟავაში ფენილის ბირთვებს შორის ჟანგბადის ატომის არსებობა იწვევს პოლიმერის გარბილების ტემპერატურის შემცირებას. ასე მაგალითად, თუ ნორბორნანის ციკლის შემცველი ბისფენოლისა და დიფენილდიკარბონ-მჟავას საფუძველზე მიღებული პოლიმერის გარბილების ტემპერატურაა 345-350⁰C, დიფენილდიკარბონმჟავას შეცვლით დიფენილოქსიდდიკარბონის მჟავით, პოლიმერის გარბილების ტემპერატურა ეცემა 260-280⁰C-მდე. ინდანიის ჯგუფის შემცველი ბისფენოლისა და დიფენილდიკარბონმჟავას საფუძველზე მიღებული პოლიმერის გარბილების ტემპერატურაა 355-360⁰C. დიფენილდიკარბონმჟავას შეცვლით დიფენილოქსიდდიკარბონის მჟავით, პოლიმერის გარბილების ტემპერატურა მცირდება 310-315⁰C-მდე. ფენილის ბირთვში მეთილის ჯგუფის, აგრეთვე ქლორის ატომების ჩანაცვლებაც ამცირებს პოლიმერის გარბილების ტემპერატურას.

თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის მეთოდით შესწავლილი იყო პოლიმერების თერმომედეგობა ჰაერზე (გახურების სიჩქარე 3⁰/წთ). შედეგები მოცემულია №1 ცხრილში. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, დიფენილოქსიდდიკარბონმჟავას საფუძველზე მიღებული პოლიმერების თერმომედეგობა ნაკლებია დიფენილდიკარბონმჟავას საფუძველზე მიღებული პოლიმერების თერმომედეგობაზე, თუმცა ეს პოლიმერებიც ინარჩუნებენ საკმაოდ მაღალ თერმომედეგობას. დიფენილოქსიდდიკარბონმჟავას საფუძველზე მიღებული პოლიმერები ყველანი ხასიათდებიან ამორფული სტრუქტურით.

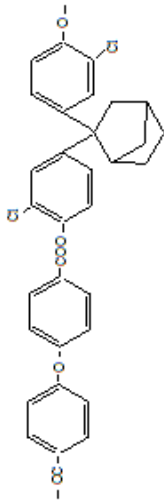
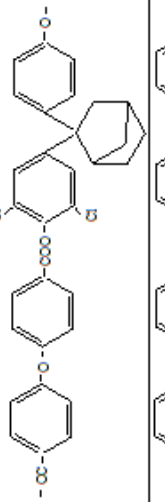
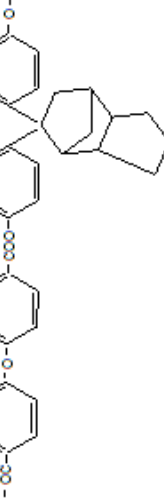
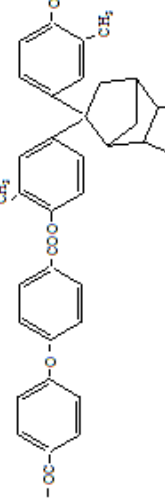
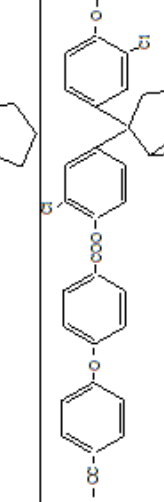
ცხრილი 1. პოლიციკლური ბისფენოლების და დიფენილქსიდდიკარბონმჟავას საფუძველზე, მალალტემპერატურული პოლიკონდენსაციით კარდული პოლიეთერების სინთეზი

№	პოლიმერის განმეორებადი რგოლის სტრუქტურა	პოლიმერის მასის შემცირება პაერზე განუფიქსას			გამოსავალი %	ქლოროფორმის მნიშვნელობა 0,5%-იანი ხსნარის 10 ³ მლ/გ	გარბილების ტემპერატურა, °C		პოლიმერის სტრუქტურა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მიხედვით
		დასაწყისი	10%-ით	5%-ით			კაპილარული	თერმობეკანოური მრუდის მიხედვით	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		340	395	550	85	0,90	320-345	320	ამორფული
2		310	400	570	90	0,60	300-325	290	ამორფული
3		320	370	510	75	0,80	290-295	270	ამორფული
4		330	365	580	65	0,40	305-335	275	ამორფული

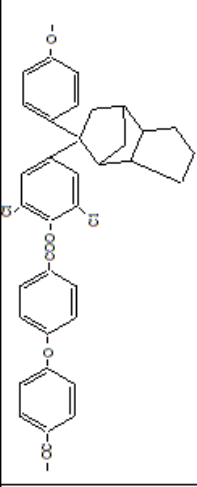
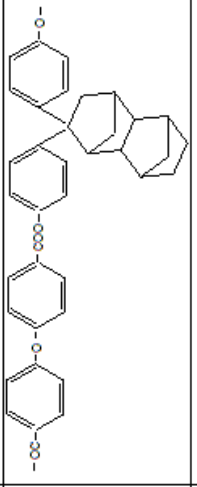
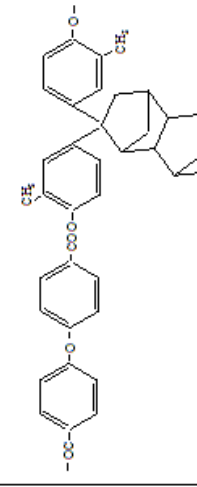
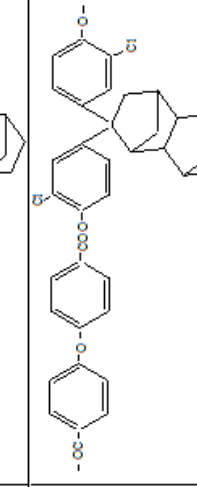
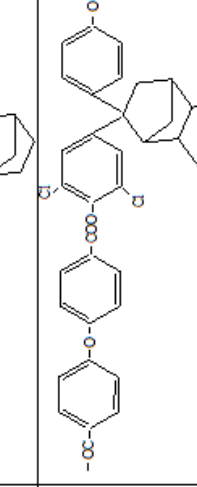
ცხრილი 1. – გაგრძელება

5		305	400	560	80	0,70	325-340	280	ამორფული
6		300	375	540	85	0,65	295-300	270	ამორფული
7		290	355	480	70	0,40	300-310	285	ამორფული
8		275	390	510	60	0,50	290-330	270	ამორფული
9		270	330	385	90	0,90	260-280	270	ამორფული
10		280	340	500	95	0,88	290-310	285	ამორფული

ცხრილი 1. – გაგრძელება

11		275	410	480	95	0,65	290-300	290	ამორფული
12		260	400	495	78	0,80	270-320	300	ამორფული
13		370	400	570	90	0,80	310-315	285	ამორფული
14		365	440	580	95	0,65	310-320	280	მორფული
15		335	410	495	75	0,77	300-310	270	ამორფული

ცხრილი 1. – გაგრძელება

ამორფული	ამორფული	ამორფული	ამორფული	ამორფული
290	280	275	270	285
305-325	320-325	310-325	280-290	300-320
0,65	0,90	0,96	0,70	0,70
55	70	80	60	75
405	480	505	475	560
360	340	350	340	450
300	330	340	315	300
				
16	17	18	19	20

ორგანული გამხსნელების ხსნარებიდან, მაგალითად ქლოროფორმიდან, დიფენილოქსიდ-დიკარბონმჟავასა და პოლიციკლური (კარდული) ბისფენოლების საფუძველზე მიღებული პოლიმერები წარმოქმნიან გამჭვირვალე, მტკიცე ფირებს, რომლებსაც გააჩნიათ კარგი მექანიკური და დიელექტრიკული თვისებები. ასე მაგალითად, დიელექტრიკული დანაკარგების კუთხის ტანგენსი №1 ცხრილის მე-9 და მე-13 პოლიმერებისათვის ტოლია დაახლოებით 6.10^{-3} -ის და 5.10^{-3} -ის, შესაბამისად. სიმტკიცე გახლეჩაზე ტოლია დაახლოებით 400 კგ/სმ²-ის. პოლიმერების ღირსებად

უნდა ჩაითვალოს ის, რომ ისინი მაღალ მექანიკურ და დიელექტრიკულ მაჩვენებლებს ინარჩუნებენ არა მხოლოდ ჩვეულებრივ პირობებში, ოთახის ტემპერატურაზე, არამედ აგრეთვე მაღალ ტემპერატურაზედაც. ასე მაგალითად, 200⁰C-ზე გახურებისას ისინი ინარჩუნებენ სიმტკიცის 50%-ზე მეტს. პოლიმერების ხვედრითი მოცულობითი წინაღობა 10¹⁷ ომი.სმ-ის ფარგლებშია. 200⁰C-ზე გახურებისას იგი ეცემა მხოლოდ 10¹³ ომი.სმ-მდე, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ნორბორნანის ტიპის ჩამნაცვლებლების შემცველი კარდული პოლიარილატები წარმოადგენენ კარგ დიელექტრიკებს და შესაძლებელია წარმატებით იქნან გამოყენებული საიზოლაციო მასალებად.

ლიტერატურა – REFERENCES– ЛИТЕРАТУРА

1. Ямагути, Еакаяноги, Курята. J.Chem.Soc.Japan, Industr.Chem.Sect., 58, 358/1955/; РЖХим, 1957, реф. 295.
2. Коршак В.В., Виноградова С.В., Высоломол. Соед., 1, 834/1959/.
3. Коршак В.В., Виноградова С.В., Высоломол. Соед., 1, 1442/1959/.
4. Eareckson W.M., J. Polymer Sci., 40, 399/1959/.
5. Коршак В.В., Виноградова С.В., Изв.АН СССР6 ОХН, 1958, 637.
6. Коршак В.В., Виноградова С.В.6 Салазкин С.Н., Высокомол.соед., 4, 339 /1962/.
7. Панкратов В.А., Кандидатская диссертация, МХТИ им.Д.И.Менделеева, М., 1965.
8. Ингольд К.К. Механизм реакций и строение органических соединений, ИЗДАТИНЛИТ, М., 1959.
9. Бендер М.Л., Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых Кислот. Изд-во «Мир», М., 1964.
10. Коршак В.В., Виноградова С.В., Лебедева А.С., Высокомол.соед, 2, 61 /1960/.
11. Conix A., Ind. Eng. Chem., 51, 147 |1958|.
12. Фомина З.Я., Кандидатская диссертация, МХТИ им.Д.И.Менделеева, М., 1967.
13. Коршак В.В., Виноградова С.В., Полиарилаты, Изд-во «Наука», М., 1964.
14. Jackson W., Caldwell I., Ind. Eng. Chem., Product Research and Development, 2, 246 |1963|.

SYNTHESIS OF AROMATIC CARDIC POLYESTERS BY HIGH-TEMPERATURE POLYCONDENSATION ON THE BASIS OF POLYCYCLIC BISPHENOLS AND DIPHENYLOXYDICARBONIC ACID

E.Gavashelidze, N.Maisuradze, G.Papava, N.Dochturishvili, N.Gelashvili, K.Papava, R.Tsiskarishvili, I.Chitrekashvili

SUMMARY

Polyarilates by the method of high-temperature polycondensation have been synthesized on the basis of norbornan type polycyclic bisphenols, containing norbor nan type substituents. As acid component difeniloxyddicarbonic acid was used. Polmarilates are characterized by high heat and thermal stability. The presence of an oxygen atom between the phenyl nucleus of difeniloxyddicarbonic acid causes a reduction of softening temperature and increasing of elasticity. Polymers form from the solution transparent films, having good mechanical and dielectric properties, that reserved upon high temperature-

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ КАРДОВОГО ТИПА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ БИСФЕНОЛОВ И ДИФЕНИЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Э.Гавашелидзе, Н.Майсурадзе, Г.Папава, Н.Дохтуришвили, Н.Гелашвили, К.Папава, Р.Цискаришвили, И.Читрекашвили

РЕЗЮМЕ

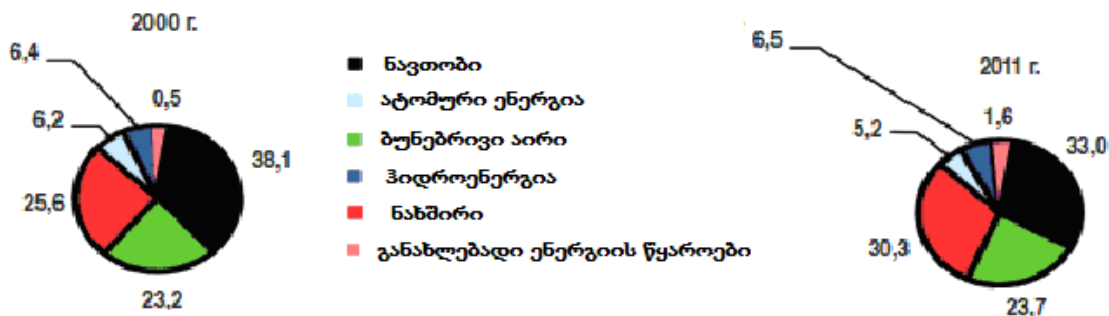
Методом высокотемпературной поликонденсации синтезированы полиарилаты на основе полициклических бисфенолов, которые содержат заместители норборнанового типа. В качестве кислотного компонента использована дифенилоксиддикарбоновая кислота. Полмарилаты характеризуются высокой тепло- и термостойкостью. Наличие атома кислорода между фенильными ядрами дифенилоксиддикарбоновой кислоты вызывает уменьшение температуры размягчения и повышение упругости. Из раствора полимеры образуют прозрачные пленки, которые характеризуются хорошими механическими и диэлектрическими показателями, которых сохраняют и при высокой температуре.

ნავთობისა და გაზის როლი მსოფლიო ენერგეტიკაში

ნათელა ხეცურიანი, ესმა უშარაული, ირინე მჭედლიშვილი, გონა შავგულიძე,
თამარ შატაკიშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი

წარმოდგენილი მასალა ეხება მსოფლიო ენერგეტიკულ ბაზარზე შექმნილ მდგომარეობას ამ სფეროში განვითარებულ მოვლენებს. განხილულია მსოფლიო ენერგეტიკული ბაზრის ძირითადი მაჩვენებლები – გეოპოლიტიკური ფაქტორების გავლენა, ენერჯის განახლებადი წყაროების გამოყენება, ენერგორესურსების გლობალური წარმოება და სხვ.

ნავთობის საბაზრო ღირებულების მკვეთრი შემცირების მიუხედავად, ენერგეტიკული დანიშნულების წიაღისეული რესურსიდან გამოყენების მხრივ ნავთობი ყველაზე უფრო უნივერსალურია. მისი ფაქტორი განუზომლად დიდია ქვეყნის ეკონომიური განვითარებისთვის. ინდუსტრიული გიგანტების მშენებლობა, სოფლის მეურნეობის მექანიზაცია, სააციაციო და საავტომობილო მრეწველობის განვითარება, ქიმიური მრეწველობა, მოსახლეობის მატერიალური და კულტურული კეთილდღეობა, ქვეყნის სამხედრო ძლიერება და უსაფრთხოება და ა.შ., წარმოდგენილია ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების გამოყენების გარეშე. მსოფლიო ეკონომიკაში ნავთობი დღესაც რჩება მთავარ ენერგომატარებელ რესურსად, რომელიც უზრუნველყოფს მსოფლიო მოთხოვნების 1/3-ს. ნახშირების მსოფლიო მარაგების მოცულობა იგივე დარჩა, თუმცა მათი მოხმარების გათვლილი პერიოდი შემცირდა 112 წლამდე, აღნიშნული ენერგომატარებლის მსოფლიო წლიური ხარჯვის გაზრდის გამო. ტრადიციული საწვავის მსოფლიო ენერგომომხმარების სტრუქტურა და დინამიკა 2000-2011 წლებში წარმოდგენილია ნახაზზე 1 და ცხრილში 1.



ნახ. 1. ტრადიციული საწვავის მსოფლიო ენერგომომხმარების სტრუქტურა 2000-2011 წლებში.

ცხრილი 1. ენერგორესურსების მოხმარების მსოფლიო სტრუქტურა და დინამიკა

ტრადიციული ენერგორესურსები	წლები				წლიური ზრდის საშუალო ტემპები, %		
	2000	2005	2010	2011	2000-2005წწ.	2005-2010წწ.	2010-2011წწ.
ენერგომომხმარება მლნ ტ	9382	10755	11978	12275	2,9	2,3	2,5
ნავთობი	3572	3902	4032	4059	1,8	0,7	0,7
გაზი	2176	2498	2843	2906	3,0	2,8	2,3
ნახშირი	2400	2982	3532	3724	4,9	3,7	5,4
აბრეშქარი ენერჯია	584	625	626	599	1,4	0	-4,3
ჰიდროენერჯია	599	622	779	792	2,1	3,5	1,7
განახლებადი ენერჯია ²⁾	51	84	166	195	12,9	19,5	17,5

ენერგორესურსების მოხმარებისა და წარმოების მასშტაბებით მსოფლიოში სამი უდიდესი სახელმწიფო გამოირჩევა – ჩინეთი, ამერიკის შეერთებული შტატები (აშშ) და რუსეთი, აგრეთვე გაერთიანებული ევროპა, რომელიც ევროკავშირის ჩარჩოებში თავის ენერგეტიკულ პოლიტიკას შეთანხმების გზით განსაზღვრავს.

ჩინეთის ეკონომიკამ ბოლო ათწლეულში ორნახევარჯერ გაზარდა ენერგეტიკული რესურსების გამოძუშავება და მოხმარება. 2005 წლის ენერგორესურსების წარმოებით მან მსოფლიო ლიდერის სახელი დაიმკვიდრა. ამ მოვლენებმა აჩვენა, რომ ჩინეთის განვითარების ეროვნულმა მოდელმა დადასტურა თავისი სიცოცხლისუნარიანობა, შეათავსა რა მცირე ბიზნესის მოქნილობის უპირატესობა სახელმწიფო სექტორის ძლიერებასთან. ჩინეთში 10 წლის განმავლობაში 3,5-ჯერ გაიზარდა ნახშირის მოპოვება და მსოფლიო მოცულობის 49,5%-ს მიაღწია. ასევე 3-ჯერ გაიზარდა ჰიდროელექტროენერჯის გამოძუშავება და ამ მხრივ ბევრად გაუსწრო ბრაზილიას, აშშ-ს და კანადას. საგულისხმოა, რომ ენერჯის განახლებადი წყაროების მაღალტექნოლოგიურ წარმოებაში დაბანდებული კაპიტალის მხრივ, ჩინეთი შევიდა ლიდერების სამეულში აშშ-ს და გერმანიის შემდეგ (მსოფლიო წარმოების 1/10). ჩინეთში გათვალისწინებულია ენერჯის განახლებადი წყაროების წილის გაზრდას 11,4%-მდე, იგეგმება აგრეთვე რამდენიმე ათეული ჰიდროელექტროსადგურის ექსპლოატაცია ჯამური სიმძლავრით 120 გიგავატი, ქარის დანადგარების 70 გვტ და მზის ბატარეების 51 გვტ.

ამერიკის შეერთებული შტატები წლების განმავლობაში პირველადი ენერჯის მასშტაბური და შედარებით სტაბილური მომხმარებელი იყო. ახალი ეროვნული რესურსების (გაზი) აქტიური ათვისების წყალობით, უკანასკნელი 5 წლის განმავლობაში ქვეყნის თვითუზრუნველყოფა გაიზარდა 11%-ით, ხოლო მოთხოვნები ენერჯის შიგა წყაროებზე 720მლნ ტონიდან 460 მლნ ტონამდე შემცირდა. ქვეყნის მთავრობას მომავალშიც დაგეგმილი აქვს წიაღისეული საწვავის იმპორტის შემცირება.

მსოფლიოში ნახშირწყალბადური და სხვა ენერგორესურსების მწარმოებელი, მომხმარებელი და ექსპორტიორი მესამე ქვეყანა რუსეთი იყო. გასული საუკუნის 90-იანი წლებიდან დაიწყო ექსპორტის გაზრდა და XXI საუკუნის პირველი ათწლეულის განმავლობაში, ნავთობის, გაზის და ქვანახშირის საწვავის ექსპორტის მიხედვით, ყველაზე მსხვილი მიმწოდებელი გახდა.

Brithish Petroleum-ის მონაცემებით პირველადი ენერჯის გლობალური მოხმარება 2011-2012 წლებში გაიზარდა დაახლოებით 2,5%-ით წელიწადში. ენერგეტიკული უსაფრთხოების გაზრდის მიზნით მსოფლიოში მიმდინარეობდა ფართო მასშტაბის საშუაოები ენერჯის არაგანახლებადი წყაროების სფეროში. ამ ძალისხმევის შედეგად მოხდა მძიმე ნავთობის დიდი მარაგების დაფიქსირება კანადის ქვიშრობებში და ვენესუელის წიაღში. გაჩნდა მონაცემები სხვა საბადოების შესახებაც. აღნიშნული ნედლეულის მარაგების რაოდენობის გაზრდამ განაპირობა ნავთობის გლობალური მარაგების არსებითი ზრდა (234 მლრდ ტ 2012წ.), რამაც საშუალება მისცა სპეციალისტებს კორექტივები შეეტანათ ნავთობით მსოფლიო ეკონომიკის უზრუნველყოფის ხანგრძლივობაში. 2012 წლის მონაცემების მიხედვით ეს პერიოდი გაიზარდა 54 წლამდე. გარდა ამისა, თურქმენეთის ბუნებრივი აირის მარაგების ზრდამ(1,8-ჯერ), ასევე ირანში, ჩინეთში და აშშ-ში (ფიქლების გაზი) აირის მსოფლიო მარაგები 2012 წლისთვის 202 ტრლ მ³-მდე გაიზარდა, რამაც მათი მოხმარების ნავარაუდები ვადები გაზარდა 59 წლიდან 64 წლამდე.

ასევე გრძელდებოდა მსოფლიო ენერგობალანსის ხარჯვით ნაწილში ნახშირის წილის ზრდა მისი მოპოვების ხარჯზე.

მინერალური ენერგეტიკული ნედლეულის მომწოდებლებიდან მსოფლიო ლიდერად რჩება ახლო აღმოსავლეთის რეგიონი, რომლის წილი მსოფლიო მარაგებში 2011 წელს 48% ნავთობი და 36% გაზი შეადგენდა. აირის მსოფლიო მარაგების 28% მოდის “სამხრეთ ფარს“-ის საბადოზე, რომელიც ირანის და ყატარის ტერიტორიაზე მდებარეობს.

2013 წლისათვის მსოფლიო ეკონომიკაში ნავთობი ისევ რჩებოდა მთავარ ენერგო-მატარებელ რესურსად, რომელიც უზრუნველყოფდა უპირველეს ყოვლისა ტრანსპორტის სექტორს. 21-ე საუკუნეში ნავთობის მსოფლიო მოპოვება მცირე ტემპით იზრდებოდა (წელიწადში<1%-ზე). მეორე ათწლეულში მოპოვების სფეროში ნავარაუდები იყო ტექნოლოგიური სირთულის და

ნავთობპროდუქტების მოპოვების ფინანსური ხარჯების ზრდა, თუმცა ნავთობის საბაზრო ფასის შემცირების გამო ეს პროგნოზი არ გამართლდა.

ცხრილი 2. ნავთობის და ნავთობპროდუქტების საერთაშორისო მიწოდება 2007-2011წწ.

	2007წ.			2011წ.		
	ნავთობი	პროდუქტები	სულ	ნავთობი	პროდუქტები	სულ
ექსპორტი	1984	717	2701	1895	791	2686
აშშ	6	63	69	1	122	123
კანადა	93	28	121	112	27	139
მექსიკა	91	7	98	68	6	74
ცენტრალური და სამხრეთ ამერიკა	115	60	175	139	47	186
ევროპა	29	81	110	13	86	99
ყოფილი სსრკ	317	94	411	319	109	428
ახლო და შუა აღმოსავლეთი	860	116	976	879	100	979
ჩრდილოეთი აფრიკა	136	29	165	72	23	95
აღმოსავლეთ აფრიკა	243	6	249	224	7	231
ჩინეთი	4	16	20	2	30	32
ინდოეთი				0	42	42
სინგაპური	1	68	69	1	87	88
სხვა ქვეყნები	44	96	140	34	83	117
იმპორტი	1984	717	2701	1895	791	2686
აშშ	502	170	672	445	115	560
კანადა	49	18	67	27	13	40
ცენტრალური და სამხრეთ ამერიკა	42	37	79	19	63	82
ევროპა	542	147	689	464	132	596
ჩინეთი	163	40	203	253	75	328
ინდოეთი				170	8	178
იაპონია	205	44	249	117	45	222
სინგაპური	51	62	113	55	98	153
სხვა ქვეყნები	358	121	479	224	133	357

ცხრილი 3ა. გაზის საერთაშორისო მიწოდება – ექსპორტი

წელი	2007			2011		
	მილსადენით	გათხევა- დებული აირი	სულ	მილსადენით	გათხევა- დებული აირი	სულ
ექსპორტი	550	228	778	695	331	1025
ნორვეგია	86	0	148	207	4	97
რუსეთი	148	0	148	93	4	97
კანადა	107	0	86	88	0	86
კატარი	1	38	107	19	103	122
ალჟირი	34	25	39	34	17	51
ჰოლანდია	50	0	59	50	0	50
ინდონეზია	5	28	50	9	29	38
მალაიზია	2	30	33	0	33	33
აშშ	22	1	23	41	2	43
ავსტრალია	0	20	20	0	26	26
ტრინიდადი და ტობაგო	0	18	18	0	19	19

ცხრილი 3ბ. გაზის საერთაშორისო მიწოდება – იმპორტი

ჭელი	2007			2011		
	მილსადენით	გათხევა- დებული აირი	სულ	მილსადენით	გათხევა- დებული აირი	სულ
იმპორტი	550	228	776	695	331	1026
აშშ	109	22	131	88	10	98
გერმანია	84	0	84	84	0	84
იაპონია	0	89	89	0	107	107
იტალია	72	2	74	61	9	70
საფრანგეთი	34	13	47	22	15	47
დიდი ბრიტანეთი	28	1	29	28	25	53
ესპანეთი	11	24	35	13	24	37
ორეა	0	34	34	0	49	49
ტურქეთი	31	6	37	36	6	42
რუსეთი	0	0	0	30	0	30
უკრაინა	0	0	0	41	0	41
ბელგია	19	3	22	23	7	30
კანადა	13	0	13	27	3	30
ჩინეთი	-	-	-	14	17	31
ირანი	-	-	-	9	0	9
ნიგერია	-	-	-	35	0	35
თურქმენეთი	-	-	-	35	0	35
ყაზახეთი	-	-	-	12	0	12
ომანი	-	-	-	0	11	11
არაბეთის გაერთიანებული სამეორები	-	-	-	0	8	8
ეგვიპტე	-	-	-	0	9	9
ლიბია	-	-	-	2	0	2

გაზის წარმოება 2000 წლიდან წელიწადში 2-3%-ით იზრდებოდა, მაგრამ 2011 წელს გაზის ბაზარზე სერიოზული გარდაქმნები მოხდა, რამაც გლობალური ხასიათი მიიღო. გაიზარდა გაზის მსოფლიო წარმოება ძირითადად მოპოვების და ამ ნედლეულის არატრადიციული საბადოების დამუშავების მკვეთრი (ფიქლების გაზი) გაზრდის ხარჯზე. მნიშვნელოვანია, რომ გაზის მოპოვების გაზრდამ გამოაცოცხლა გაზის ბაზის ინტეგრაცია მილსადენებით ტრანსპორტირებასთან და გააფართოვა გათხევადებული ბუნებრივი გაზის სექტორი და მისი კონტინენტაშორისი ვაჭრობა. საერთაშორისო ვაჭრობაში 2011 წელს გაზის წილი გაიზარდა 34,7%-ით, ასევე 29 ქვეყანაში აშენდა გათხევადებული ბუნებრივი გაზის ტერმინალები. ცხრილებში 2 და 3 წარმოდგენილია ნავთობის, ნავთობპროდუქტების და გაზის საერთაშორისო მიწოდება 2007-2011წწ.

2011 წელს მნიშვნელოვანი ცვლილებები მოხდა ბირთვულ ენერგეტიკაში იაპონიის “ფუკუსიმას” ატომურ ელექტროსადგურზე მომხდარი კატასტროფის შედეგად. მან გავლენა იქონია მრავალი სახელმწიფოს ენერგეტიკის ეროვნულ პოლიტიკაზე. გამკაცრდა შესაბამისი ნორმატიული დოკუმენტები იაპონიის ატომური სადგურებისათვის. 2010 წლის ბოლოსთვის ეროვნული ატომური ელექტროსადგურების დატვირთვა შემცირდა 68%-ით, ხოლო 2011 წლის ბოლოსთვის 38%-მდე. 2012 წლის აპრილში იაპონიის 24 რეაქტორიდან 2 დაიკეტა პროფილაქტიკისთვის. ატომური გენერაციის სადგურების შემცირების გამო გაიზარდა გათხევადებული ბუნებრივი აირის იმპორტი (78,5 მლნტ.) აღნიშნული კატასტროფის გათვალისწინებით გერმანიამ 2011 წლის მარტიდან 17-დან 7 ატომური რეაქტორი გათიშა და გადაწყვეტილება მიიღო 2022 წლისთვის დარჩენილი რეაქტორების თანდათანობით გაჩერების შესახებ. 2011 წელს გერმანიაში ატომური ენერჯის გამოუმუშავება შემცირდა 23%-ით, იაპონიაში 44%-ით, მიუხედავად მსოფლიოში 4,3 %-ით.

ბოლო წლებში მსოფლიოში სხვა მასშტაბურ ავარიებსაც ჰქონდა ადგილი. პლატფორმა Deepwater Horizon-ის ცნობილ კატასტროფას მექსიკის ყურეში (2010წ.), მოყვა არა მარტო წყალქვეშა ბურღვის აკრძალვა ამ რეგიონში ერთი წლით (მრავალი პლატფორმის მიერ სამხრეთ ამერიკის და აფრიკის აკვატორიების დატოვება), არამედ ეკოლოგიური მოთხოვნების გამკაცრება და ახალი ტექნოლოგიების დამუშავება პროდუქტის გაჟონვის აღსაკვეთად.

2012 წლის მარტში, ჩრდილოეთის ზღვაში, პლატფორმა “Engin”(Total) –ზე მოხდა გაზის კიდევ ერთი მასშტაბური გაჟონვა, რომელსაც შეეძლო დიდ აკვატორიაში ეკოსისტემის კოლაპსი. სასწრაფოდ მოხდა პლატფორმის მომსახურე პერსონალის (238 ადამიანი) ევაკუაცია. ევაკუირებულ იქნა ორი მეზობელი პლატფორმის ეკიპაჟიც. ავარიის ადგილი ბრიტანეთის მთავრობამ გაუცხოების ზონად იქნა გამოაცხადებული, იგი დაიხურა ზღვისა და საჰაერო ტრანსპორტისათვის.

აღსანიშნავია, რომ ზღვის საბადოები ამჟამად უზრუნველყოფს ნავთობის მსოფლიო მოპოვების 35%-ს, თუმცა რუსეთში მხოლოდ 3% მოიპოვება ზღვიდან (სახალინი და კასპიის ზღვის ჩრდილოეთი) რუსეთის პოტენციალური ღრმა წყალქვეშა საბადოები მოდის აქტიკულ ზონაზე და მათი ათვისება დიდ სირთულეს წარმოადგენს.

ისიც უნდა აღინიშნოს რომ 2012 წლის ოქტომბერში ურაგან “სენდ”-ის აქტივობამ აშშ-ში ნგრევა და ზოგიერთი ნავთობგადამამუშავებელი წარმოების დროებითი გაჩერება გამოიწვია, რამაც თავის მხრივ ბენზინზე ფასის მომატებას შეუწყო ხელი.

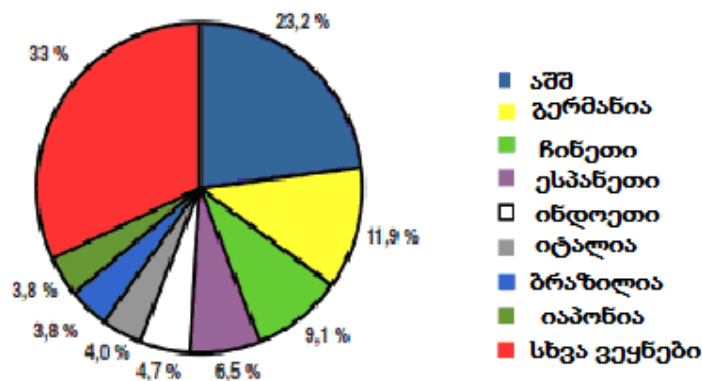
გასულ წლებში მსოფლიო ენერგეტიკაზე გეოპოლიტიკურმა ფაქტორებმაც მოახდინეს გავლენა. არაბულ ქვეყანაში პოლიტიკური მდღეღვარებამ გამოიწვია ლიბანის მთავრობის დამხობა და ეროვნული ნავთობის მოპოვების 3-ჯერ შემცირება. სირიაში ანალოგიური შემცირება 13%-ით მოხდა, ნავთობის სექტორში ეგვიპტეშიც პრობლემები გაჩნდა. ნავთობის მსოფლიო ბაზარზე გავითარებული დაძაბულობა გაამძაფრა ორმუზის სრუტის დახურვის საშიშროებამ, რომლითაც ნავთობის საერთაშორისო ნაკადის 40% გადაადგილდებოდა. დასავლეთის სახელმწიფოები ენერგეტიკულ გეოპოლიტიკას სხვადასხვა ფორმით ახორციელებდნენ. ბირთვული ენერგეტიკის შეზღუდვისთვის აშშ და ევროკავშირმა 2011 წლის ბოლოს მიიღო კანონი ირანის ნავთობის ემბარგოს შესახებ. ანალოგიური შეზღუდვები შეეხო იაპონიას, კორეის რესპუბლიკას და ინდოეთსაც. 2012 წლის ბოლოს კი ევროკავშირის კომპანიებმა დაზღვევა შეუწყვიტეს ირანიდან გამავალ ნავთობის ტანკერებს. ირანის ნავთობის 60%-ს აზიის ქვეყნები ითვისებენ, ხოლო 18% მიდიოდა ევროპაში.

ამ სიტუაციით ისარგებლეს საუდის არაბეთმა, არაბეთის გაერთიანებულმა ემირატებმა, კუვეიტმა და ერაყმა, ნავთობის მოპოვება ზღვრულ ნორმამდე გაზარდეს და ბაზარზე წარმოქმნილი ნიშები აითვისეს. ამრიგად ირანის ნავთობის ყიდვის აკრძალვას სხვა ქვეყნების ამუშავება მოყვა.

რაც შეეხება რუსეთს, რომელსაც ნავთობისა და გაზის მოპოვების მხრივ მსოფლიოში პირველი ადგილი ეკავა 2011 წელს მეორე ადგილზე გადაინაცვლა, ხოლო პირელი ადგილი საუდის არაბეთმა დაიკავა (13,2%), გაზზე კი აშშ-მ რომელმაც ფიქლებიდან დაიწყო გაზის წარმოება.

ბუნებრივი ენერგორესურსების გამოყენებასთან ერთად, მსოფლიოში თანდათან დიდ მნიშვნელობას იძენს ქარის, მზის, გეოთერმალური და სხვა სახის ე.წ ენერჯის განახლებადი წყაროების გამოყენება. ამ სფეროში მიღწეულმა ტექნიკურმა პროგრესმა განაპირობა “მწვანე ენერჯის” წარმოების მაღალი ტემპების განვითარება (წელიწადში 17-19%), თუმცა საწყისი მაღალი მოცულობის კაპიტადაბანდების გამო კომერციული ენერგომომარაგების მხოლოდ 2%-ს უზრუნველყოფს და თავმოყრილია ძირითადად აშშ-ში, გერმანიაში, ჩინეთში და ესპანეთში.

“ენერჯის განახლებადი წყაროების” გამოყენება ასრულებს ლოკიმოტივის როლს მსოფლიო ეკონომიკისა და ენერგეტიკის მაღალტექნოლოგიურ განვითარებაში; ხელს უწყობს ეროვნული ეკონომიკის განვითარებას და წარმოადგენს კაპიტადაბანდების მაღალშემოსავლიან საშუალებას; სტიმულს აძლევს ახალი, მაღალკვალიფიციური ადგილების შექმნას; ამცირებს მავნე ნივთიერებებით გარემოს დაბინძურებას; მიმართულია ეროვნული ენერგოუსაფრთხოების გაზრდისაკენ; დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ტრადიციული ენერგეტიკული ბაზრებისა და გავლენის სფეროების გადანაწილებას. ნახაზზე 2 სქემატურად გამოსახულია განახლებადი ენერჯის წყაროების გლობალური წარმოება [].



ნახაზი 2. ენერჯის განახლებადი წყაროების გლობალური წარმოება %

ამრიგად ენერჯის განახლებადი წყაროების სფეროს განვითარებით, სუფთა გენერაციის გაზრდით და წარმოების სხვადასხვა დარგებში ინოვაციის დანერგვით, მოწინავე ქვეყნებში გადაწყდება მთელი რიგი ინოვაციური საკითხები: ნახშირწყალბადებზე მოთხოვნების შემცირება, ენერჯის ეფექტურობის ამაღლება, ტექნოლოგიების ექსპორტი და სამეცნიერო - ტექნიკური პროგრესით კონომიკის შემდგომი ზრდა.

ლიტერატურა – REFERENCES– ЛИТЕРАТУРА

1. BP Statistical Review of World Energy, June 2012, Electronic resource, URL: www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2012.pdf (addressing date: November 5, 2012).
2. Матвеев И., Иванов А. Мировая энергетика на рубеже второго десятилетия нынешнего века. Energy Fresh. 2011. Сентябрь. С. 37 – 48.
3. Matveev I. “Di-coupling” effect & renewable energy. Energy Fresh. 2012. March. Pp. 44 – 49.
4. Митрова Т. , Кулагин В. Японский урок. ТЭК. Стратегии развития. 2011. №2. С. 26 – 30.

ROLE OF OIL AND GAS IN GLOBAL ENERGETICS

N.Khetsuriani, E.Usharauli, I.Mchedlishvili, G.Shavgulize, T.Shatakishvili, V.Tsitsishvili

SUMMARY

The presented material concerns the situation in the global energy market and phenomena that have developed in this sphere. The main parameters of the global energy market - the impact of geopolitical factors, the use of reproducible energy sources, global production of energy, etc. are reviewed.

РОЛЬ НЕФТИ И ГАЗА ВО ВСЕМИРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Н.Т.Хецуриანი, Е.Ушараули, И.Мчедlishvili, Г.Г.Шавгулидзе, Т.Шатакишvili, В.Г.Цицишvili

РЕЗЮМЕ

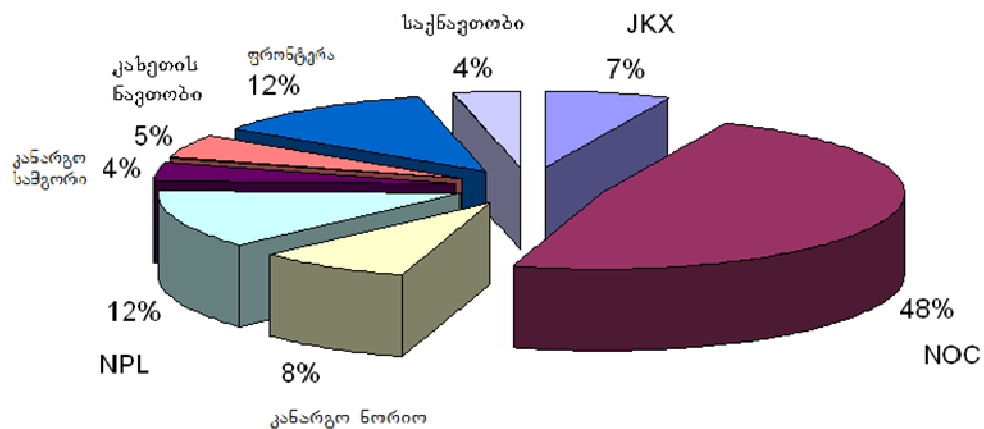
Представленный материал касается ситуации на мировом энергетическом рынке и развившихся в этой области явлений. Рассмотрены основные показатели мирового энергетического рынка – влияние геополитических факторов, использование воспроизводимых источников энергии, глобальное производство энергоресурсов и др.

ნორიოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობების შესწავლა

ნათელა ხეცურიანი, ესმა უმარაული, ქეთევან გოდერძიშვილი, ელზა თოფურია, მადლენა ჩხაიძე

შესწავლილია ნორიოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობების გეოქიმიური მახასიათებლები. მათი შედარებით ნორიოს ადრე შესწავლილი სხვა ჭაბურღილების ნავთობების მახასიათებლებთან ნაჩვენებია, რომ ახალი ნავთობები მკვეთრად განსხვავდებიან ძველი ნავთობებისგან დაბალმდულარე ფრაქციების მაღალი გამოსავლით და ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების დაბალი შემცველობით. დანარჩენი მახასიათებლებით ისინი ემსგავსებიან ერთმანეთს და წარმოადგენენ დაბალპარაფინულ, მცირეგოგირდიან ნაფტენო-არომატული ტიპის ნავთობებს.

ქვეყნის ეკონომიკურ სიძლიერეს მის ტერიტორიაზე არსებული წიაღისეულის მარაგები განსაზღვრავს, თუმცა ეკონომიკის მთავარ ენერგომატარებელ რესურსს მაინც ნავთობი და გაზი წარმოადგენს. საქართველოში ნავთობის საბადოების აღმოჩენა და მოხმარება XIX საუკუნეში დაიწყო, მაგრამ მისი რეგულარული ძიება და მოპოვება XX საუკუნის 30-იან წლებს უკავშირდება და ახლაც გრძელდება. დღეისათვის საქართველოს ტერიტორია სალიცენზიო ბლოკებადაა დაყოფილი, სადაც ნავთობის ძიებასა და მოპოვებას საერთაშორისო ტენდერებით შერჩეული ინვესტორი კომპანიები ახორციელებენ. მათ სახელმწიფოსთან პროდუქციის წილობრივი განაწილების ხელშეკრულება აქვთ გაფორმებული და საქართველოს ნავთობისა და გაზის კორპორაცია (ანუ ნავთობის ეროვნული კომპანია) უწევს პარტნიორობას ოპერაციების დაგეგმვაში და აწარმოებს ინვესტორი კომპანიების საქმიანობის მონიტორინგს და კონტროლს. ამჟამად საქართველოში ნავთობის მოპოვებელი საქმიანობით ხუთი კომპანიაა დაკავებული: “ბლექ ოილ ენდ გეზი”, “ჯინდალ ოილ პეტროლეუმ (ჯორჯია) ლიმიტედი”, “ფრონტერა რისორსიზ ჯორჯია”, “ჯორჯია ოილ ენდ გეზი” და “ვიპი ჯორჯია”, ხოლო დანარჩენი შვიდი ინვესტორი კომპანია- “სტრეიტ ოილ ენდ გეზი”, “ელენილტო”, “ნავთობის საერთაშორისო კონსორციუმი”, “მარქსინი”, “სტრეეტ(აჭარა)”, “ტრანს ატლანტიკი”. “საქართველოს ნავთობის კონსორციუმი” აწარმოებს მხოლოდ ნავთობის ძებნა-ძიებით სამუშაოებს. სურათზე 1 წარმოდგენილია საქართველოში ამჟამად მოქმედი კომპანიების მიერ ნავთობის მოპოვების სქემა [1].



წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანს ნორიოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობების კვლევა წარმოადგენდა. აღნიშნული საბადო კახეთის ქედის სამხრეთ წინამთასთან მდებარეობს, თბილისიდან 30-35 კმ-ის დაშორებით, ჩრდილოეთ-აღმოსავლეთის მიმართულებით. ამ საბადოდან 15-30 კმ-ზე

გაღის თბილისი-ბაქოს სარკინიგზო მაგისტრალი და შესაბამისად ბაქო-სუფსის ნავთობის მილსადენი. ნორიოს საბადო განლაგებულია ნორიო-საცხენისის ანტიკლინის ჩრდილოეთ ფრთაში, შედგება მაიკოპისა და შუა და ზედა მოცენის ნალექებისაგან. საბადოს მდებარეობა ნაჩვენებია საქართველოს რუკაზე.



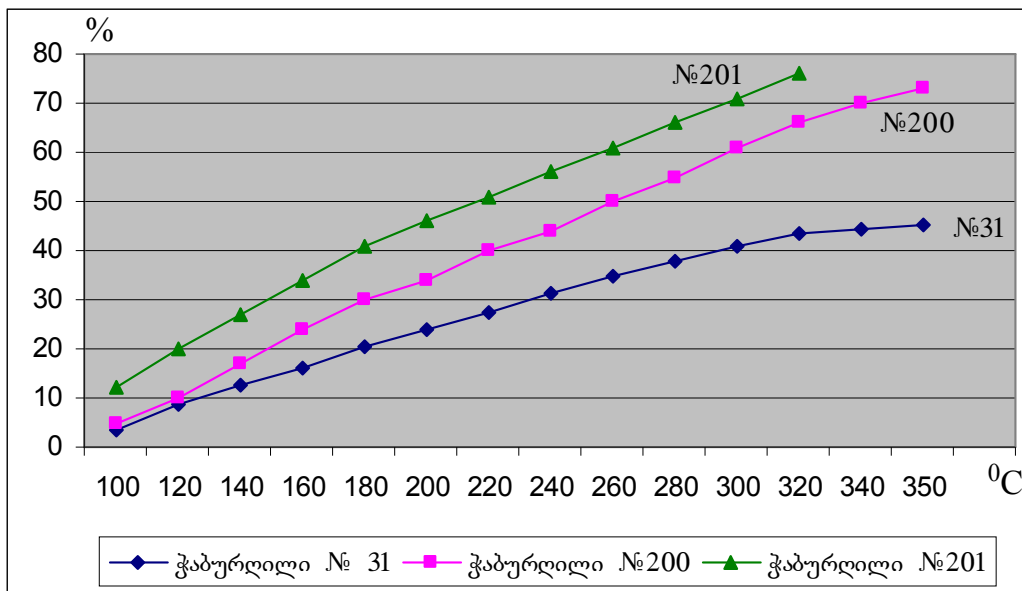
ნორიოს საბადოს ადგილმდებარეობა

ცხრილი 1. ნორიოს ნავთობების ფიზიკურ-მასსიათებლები

მასსიათებლები	ჭაბურღილი №200	ჭაბურღილი №201	ჭაბურღილი №31
სიმკვრივე 20°C-ზე, კგ/მ ³	823,5	801,9	892,4
სიმკვრივე 15°C-ზე, კგ/მ ³	847,4	820,0	895,6
ხვედრითი წონა, °API	35,4	41,55	26,5
კინემატიკური სიბლანტე 20°C, სსტ	1,42	1,32	6,0
გაყინვის ტემპერატურა, °C	-65	-72	-50
ნაცრიანობა, %	0,009	0,0075	0,032
თანაფარდობა V/Ni	< 1	< 1	< 1
მჟავიანობა მგ KOH 1კ ნავთობზე	2,1	1,52	3,0
მჟავური რიცხვი	0,98	0,068	1,60
ასფალტენები, %	0,33	0,328	1,22
ფისები, %	2,2	0,95	8,58
კოქსუალობა, %	0,730	0,580	3,93
მექანიკური მინარევები, %	0,11	0,078	0,26
წყალი, %	0,03	0,03	-
პარაფინები, %	0,34	0,28	0,82
გოგირდი, %	0,065	0,056	0,23
მერკაპტანული გოგირდი, %	0,0015	-	-
მარილების შემცველობა, %	0,6	0,5	-
ნათელი ფრაქციების გამოსავალი, %			
200°C - მდე	34	46	17,74
350°C - მდე	73	76	53,05

ნორიოს საბადოების გაბურღვა XX საუკუნის 30-იან წლებში, ხოლო ნავთობის შესწავლა 40-იან წლებში დაიწყო და გარკვეული შუალედებით დღემდე გრძელდება. ნორიოს საბადო ადგილობრივი მნიშვნელობის საბადოებს მიეკუთვნება. სხვადასხვა ჭაბურღილების და შერეული ნავთობების კვლევამ აჩვენა [2], რომ სიმკვრივის მიხედვით ნორიოში გვხვდება როგორც მსუბუქი (<0,84), ისე საშუალო (0,84-0,88) და მძიმე (0,88-0,99) ნავთობები, რაც ნაწილობრივ დასტურდება ცხრილში 1 მოტანილი მასალებით, რომელშიც წარმოდგენილია როგორც ძველი (№ 31) [3], ისე ახალი ჭაბურღილების (200, 201) ნავთობების კვლევის შედეგები.

ნორიოს ნავთობების გამოხდის მრუდები გრაფიკულად ასახულია ნახაზზე.



ნორიოს ნავთობის გამოხდის მრუდები

შესწავლილია ნორიოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობების გეოქიმიური მახასიათებლები და შედარებულია ადრე შესწავლილ ნორიოს სხვადასხვა ჭაბურღილების ნავთობების მახასიათებლებთან. ცხრილში 2 წარმოდგენილია კვლევის შედეგები.

ძველი ნავთობები ფისოვან ნავთობებს მიეკუთვნებიან, ვინაიდან მათში ფისების რაოდენობა 20-ზე მაღალია და ხასიათდებიან პარაფინების და გოგირდის მცირე შემცველობით. მსუბუქი ფრაქციების გამოსავლის მიხედვით ძველი ნავთობები მსუბუქი ფრაქციების საშუალო შემცველობის მქონე ნავთობები [2]. ქიმიური ბუნების მიხედვით ნორიოს ნავთობები ძირითადად ნაფტენო-არომატული ტიპის ნავთობებს მიეკუთვნება. ამ მხრივ გამოირჩევა 31-ე ჭაბურღილის ნავთობი, რომელშიც არომატული ნახშირწყალბადები განსაკუთრებით დიდი რაოდენობითაა წარმოდგენილი, რის გამოც ამ ნავთობის საფუძველზე განხორციელდა ლითონთა დეფექტოსკოპიისათვის საჭირო ლუმინოფორის “ნორიოლის” წარმოება [4]. ნორიოს ახალი ჭაბურღილების (№№ 200 და 201) ნავთობების შესწავლამ აჩვენა, რომ ძველი ჭაბურღილების ნავთობებისგან განსხვავებით, ისინი დაბალი სიმკვრივით და დაბალმდლარე ფრაქციების მაღალი გამოსავლით მსუბუქ ნავთობებს მიეკუთვნებიან. ძალიან დაბალია აგრეთვე ამ ნავთობებში ფისების, ასფალტენების, პარაფინების და გოგირდის შემცველობა და ძველი ნავთობების მსგავსად დაბალპარაფინულ და დაბალგოგირდიან ნავთობებს წარმოადგენენ.

საკვლევ ობიექტებში მიკროელემენტების განაწილების კვლევამ აჩვენა, რომ ნორიოს ნავთობების ახალი ჭაბურღილების ნავთობში დაფიქსირებულია საქართველოს ნავთობებისათვის ცნობილი ყველა ელემენტი (ცხრილი 3) და თანაფარდობაც $V/Ni < 1$, რაც საერთოდ საქართველოს მესამეული ნავთობებისათვისაა დამახასიათებელი.

ცხრილი 2. ნორიოს საბადოს ჭაბურღილების გეოქიმიური მასსიათებლები

№	პერფორაციის სიღრმე, მ	შიმკრივე, კგ/მ ³	სიბლანტე	შემცველობა, %				ტემპერატურა, °C	
				ნაცრია ნობა	ფისები	აასფალტენები	გოგირდი	გაფინვის	აფეთქების
5	515-519	904,6	3,35	0,020	16,0	4,2	0,06	-18	-8
7	333-382	849,3	1,35	0,018	2,5	2,0	0,15	-18	-8
10	344-362	838,8	2,42	0,019	8,96	3,06	0,18	-25	-10
13	360-366	903,5	2,89	0,03	8,4	3,8	0,12	-20	+17
15	598-601	829,1	1,15	0,018	14,0	2,8	0,14	-38	-9
19	432-434	880,1	1,93	0,05	7,8	3,45	0,011	-28	-9
22	786	885,1	2,01	0,055	8,15	3,08	0,015	-30	+13
23	828-837	875,4	1,87	0,052	8,62	3,095	0,016	-32	-9
30	463-468	0,8306	1,21	0,048	6,88	2,76	0,0139	-20	+13
37	1150-1164	928,4	3,68	0,020	17,0	3,2	0,15	-18	-6
36	1400	924,1	3,28	0,020	18,0	3,05	0,15	-20	-5
31	1055-1184	892,4	2,98	0,019	15,9	2,4	0,2	-20	-9
57	1074	925,1	3,06	0,029	18,5	2,64	0,2	-18	-8
61	1114-1135	896,2	2,78	0,058	15,4	1,8	0,2	-22	-9
200	1200	823,5	3,24	0,061	2,2	0,33	0,18	-23	-15
201	840	801,9	3,00	0,008	0,95	0,328	0,15	-27	-18

ცხრილი 3. ნორიოს ნავთობებში მიკროელემენტების რაოდენობრივი შემცველობა

ჭაბურღილის №	მიკროელემენტების რაოდენობრივი შემცველობა, %						
	V	Fe	Ni	Cr	Co	Mo	Cu
27	0,15	10,7	0,6	0,02	0,02	კვ.	0,26
31	0,20	7,5	10	0,10	0,03	0,005	0,14
36	0,26	11,7	0,9	0,25	0,05	0,002	0,25
57	0,40	9,0	1,0	0,02	0,04	0,007	0,24
61	0,18	8,6	2,0	0,027	0,035	0,006	0,16
200+ 201	0,26	7,8	0,8	0,03	0,035	0,006	0,16

ჭაბურღილის №	მიკროელემენტების რაოდენობრივი შემცველობა, %						V/Ni
	Pb	Sn	Zn	Sr	Ba	Ti	
27	0,02	0,012	0,6	0,2	0,45	0,17	0,26
31	0,02	0,008	0,4	1,0	0,40	0,25	0,40
36	-	0,02	0,55	0,25	0,45	0,25	0,29
57	0,02	0,011	0,3	1,4	1,0	0,22	0,66
61	0,026	0,017	0,30	0,40	0,30	0,23	0,09
200+ 201	0,02	0,012	0,45	1,1	0,88	0,18	0,25

ამრიგად, ნორიოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობების კვლევით ნაჩვენებია, რომ ნორიოს ახალი ჭაბურღილების ნავთობები გეოქიმიური მახასიათებლებით და გოგირდის და პარაფინების მცირე შემცველობით ემსგავსებიან ძველ ნავთობებს, მაგრამ მკვეთრად განსხვავდებიან მათგან მსუბუქი ფრაქციების მაღალი გამოსავლით და ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების დაბალი შემცველობით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.gogc.ge/ge/oil-production>
2. Меликадзе Л.Д., Камладзе Т., Бекаури Н.Г. Труды института химии им. П.Г. Меликишвили, т. X, изд-ство АН ГССР, Тбилиси, 1951, с. 25–39.
3. Гвенцадзе Э.П., Бусел П.П. Известия АН ГССР, сер. Химическая, Тбилиси, 1978, т.4, № 1, с. 66–75.
4. 4. Авт.свид. Меликадзе Л.Д., Занес Б.К., Манджгаладзе И.Г. Проявитель дефектов в люминесцентной и цветной дефектоскопии, № 212599. Открытия, изобретения, товарные знаки. 1968, №9, с.99

INVESTIGATION OF CRUDE OILS FROM NEW WELLS OF NORIO

N.Khetsuriani, E.Usharauli, K.Goderzishvili, E.Topuria, M.Chkhaidze

SUMMARY

The geochemical characteristics of new wells of Norio crude oil had been studied. Comparing these characteristics with characteristics of Norio crude oils from the other previously studied wells had shown that new oils are quite different from the old ones by high yield of low-boiling fractions and low content of tar-asphaltenic compounds. Their other characteristics are the same. So they belong to naphthene-aromatic type oils with low paraffin and low sulfur content.

ИЗУЧЕНИЕ НЕФТЕЙ ИЗ НОВЫХ СКВАЖИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОРИО

Н.Хецуриани, Э.Ушараули, К.Годердзишвили, Э.Топурия, М.Чхаидзе

РЕЗЮМЕ

Изучены геохимические характеристики новых скважин норийской нефти. Их сравнением с характеристиками изученных ранее нефтей из других скважин месторождения Норлио показано, что новые нефти резко отличаются от старых нефтей высоким выходом низкокипящих фракций и низким содержанием смолисто-асфальтеновых соединений. Остальные характеристики этих нефтей похожи. Таким образом, эти нефти являются низкопарафинистыми, малосернистыми нефтями нафтено-ароматического типа.

საცხენისის ნავთობის კვლევა

ესმა უშარაული, ელზა თოფურია, ქეთევან გოდერძიშვილი, ირინე მჭედლიშვილი, ნათელა ხეცურიანი

საცხენისის ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების შესწავლით ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული ნავთობი გამოირჩევა მსუბუქი ფრაქციების მაღალი შემცველობით და მცირე რაოდენობით შეიცავს პარაფინებს, გოგირდს და ფისოვან-ასფალტენურ ნაერთებს. კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ საცხენისის ნავთობი ნაფტენო-არომატული ტიპის ნავთობებს მიეკუთვნება, ხოლო 250°C–350°C ფრაქციიდან გამოყოფილი ნაფტენური კონცენტრატების ქრომატო-მასსპექტრომეტრული კვლევებით ნაჩვენებია, რომ ამ კონცენტრატებში შემავალ ნახშირწყალბადებს ადამანტანის მსგავსი კომპაქტური სტრუქტურა აქვთ და ისინი კარგასულ ნახშირწყალბადებს წარმოადგენენ.

საქართველოში ნავთობის რეგულარული ძიებისა და მოპოვების დასაწყისი XX საუკუნის 30-იან წლებთანაა დაკავშირებული. სხვადასხვა საბადოს ნავთობების შესწავლამ აჩვენა, რომ საქართველოში მოიპოვება ქიმიური ბუნებით განსხვავებული თითქმის ყველა ცნობილი ტიპის ნავთობი (პარაფინული, ნაფტენური, არომატული, ნაფტენო-არომატული და ა. შ.), თუმცა ამ ნავთობებიდან დაბალმდულარე ფრაქციების განსაკუთრებით მაღალი გამოსავლიანობით გამოირჩევა საცხენისის ნავთობი. საცხენისის საბადო პირველად წინა საუკუნის 50-იანი წლების ბოლოს გაიხურა და პროდუქტიული ფენა მაიკოპის ნაღებებში გაიჭრა. აღნიშნული საბადო ნორიოდან რამდენიმე კილომეტრის დაშორებით, კახეთის ქედის წინამთასთან, თბილისიდან 35 კმ-ის მანძილზე მდებარეობს (სურათი 1). აღნიშნული საბადოდან მიღებული ნავთობი გარეგნულად ღია ყავისფერ, დაბალი სიბლანტის მქონე სითხეს წარმოედგენს. შესაბამისი კვლევებით დადგინდა, რომ საცხენისის ნავთობი ხასიათდება დაბალი სიმკვრივით, გაყინვის დაბალი ტემპერატურით, მსუბუქი ფრაქციების მაღალი გამოსავლით და საქართველოს სხვა ნავთობების მსგავსად, გოგირდის და ფისოვან-ასფალტენური ნაერთების დაბალი შემცველობით [1].



სურათი 1. საცხენისის ნავთობის ადგილმდებარეობა

შესწავლილი იყო, აგრეთვე, საცხენისის №4 ჭაბურღილის ნავთობის 500°C-მდე მდულარე ფრაქციების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები, ინფრაწითელი და ულტრაიისფერი სპექტრალური კვლევებით განისაზღვრა, აგრეთვე, აღნიშნულ ფრაქციებში არომატული, ნაფტენური და პარაფინული ბუნების ნახშირწყალბადების განაწილება და ინდივიდუალური არომატული ნახშირწყალბადების შემცველობა. აღსანიშნავია, რომ ამ კვლევის მონაცემები არ გამოქვეყნებულა. ცხრილში 1 წარმოდგენილია საცხენისის ნავთობის ნარევის და № 4 ჭაბურღილის ნავთობის (1) ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები.

ცხრილი 1. საცხენისის ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

მაჩვენებლები	ჭაბურღილი №4	ნარევი
სიმკვრივე, გ/სმ ³	0,8335	0,8380
სიბლანტე, 20°C	1,92 (ენგლერით)	7,3 (სსტ)
გაყინვის ტენპერატურა, °C	-65	-80
კოქსვალობა, %	0,60	0,60
მჟაერი რიცხვი, KOH მგ/გ	–	0,46
შემცველობა, %	–	–
ოგირდი	კვალი	0,20
სფალტენები	0,31	0,15
ისები	2,37	6,88
არაფინი	2,72	0,50
ფრაქციების გამოსავალი, %		
200°C-მდე	58,3	51,4
350°C-მდე	83,0	81,4

ცხრილი 1-ის მონაცემებიდან ირკვევა, რომ საცხენისის ნავთობების ნარევის და №4 ჭაბურღილის ნავთობის მახასიათებლები ემთხვევიან ერთმანეთს, პარაფინების და გოგირდის შემცველობა საცხენისის ნავთობში ძალიან დაბალია, ქიმიური ბუნებით საცხენისის ნავთობი ნაფტენო-არომატული ტიპის ნავთობებს განეკუთვნება.

ცხრილი 2. საცხენისის ნავთობის 500°C-მდე მდულარე ფრაქციების მახასიათებლები

ფრაქცია, °C	გამოსავალი ნავთობის მიმართ, %	სიმკვრივე, გ/სმ ³	გარდატეხის მაჩვენებელი	ნანშირწყალბადების შემცველობა, %		
				რომატული	ნაფტენური	პარაფინული
50 - 95	4,43	0,7413	1,4142	19,1	30,1	50,8
95 - 122	17,50	0,7660	1,4312	28,4	28,2	43,4
122 - 150	16,19	0,7863	1,4428	34,1	25,8	40,1
150 - 200	20,50	0,8153	1,4585	35,4	26,9	38,3
200 - 250	10,74	0,8713	1,4902	37,2	25,7	37,1
250 - 300	8,37	0,8958	1,5062	38,2	26,5	35,3
300 - 350	7,12	0,9158	1,5169	39,3	26,9	33,8
350 - 400	4,10	0,9506	1,5398	39,8	25,7	34,5
400 - 450	4,26	0,9626	1,5452	41,3	23,5	35,2
450 - 500	3,11	0,9622	1,5400	39,3	29,1	31,6
ნარჩენი	3,68					

(ცხრილი 2-ის გაგრძელება)

ფრაქცია, °C	არომატული ნანშირწყალბადების შემცველობა, %			
	ენზოლები	ნაფტალინები	ენანტრენები	ოთხბირთვიანები
50 - 95	–	–	–	–
95 - 122	–	–	–	–
122 - 150	–	–	–	–
150 - 200	38,1	11,5	3,7	–
200 - 250	29,7	28,2	4,3	–
250 - 300	23,1	35,2	5,1	–
300 - 350	23,3	24,6	10,2	0,6
350 - 400	–	20,4	24,3	12,1
400 - 450	–	8,4	9,4	8,7
450 - 500	–	9,5	16,3	14,9

ცხრილში 2 წარმოდგენილია საცხენისის №4 ჭაბურღილის ნავთობიდან მიღებული ფრაქციების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები. ნაჩვენებია პარაფინული, ნაფტენური და არომატული ნახშირწყალბადების კონცენტრაციის დამოკიდებულება ფრაქციების დუღილის ტემპერატურაზე.

სპექტრალური კვლევების პარალელურად ქიმიური და კატალიზური გარდაქმნების მეთოდების გამოყენებით საცხენისის №4 ჭაბურღილის ნავთობის დაბალმდულარე ფრაქციებში (<250⁰C) შესწავლილი იყო პარაფინული, ნაფტენური და არომატული ნახშირწყალბადების განაწილება. მიღებული შედეგები ემთხვევა ინფრაწითელი სპექტრალური კვლევების მონაცემებს.

ჩატარდა აგრეთვე კვლევები აღნიშნულ ფრაქციებში შემავალი ნორმალური და იზოალკანების 8 და 5-წევრიანი ციკლანების და მონო და ბიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების შემადგენლობის განსაზღვრის მიზნით [2,3]. შესაბამისი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით საკვლევი ფრაქციებიდან გამოყოფილი და შესწავლილი იქნა პარაფინული, ნაფტენური და არომატული ნახშირწყალბადები. პარაფინული ნახშირწყალბადების კვლევით დადგენილია ფრაქციებში ნორმალური და იზოალკანების რაოდენობრივი თანაფარდობა და იდენტიფიცირებულია C₉, C₁₀, C₁₁ და C₁₂ ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადები. ნაფტენებში ფრაქციების მიხედვით განისაზღვრა ხუთ- და ექვსწევრიანი ციკლანების განაწილება. კომბინაციური გაფანტვის სპექტრალური მეთოდის დახმარებით არომატულ ნახშირწყალბადებში იდენტიფიცირებულია ბენზოლის მონო-, დი-, ტრი- და ტეტრაალკილწარმოებულები, ნაფტალინი და ნაფტალინის ზოგიერთი მონო და დიალკილწარმოებული [2].

საცხენისის ნავთობის ნაჯერი 250-350⁰C ფრაქციებიდან, სამჯერადი თერმოდეფოქსისა და თიოშარდოვანასთან კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების გამოყენებით, ჩვენს მიერ გამოყოფილ იქნა პოლიციკლოალკანების C₁₂-C₁₆ შემადგენლობის მქონე ნაფტენური კონცენტრატები. მათი ინდივიდუალური ნახშირწყალბადოვანი შედგენლობა შესწავლილი იყო მას- და ქრომატომას-სპექტრომეტრული მეთოდებით.

საცხენისის ნავთობის ნაფტენური კონცენტრატების ჯგუფური შედგენილობა შესასწავლილია მასსპექტრომეტრული მეთოდით ЛКБ-2091 ტიპის ხელსაწყოზე შემდეგ პირობებში: მაიონიზირებელი ელექტრონების ენერჯია 70 ე.ვ., ემისიური დენი 25 მ.კ., იონური წყაროს ტემპერატურა 200⁰C. კონცენტრატების მასსპექტრალურმა ანალიზმა გვაჩვენა, რომ ისინი შეიცავენ (მას.%) 18 ბი-, 42 ტრი-, 31 ტეტრა-, 8 პენტა-, 1 ჰექსაციკლოალკანებს.

კონცენტრატების ინდივიდუალური შემადგენლობა შესწავლილი იყო ქრომატომასსპექტრალური მეთოდით იმავე აპარატზე მალაღეფექტური (80000 თ.თ.) კაპილარული სვეტის (40X0,25 მმ) გამოყენებით, თხევადი ფაზა Apiezon-L, პროგრამირებული ტემპერატურა 3⁰/წთ სიჩქარით 130-დან 285⁰C-მდე.

ქრომატომასსპექტრალური მონაცემების ანალიზმა მოდელური და ნავთობის ნახშირწყალბადების მასსპექტრების საფუძველზე შესაძლებელი გახდა ამ კონცენტრატებში 15 პოლიციკლური ნაფტენის იდენტიფიცირება: 3 ალკილადამანტანი; 4 ტეტრაციკლური ადამანტანიოიდური ნახშირწყალბადი (C₁₂-C₁₄); 4 პენტაციკლური ნახშირწყალბადი – დიადამანტანი და მისი ოთხივე წარმოებული (C₁₅H₂₂); აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიული კვლევისას იდენტიფიკაციის პროცესში ფართოდ იყო გამოყენებული მოდელური ნაერთები. აღნიშნული ნახშირწყალბადებიდან მეთილტეტრაციკლო [6.3.1.1^{6,10}2.6]ტრიდეკანი, 1- და 3-მეთილადამანტანები პირველად იყო იდენტიფიცირებული ნავთობებში.

ცხრილში 3 მოტანილია ქრომატომასსპექტრალური კვლევის შედეგები, კერძოდ, მოლეკულური იონების ფრაგმენტაციის ხასიათი და მიმართულება, მასური რიცხვი და მოლეკულური იონების ინტენსივობა. დადგენილია ცხრილებში მოყვანილი ნახშირწყალბადების შემადგენლობა (ბრუტოფორმულა) და მათი აგებულების ტიპი. ეს ნახშირწყალბადები მიეკუთვნებიან ტრი-, ტეტრა-, პენტაციკლურ ნაფტენებს C₁₁-C₁₆ შემადგენლობით, მათ მოლეკულებს გააჩნიათ ბირთვების ხიდური ბმა და ადამანტანის მსგავსი კომპაქტური აგებულება. ეს ნაერთები წარმოადგენს ე.წ. კარკასულ ნახშირწყალბადებს.

ცხრილი 3. საცხენისის ნავთობის 250-350⁰C ნაჯერი ფრაქციიდან გამოყოფილი ნაფტენური კონცენტრატის ქრომატომასსპექტრალური ანალიზის მონაცემები

ნახშირწყალბადი, ფორმულა	ბრუტო	მასსიათებელი პიკები მას-სპექტრებში m/z (ფარდობითი ინტენსივობა, %)	ქრ.შეკვების ფარდობითი დრო	შემცველობა ფრაქციაში, მას.%
2-მეთილდამანტანი, C ₁₁ H ₁₈		150(M ⁺ ,65), 135(100), 107(25), 93(24), 81(15), 79(35), 67(29)	100	0,014
1,2-დიმეთილდამანტანი, C ₁₂ H ₂₀		164(M ⁺ ,14), 149(100), 107(15), 93(24), 79(14)	114	0,01
1,3,5-ტრიმეთილ-ადამანტანი, C ₁₃ H ₂₂		178(M ⁺ ,8), 163(100), 149(15), 121(12), 107(35)	142	0,09
ტეტრაციკლო- [6.3.1.0 ^{2,6} 0 ^{5,10}]ლოდეკანი, C ₁₂ H ₁₈		162(M ⁺ ,100), 134(8), 133(17), 121(11), 120(29), 119(39), 105 (11), 94(9), 93(20), 92(25), 91(25), 81(20), 79(45), 78(11), 77(17), 67(14), 66(9), 65(9)	159	0,05
ტრიციკლო- [5.3.1.1 ^{4,11}]ლოდეკანი, C ₁₂ H ₂₀		164(M ⁺ ,60), 135(100), 121(35), 107(15), 93(20), 79(25)	168	0,0005
ტეტრაციკლო- [6.3.1.1 ^{6,10} 0 ^{2,6}]ტრიდეკანი, C ₁₃ H ₂₂		176(M ⁺ ,100), 148(52), 135(13), 133(27), 120(16), 119(27), 93(23), 92(32), 91(30), 81(16), 80(28), 79(23), 67(15)	192	0,06
მეთილტეტრაციკლო- [6.3.1.1 ^{6,10} 0 ^{2,6}]ტრიდეკანი, C ₁₄ H ₂₂		190(M ⁺ ,80), 175(100), 162(21), 161(35), 149(17), 148(22), 147(28), 135(43), 133(21), 121(10), 119(35), 107(23), 106(21), 105(28), 81(36), 80(19), 79(57), 77(21)	234	0,016
ტეტრაციკლო- [7.3.1.0 ^{2,7} 1 ^{2,11}]ტეტრადეკანი, C ₁₄ H ₂₂		190(M ⁺ ,100), 189(7), 175(11), 162(12), 161(9), 148(45), 147(19), 134(42), 133(23), 132(40), 117(11), 105(20), 95(20), 94(27),93(22), 92(15), 91(49), 81(22), 80(20), 79(44), 77(20)	255	0,03
დიამანტანი, პენტაციკლო- [7.3.1.1 ^{4,12} 0 ^{2,7} 0 ^{6,11}]ტეტრადეკანი, C ₁₄ H ₂₀		188(M ⁺ ,100), 173(5), 159(12), 145(10), 131(17), 117(10), 105(15), 91(50), 79(45), 67(25)	266	0,03
4-მეთილდიამანტანი, C ₁₅ H ₂₂		202(M ⁺ ,29), 187(100), 159(5), 145(4), 131(8), 117(8), 105(15), 91(30), 79(35), 67(28)	272	0,01
1-მეთილდიამანტანი, C ₁₅ H ₂₂		202(M ⁺ ,17), 187(100), 173(4), 145(5)	293	0,015
3-მეთილდიამანტანი, C ₁₅ H ₂₂		202(M ⁺ ,100), 187(93), 173(17), 159(5), 145(8), 131(10), 90(30), 80(20)	306	0,03

ამრიგად, შესწავლილია საცხენისის ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები, ფრაქციებში პარაფინული, ნაფტენური და არომატული ნახშირწყალბადების განაწილება, 250⁰C–350⁰C ფრაქციიდან გამოყოფილია ნაფტენური კონცენტრატები, ჩატარებულია მათი მასსპექტრომეტრული და ქრომატომასსპექტრომეტრული კვლევა. კვლევის შედეგების საფუძველზე დადგენილია, რომ საკვლევი ნავთობი ნაფტენო-არომატული ტიპის ნავთობია და მიღებულ ნაფტენურ კონცენტრატებში შემავალ ნახშირწყალბადებს ადამანტანის მსგავსი კომპაქტური სტრუქტურა აქვთ და ისინი კარგასულ ნახშირწყალბადებს განეკუთვნებიან.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Гвенцадзе Э. П., Бусел П. П. К исследованию нефтей месторождений Грузии. Известия АН ГССР, сер. хим., 1978, т. 4, №1, с. 66–75.
2. Арешидзе Х. И., Исследования в области химии нефти. «Мецниереба», 1980, с. 125–130.
3. Арешидзе Х. И., Исследования в области химии нефти. «Мецниереба», 1980, с. 41–51, 97–102, 174–181.
4. Топурия Э. Н., Леквелишвили Э. Г., Хецуриани Н. Т., Эдилашвили И. Л., Исследование углеводородного состава средних и высококипящих фракций грузинских нефтей методами масс и хроматомассспектрометрии. Журнал «Масс-спектрометрия», 2007, т. 4, № 3, с. 197–213.
5. ვახანი ა., პაპავა დ., მაცოცხლებელი შადრევანი, თბილისი, “სამშობლო”, 1996, 150 გვ.
6. <http://www.gogc.ge/ge/oil-production>

INVESTIGATION OF OIL FROM SATSKHENISI OIL DEPOSIT

E.A.Usharauli, E.N.Topuria, Q.G.Goderdzishvili, I.J.Mchedlishvili, N.T. Khetsuriani

SUMMARY

The study of physical and chemical characteristics of the oil from Satskhenisi deposit has shown that this oil is characterized by high content of light fractions and contains a very small amount of paraffins, sulfur and tar-asphaltenic compounds. As a result of the carried out investigation it is established that the tested oil belongs to a naphthene-aromatic type, and by chromato-mass-spectrometric investigation of naphthenic concentrates isolated from the 250°C-350°C fraction it is shown that hydrocarbons from these concentrates have similar to adamantane compact structure and belong to the skeleton hydrocarbons.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САЦХЕНИСИ

Э.А.Ушараули, Э.Н.Топурия, К.Г.Годердзишвили, И.Дж.Мчедлишвили, Н.Т.Хецуриани

РЕЗЮМЕ

Исследованием физико-химических характеристик Сацхенисской нефти показано, что указанная нефть отличается высоким содержанием легких фракций и в очень небольшом количестве содержит парафины, серу и смолисто-асфальтеновые соединения. В результате исследования установлено, что Сацхенисская нефть принадлежит к нафтено-ароматическому типу, а хромато-масс-спектрометрическим исследованием нафтеновых концентратов, выделенных из фракции 250°C–350°C, показано, что входящие в эти концентраты углеводороды имеют схожую с адмантаном компактную структуру и представляют собой каркасные углеводороды.

**საწვავი ბრიკეტების მიღება
ბიო და შერეული მშობელი ნედლეულისგან**

ე.თოფურია, ნ.ხეცურიანი, ზ.გონგლიაშვილი, ე.უშარაული, ქ.კოდერიძე, ი.იკვლიძე, ზ.მოლოდინაშვილი, მ.ჩხაიძე, ვ.ციციშვილი

ფიჭვის და ნაძვის ნახერხიდან, ხე-ბურბუშელას ფილის ნაფქვიდან და სიმინდის ფესვებიდან დამზადებულია ბიო და შერეული (ნახშირი, ნაკელი, გუდრონი, მძიმე ნავთობი) საწვავი ბრიკეტები. განსაზღვრულია მათი ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნიკური მახასიათებლები.

ენერჯის ალტერნატიული წყაროების მოძიება ეკონომიურად განვითარებული ქვეყნების ერთ-ერთ მთავარ პრობლემას წარმოადგენს. დღეისათვის ცხადია, რომ ნარჩენების გამოყენებით შეიძლება ამ პრობლემის გადაჭრა.

ბოლო 30 წლის განმავლობაში ევროპამ უდიდესი ნახტომი გააკეთა სხვადასხვა ეკოლოგიურად სუფთა ტექნოლოგიების დასანერგად და დამატებითი ენერჯის მისაღებად. ამ პერიოდში მასიურად დაიწყო საყოფაცხოვრებო და სამრეწველო ნარჩენების გადამუშავება, განსაკუთრებით ბიოსაწვავისგან თბური და ელექტროენერჯის მისაღებად. ბიოსაწვავი არის სხვადასხვა სახის ორგანული მასალა, რომელიც წვის დროს გამოყოფს დიდი რაოდენობით სითბოს და იგი შეიძლება გამოყენებული იქნეს წარმოებებში თბური ენერჯის ალტერნატიულ წყაროდ.

ბიოსაწვავი მუდმივად განახლებადი ნედლეულის კატეგორიას განეკუთვნება და სწორედ ეს თვისება გახდა მიზეზი ახალი დარგის – ბიოენერჯეტიკის შექმნისა. ბიოენერჯეტიკა მოიცავს ბიომასის სხვადასხვა სახეობიდან ენერჯის მიღების სამრეწველო ხერხების ერთობლიობას. ამ დარგის მთავარი შემადგენელია ბიოსაწვავის გადამუშავება და საწვავი ბრიკეტების, გრანულების (პელეტების) მიღება.

ქვეყანაში ეკოლოგიური მდგომარეობის შენარჩუნების ერთ-ერთი მექანიზმი განახლებადი ენერჯის წყაროების გამოყენებაა. ეს ტენდენციები აისახა აშშ, ევროკავშირის და სხვა მოწინავე ქვეყნების ენერჯეტიკის განვითარების პროგრამებში. განახლებადი ენერჯის წილის 20%-მდე ზრდას ნაკარაუდები 2020 წლისთვის.

ბიოენერჯეტიკა განახლებადი ენერჯის ერთ-ერთი ყველაზე ხელმისაწვდომი და პერსპექტიული მიმართულებაა. პროგნოზული მონაცემებით საქართველოს ბიოენერჯეტიკის წილი საერთო ენერჯეტიკულ ბალანსში 8,5-9% იქნება. ბიომასა შეიძლება გარდაიქმნას თხევად და აირად საწვავად ან დაიწვას გარდაქმნის გარეშე. ბიორეაქტორიდან მიღებულ ბიოგაზზე მუშაობენ კოგენერაციული დანადგარები, რომლებიც თანამედროვე თბოელექტროსადგურებს წარმოადგენენ, სადაც პირველადი წყაროდან მიღებული ენერჯია უდანაკარგოდ გარდაიქმნება ორი სახის ელექტრულ და თბურ ენერჯიებად და ხდება მათი მაქსიმალური მოხმარება.

ბიოსაწვავია ხე-ტყის საწვავი მასალა (ნახერხი, ბურბუშელა, ნაფოტი, ქერქი, გამომშრალი ფოთლები, წიწვი, ფესვისმიერი სოკოთი დაავადებული, გამხმარი დაზიანებული ხეები, სელის ნარჩენები, სოფლის მეურნეობის ნარჩენები (ქერქები, ნაკუჭები, ჩალა), საყოფაცხოვრებო, საფეიქრო, კვების მრეწველობის და სხვა ნარჩენები. უმთავრესი მნიშვნელობა ენიჭება ხე-ტყის მეორად პროდუქციას, როგორც ყველაზე ხარისხიან ნედლეულს, რომელიც მოწოდებულია სუფთა საწვავზე მზარდი მოთხოვნების დასაკმაყოფილებლად. ბიოსაწვავი განახლებადი ენერჯის წყაროს წარმოადგენს და მისგან მიღებული საწვავი ბრიკეტები დაელო საფუძვლად ბიოენერჯეტიკის განვითარებას. პელეტების პირველი მწარმოებელი იყო აშშ, სადაც გასული საუკუნის 50-იან წლებში ხე-ტყის წარმოების უდანაკარგოდ მუშაობის პროგრამის პირობებში შეიქმნა ეს პროდუქტი, რომელიც 80-იანი წლებიდან ფართოდ გავრცელდა ევროპასა და იაპონიაში. ხის ნარჩენებიდან მიღებული გრანულების წარმოება წარმოადგენს ალტერნატიული ენერჯოტექნოლოგიების ყველაზე პოპულარულ მიმართულებას. პელეტების დამზადებისას მაღალი წნევისა და ტემპერატურის პირობებში ადგილი აქვს ხის მასალის უჯრედებში შემავალი ლიგნინის გამოყოფას, რის ხარჯზეც ხდება საბრიკეტე მასალის შეცხობა და ბრიკეტის ფორმირება. მიიღება მაღალი სიმკვრივის მქონე საწვავი, რომელიც

თბოუნარიანობით აღემატება ჩვეულებრივ შემას. იგი პრაქტიკულად არ შეიცავს გოგირდს, ნახშირბადის ოქსიდს და საერთოდ მანე აირების SO_x, NO_x, CO_x გამონაბოლქვი მინიმალურია. ნაცარი არ აღემატება 1%-ს და იგი წარმოადგენს საუკეთესო სასუქს. ბრიკეტების თბოუნარიანობა იცვლება 4,3-4,5 კკალ/კგ, რაც 1,5-ჯერ მეტია შემის თბოუნარიანობაზე და უახლოვდება ნახშირისას.

ზემოაღნიშნული თვისებების გამო საწვავ ბრიკეტებს აქვთ მაღალი კონკურენტუნარიანობა სხვა საწვავთან შედარებით, რის გამოც მასზე მოთხოვნილება სწრაფი ტემპით იზრდება. ყველაზე დიდი მომხმარებელი ევროპა, აშშ და იაპონიაა. ევროპის ქვეყნებში შემოღებულია სპეციალური სტანდარტები დაპრესილ ბიოსაწვავზე, რომელიც ხარისხით შეესაბამება DIN 51731 სტანდარტის მოთხოვნებს. განვითარებულ ქვეყნებში დიდი ყურადღება ექცევა “კიოტის” პროტოკოლის მოთხოვნების შესრულებას. ეს დოკუმენტი მიღებულია 1997 წელს იაპონიის ქალაქ კიოტოში კლიმატის ცვლილების შესახებ გაეროს კონვენციის დამატებად. იგი წარმოადგენს პირველ გლობალურ შეთანხმებას ქვეყნებს შორის გარემოს დაცვისთვის საბაზრო მექანიზმების გამოყენებით ეკოლოგიური პრობლემის გადასაჭრელად.

დღეისათვის ევროპა მოიხმარს 12 მლნ ტონაზე მეტ ბიოსაწვავს, 2020 წლისათვის ეს რიცხვი გაიზრდება 21 მლნ ტონამდე. 2011 წლამდე ხის გრანულების მოხმარება ევროპის ქვეყნებში ყოველწლიურად იზრდებოდა 30%-ით.

მსოფლიოს ეკონომიკურად განვითარებულ ქვეყნებს შორის საქართველო ენერგეტიკულ ბალანსში ალტერნატიული საწვავის მოხმარების კუთხით საკმაოდ ღარიბულად გამოიყურება. განახლებადი ენერჯის წყაროებიდან (ქარის, მზის და თერმული წყლები) ჩვენს ქვეყანაში გამოყენებულია მხოლოდ თერმული წყლების რესურსი, რომლის ჯამური წლიური მარაგი შეადგენს 220-250 მლნ მ³/წელიწადში. 1990 წლის მონაცემებით გამოყენებულია ამ მარაგის 48%, რომელიც საერთო თბური ენერჯის 35%-ს შეადგენს. მზის და ქარის ენერჯია პრაქტიკულად აუთვისებელია თუ არ ჩავთვლით რამოდენიმე დამონტაჟებულ საცდელ დანადგარს. თუმცა ჰელიოტექნიკური პოტენციალი საქართველოს ბუნებრივი რესურსების კომისიის მონაცემებით 31 მლრდ ტ პირობითი საწვავის ექვივალენტურია წელიწადში. განახლებადი ენერჯის მსოფლიო პოტენციალის ათვისების მაჩვენებლები პროცენტებში ასეთია: აშშ-23,2%; გერმანიის-11,1%; ჩინეთი-9,1%, ესპანეთი-6,5%, ინდოეთი-4,7%; იტალია-4%; ბრაზილია-3,8%, იაპონია-3,8%, დანარჩენი მსოფლიო-33%.

თბური ენერჯის დეფიციტი დღესაც აქტუალურია საქართველოში, განახლებადი ენერჯის გამოყენება მომავლის პერსპექტივაა, ამიტომ დღეისათვის რაციონალურია ბრიკეტული საწვავის წარმოება. ეკოლოგიურად უვნებელ ბრიკეტებად მიჩნეულია ხე-ტყის ნარჩენების – ნახერხი, ბურბუშელა, ნაფოტი, ხის ნაფქვი, ხის ქერქი, დაზიანებული და გამხმარი ხეები – საფუძველზე დამზადებული ბრიკეტებია, რომლებიც მაღალი თბოუნარიანობით გამოირჩევიან. საქართველოს ყოველწლიურად 500 ათასი ტონა ბიონარჩენი უგროვდება, რომლის გამოყენება შესაძლებელია ბიობრიკეტების დასამზადებლად.

ჩვენს მიერ განისაზღვრა ხე-ტყის და სიმინდის მარაგები და მათი მახასიათებლები.

ცხრილი 1. საქართველოს ბიო მარაგები

ცხრილი 2. ხის ნარჩენები (მერქანი)

დასახელება	მარაგი	ხის ჯიში	აბსოლუტური თბოუნარიანობა, კკალ/კგ	მოცულობითი თბოუნარიანობა, კკალ/კგ	სიმკვრივე, კგ/დმ ³
მერქანი	451.7 მ ³	მუხა	4753	3240	0,690—1,03
ბიონარჩენი	500 ათასი ტონა	წითელი	-,-	3000	0,620—0,820
		ფიჭვი	-,-	2080	0,310—0,760
სიმინდის ფესვები და ღერო	62.529 ათასი ტონა	ნამვი	-,-	1800	0,370—0,750
		ჭადარი	-,-	1600	0,390—0,590

ლაბორატორიულ პირობებში დამზადდა სამი სახის ბიობრიკეტი: IV – ნახერხი (ფიჭვი+ნაძვი), V – სიმინდის ფესვების და ხე-ბურბუმელას ფილის ნაფქვები. მასალა მომზადდა და დაიპრესა გარკვეული წნევისა და ტემპერატურის პირობებში შემკვრელის გარეშე, შემუშავებული ტექნოლოგიით. მიღებულ ბრიკეტებში განისაზღვრა ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნიკური მახასიათებლები, რომელიც მოცემულია ცხრილში 3.

ცხრილი 3. ბიომასალის და შერეული ბრიკეტების მახასიათებლები

ბრიკეტები	დაპრესვის პირობები		მასა, გ	სიმკვრივე, გ/სმ ³	ტენიანობა, %	ნაცრიაანობა, %	თბოტევადობა, კკალ/კგ	მდგრადობა შეკუმშვაზე, ატმ.	მავნე აირები		
	P ატმ.	t°C							SO _x	NO _x	CO _x
ბიომბრიკეტები											
IV–ნახერხი (ფიჭვი + ნაძვი) 100%	250	250	3,34	1,19	8,1	1,17	4760	110	0,0021	3,41	0,85
V–ხე-ბურბუმელას ნაფქვი - 100%	250	250	4,61	1,22	6,5	1,61	4880	95	0,0043	3,44	0,86
სიმინდის ფესვების ნაფქვი 100%	250	250	5,17	1,67	3,0	8,14	6680	55	0,00021	3,46	0,88
	250	150	5,93	1,55	3,2	8,89	6200	60	0,00021	3,46	0,88
	250	200	6,54	1,61	3,1	8,43	6440	60	0,00021	3,46	0,88
შერეული ბრიკეტები											
VI – ნახერხი, ნახშირი, ნაკელი, გუდრონი, წყალი	250	250	4,24	1,23	7,5	8,50	4459	50	0,007	4,10	1,03
	250	250	4,40	1,29	7,2	7,05	4514	40	0,007	4,10	1,03
VII –ნახშირი, სიმინდის ფესვების ნაფქვი, გუდრონი	250	200	8,29	1,23	6,5	27,06	8262	30	0,015	4,10	1,03
VIII – ნახერხი, ნახშირი, მძიმე ნავთობი, გუდრონი	250	150	3,86	1,1	7,8	8,23	6788	35	0,008	4,20	1,21
ბიომბრიკეტები	250	250	3,34	1,19	8,1	1,17	4760	110	0,0021	3,41	0,85

როგორც ცხრილიდან ჩანს, გარკვეული წნევისა და ტემპერატურის პირობებში მიიღწევა ბრიკეტების მაღალი სიმკვრივე და ნორმატიული მდგრადობა შეკუმშვის მიმართ. გოგორდის უმნიშვნელო რაოდენობა და CO რაოდენობის სიმცირე მოწმობს, რომ დამზადებული ბრიკეტები ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქტია.

ასევე დამზადებულია შერეული ბრიკეტების კომპოზიციები (ქვანახშირი + ხის მასალა, ქვანახშირი, სიმინდის ნაფქვი), რომელთა გამოყენება შესაძლებელია თბოელექტროსადგურებში, მცირე საქვაბებში, მცირე საწარმოებში, სათბურებში და ა.შ. ბრიკეტები დამზადდა შემკვრელის გამოყენებით დაპრესვის გარკვეული ტექნოლოგიური რეჟიმის პირობებში. ჩვენს მიერ დამზადებული ბრიკეტების კომპოზიციების ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნიკური მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში 3. კვლევის შედეგები გვიჩვენებს, რომ შერეული ბრიკეტებისთვის რაციონალურია (ოპტიმალურია) თანაფარდობა ნახშირი/ნახერხი – 1/3, რადგან ამ დროს 26%-ით მცირდება CO-ს გამონახობლქვი ნახშირის ბრიკეტებთან შედარებით, ხოლო მათი თბოტევადობა შეადგენს 16 მჯ/კგ, რაც აღემატება ნახერხის (5 მჯ/კგ) და ხის (2,5 მჯ/კგ) ბრიკეტების თბოტევადობებს.

ლიტერატურა — REFERENCES — ЛИТЕРАТУРА

1. ს.შენგელია. ბრიკეტული საწვავი – თბური ენერჯის ალტერნატიული ნედლეული. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2010, ტ.10, № 6, გვ. 186-191.
2. ე. თოფურია, ნ. ხეცურიანი, ზ. გონგლიაშვილი, ე. უშარაული, ქ. გოდერძიშვილი, ი. მჭედლიშვილი, ზ. მოლოდინაშვილი, მ. ჩხაიძე. ადგილობრივი ნედლეულის ბაზაზე საბრიკეტე კომპოზიციების შემუშავება, საცდელი ბრიკეტების დამზადება, მათი ზოგიერთი მახასიათებლის შესწავლა. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2014, № 2-3, ტ. 40, გვ. 217-221.
3. В.Г.Цицишвили, Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани. Получение топливных брикетов из углеводородсодержащих отходов сырьевых ресурсов Грузии. Восьмая Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии «Нефтехимия 21-го века». Баку, 3-6 октября 2012 г., с. 329-330.
4. სერგო სამხარაძე. ეკოლოგიურად სუფთა ბიოსაწვავის ბრიკეტების პროცესის რეჟიმული პარამეტრების კვლევა – ოპტიმიზაცია. ავტორეფერატი დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი 2013 წელი.
5. საქართველოში ენერგეტიკის არატრადიციული წყაროების გამოყენების განვითარების შესახებ. საქართველოს პრეზიდენტის ბრძანებულება № 120. 1998 წლის 3 მარტი, თბილისი.
6. ადმინისტრაციული ერთეულის ავტონომიური ენერგოუზრუნველყოფა. აღმოსავლეთის პარტნიორობის სამოქალაქო საზოგადოების ფორუმი “საქართველოს ეროვნული პლატფორმა”.
7. БИОЭНЕРГЕТИКА: мировой опыт и прогноз развития. Научный обзор. Москва 2007 г.

OBTAINING OF COMBUSTIBLE BRIQUETTES FROM BIO AND MIXED SECONDARY RAW MATERIALS

E.Topuria, N.Khetsuriani, Z. Gongliashvili, E.Usharauli, K.Goderdzishvili, I.Mchedlishvili, Z.Molodinashvili, M.Chkhaidze, V.Tsitsishvili

SUMMARY

Bio-and mixed (coal, manure, sludge, heavy oil) fuel briquettes are prepared from pine and spruce chips, millings of particleboard and maize roots. Physical, chemical and technical characteristics of the obtained briquettes are determined.

ПОЛУЧЕНИЕ ГОРЮЧИХ БРИКЕТОВ ИЗ БИО- И СМЕШАННОГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Э.Топурия, Н.Хецуриани, З.Гонглиашвили, Э.Ушараули, К.Годердзишвили, И.Мчедлишвили, З.Молодинашвили, М.Чхаидзе, В.Цицишвили

РЕЗЮМЕ

Из сосновой и еловой стружки, помола древесно-стружечной плиты и корней кукурузы изготовлены био- и смешанные (уголь, навоз, гудрон, тяжелая нефть) горючие брикеты. Определены их физико-химические и технические характеристики.

**ნავთობსაფენში დალექილი ნარჩენიდან
ნავთობპროდუქტებისა და საყოფაცხოვრებო პროდუქტების მიღება**

გურამ ხიტირი, იოსებ ჩიკვაძე*, თინათინ გაბუნია, მადონა წურწუშია

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნავთობსაფენის დალექილი ნარჩენის კვლევამ აჩვენა, რომ დაფრაქციონირების შედეგად შესაძლებელია ღიზელის საზაფხულო კომპონენტის მიღება, რომელსაც პარაფინის ღიდი შემცველობის გამო აქვს მაღალი ცეტანის რიცხვი, გოგირდის უმნიშვნელო რაოდენობას შეიცავს და მისგან მიზანშეწონილია აღნიშნული საწვავის მიღება, ფრ. 350–450°C, ასევე პარაფინების და ცერეზინების უნიკალურად მაღალი შემცველობის გამო საუკეთესოა ანტიფორიქციული საცხის მისაღებად, ნარჩენი >450°C გამოიყენება საიზოლაციო მასალის მისაღებად.

ნავთობსაფენის ნალექიდან დაყოფის შედეგად მის გამოყენებას ღიდი მნიშვნელობა აქვს როგორც ნავთობის რესურსების დაზოგვის, ასევე მისი დაწვის შემთხვევაში ბუნების დაბინძურების პრევენციისათვის [1], სათბურის გაზის გამოყოფის შემცირებისათვის, აგრეთვე მისი რაციონალური გადაამუშავების თვალსაზრისითაც.

ნავთობსაფენში დალექილ ნარჩენს, მისი უნიკალური შედგენილობის გამო, დაფრაქციონირების შედეგად, დაბალი ნარჩენი წნევის პირობებში, ღიდი გამოიყენება აქვს კონსისტენტური (პლასტიკური) საცხის კომპოზიციების მისაღებად, რომელსაც საფუძვლად ედება ფრაქციებზე სხვადასხვა ნივთიერებების დამატება.

კვლევის შედეგად ნარჩენის მოლეკულური გამოხდა საინტერესო გამოდგა ფრაქციის შესწავლის მიზნით, კერძოდ მისგან ღიზელის [2] კომპონენტის მისაღებად და მის საფუძველზე კონსისტენტური საცხის მიღება, მასში ღიდი რაოდენობით პარაფინების და გოგირდის მცირე შემცველობის გამო და მასზე სხვადასხვა ნივთიერების დამატების შედეგად. ფრაქცია 35--450°C პარაფინების და ცერეზინების მაღალი შემცველობის გამო საუკეთესოა ანტიფორიქციული საცხის მისაღებად, ნარჩენი >450°C გამოიყენება საიზოლაციო მასალის მისაღებად. მაგალითად 300–350°C -ზე, როგორც ტრანსფორმატორის ზეთის კომპონენტზე დამატებით 10%ოლეინის მჟავის, 6% ტრიეთანოლამინის დამატებისას დამკავი საცხის მისაღებად შიგაწვის ძრავის შიდა ზედაპირის დასამუშავებლად.

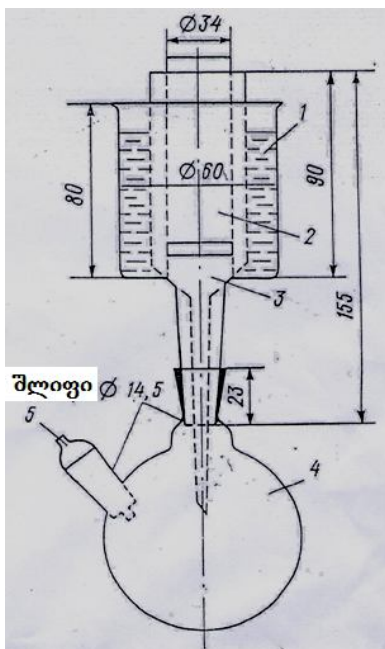
ყველა გამოყენებულ საცხ მასალას შორის 84%-ს შეადგენს ანტიფორიქციული, 14% კონსერვაციული და 2%-ს მამჭიდროებელი საცხი [3], ხშირად ანტიფორიქციული საცხი შეიძლება გამოიყენონ როგორც კონსერვაციული, ისე მამჭიდროებელი და პირიქით.

ზემოთაღნიშნული პროდუქტების მისაღებად საჭიროა გამოყენებულ იქნას შემდეგი ფრაქციები, რომელთაც განესაზღვრება სხვადასხვა მახასიათებლები. ეს მახასიათებლები მოყვანილია ცხრილში.

აგრეთვე ნახაზზე მოცემულია პარაფინების განსაზღვრული მოწყობილობა, რომელზედაც ხდებოდა პარაფინების, ფისების და ასფალტენების შემცველობის განსაზღვრა.

ცხრილი 1. ნავთობპროდუქტების მისაღები ფრაქციები

ფრაქციები	გამოსავალი, %	Tლობის, °C	პარაფინები, %	ფისები, %	ასფალტენები, %	S, %	T აფეთქების, °C
300-350	20	8	10	-	-	1	168
350-450	40	55	70	2	-	0,07	178
>450	40	65	-	20	2	0,17	250



ნახაზი 1. მყარი პარაფინების ფილტრაციის ხელსაწყო

1 – ძაბრი გამაგრებელი ნარევი; 2 – შოტის ფილტრი № 2 ან 3; 3 – შოტის ფილტრის ძაბრის მიხეზვა ძაბრზე გამაგრებელი ნარევი; 4 – ზეთის ფრაქციის მიმღები 100-250 მლ მოცულობის; 5 – წყობური ვაკუუმის შესაქმნელად.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Экология. Г.В. Тягунова, Ю.Г. Ярошенко. Москва «Логос», 2005, 504.
2. В.М. Школьников. Топливо смазочные технические жидкости, ассортимент и применение. Москва, «Техинформ», 1999, 596.
3. К.К. Папок, Н.А. Рагозин. Словарь по топливам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям. Москва, изд-во «Химия», 1975, 392.

OBTAINING OF OIL PRODUCTS AND HOUSEHOLD PRODUCTS FROM PIPELINE SEDIMENTARY OIL RESIDUES

Guram Khitiri, Joseb Chikvaidze*, Tinatin Gabunia, Madona Tsurtsunia
*Tbilisi State University

SUMMARY

The effectiveness of obtaining of antifriction lubricant as well as of paraffin and ceresin compositions for plastic lubricants from pipeline sedimentary oil residue fractions is shown.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ПРОДУКТОВ БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ ОСАДОЧНОГО ОСТАТКА НЕФТЕПРОВОДА

Гурам Хитири, Иосеб Чикваидзе*, Тинатин Габуня, Мадона Цурцумия
*Тбилисский государственный университет

РЕЗЮМЕ

Показана эффективность получения из фракций осадочного остатка нефтепровода антифрикционной смазки, а также различных композиций парафина и церезина для пластических смазок.

Посвящается памяти Георгия Владимировича Цицишвили

АДСОРЦИОННО-СИТОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Л.А. Катренко, Л.Н.Квитковский

Национальный университет «Львовская политехника», кафедра гражданской безопасности, г. Львов, Украина; kwitkowskyj@gmail.com

Вакуумные остатки от перегонки нефти используются для производства разных сортов битумов, в основном дорожных. Однако при окислении вакуумных остатков полученных при переработке парафинистых нефтей получить дорожные битумы, отвечающие всем требованиям стандарта не возможно. Для выяснения причин этого проведено много исследований, но имеющиеся методы анализа не позволяют получить однозначный ответ. Применяемые методы анализа относятся к началу прошлого века, которые позволяют вакуумный остаток разделить на три группы: масла, смолы и асфальтены (метод Маркусона). В конце прошлого века был разработан гелхроматографический метод подобный методу ИТК только не по температуре кипения отдельных фракций, а по их молекулярной массе. Однако этот метод аналитический, довольно сложный и не может быть использован как препаративный.

Молекулярно-ситовой эффект адсорбентов был замечен при адсорбции разных веществ на ультрапористых угольных адсорбентах еще до появления цеолитов. Оказывается, что и силикагели могут проявлять молекулярно-ситовой эффект по отношению к крупным молекулам органических веществ. Адсорбционный метод можна использовать в качестве аналитического и препаративного. Кроме этого определяется критический размер усредненной молекулы данной фракции. Это обычная жидкостная хроматография, которая проводится последовательно на образцах силикагелей с разными размерами пор. В методике было использовано восемь образцов силикагелей с размером пор от 1,12 до 15,00 нм. (табл.1)

Таблица 1. Характеристика используемых силикагелей

№№ пп	Марка силикагеля	Структура				Влагоемкость при относительной влажности воздуха, 40 масс.%
		Средний радиус пор, нм	Пределы радиусов пор, нм	Поверхность, 1000 м ² /кг	Объем пор, 1000 м ³ /кг	
	КСМ-6п	1,12	0,8-1,6	527	0,296	15,2
	КСМ-5	1,61	1,4-3,0	715	0,575	15,5
	КСС-4	2,34	1,8-3,4	650	0,760	7,4
	КСС-3	3,54	3,0-4,6	522	0,925	5,7
	КСК-2,5	5,16	4,5-6,4	376	0,971	4,6
	КСК-2	7,00	6,6-8,5	338	1,010	4,6
	КСК-1	10,00	9,4-11,5	200	1,120	-
	СХ-3	15,00	14,0-16,0	103	1,370	-

Методика адсорбционно-ситового фракционирования. Основным оборудованием является стеклянная колонка высотой 1 м, внутренним диаметром 0,014 м, имеющая внизу кран для регулирования скорости фильтрации. Колонку заполняли 140 мл просушенного при 423 К на протяжении 4-4,5 часов силикагеля с наименьшим размером пор (КСМ-6п). В колонку подавали 30 мл бензола, а затем бензольный раствор исследуемого образца; отбор фильтрата проводили со скоростью 5,5 мл/мин. Далее колонку промывали бензолом до светло-желтой окраски фильтрата. Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ), проникшие в поры и оставшиеся на адсорбенте в колонке, десорбировались спирто-бензольной смесью. Фильтрат на стадии адсорбции и фильтрат промывки объединяли. От фильтрата, представляющего собой бензольный раствор исходной пробы за вычетом выделенной части смол при первой адсорбции, отгоняли растворитель до исходного объема.

Полученную таким образом вторичную пробу подавали в колонку, заполненную последующим адсорбентом с большим размером пор и предварительно смоченную 30 мл бензола. Процесс повторялся на всех образцах силикагелей в порядке возрастания размеров их пор. От полученных на каждом силикагеле спирто-бензольных растворов десорбата отгоняли растворитель до постоянной массы и определяли физико-химические показатели.

Данная методика проверялась на воспроизводимость. Много авторов занимавшихся исследованием САВ отмечали, что на периферии молекул САВ розположено большинство гетероатомов в виде реакционноспособных функциональных групп. Поэтому можно было предположить, что на силикагелях может происходить их уплотнение. В связи с этим первым этапом было изучение общей концентрации САВ в хроматографических растворах. Для этого было проведено адсорбционно-ситовое фракционирование САВ при конценнтрации в исходном растворе от 2 до 10%. Полученные результаты отличались в пределах ошибки опыта. Следующим этапом было проведение многократного фракционирования одного и того же образца САВ (четыре раза). После фракционирования все полученные фракции смешивались и заново подавались на разделение. Результаты также были в пределах ошибки опыта.

Объектами исследования были взяты гудроны и битумы парафинистой Долинской нефти и нафтено-ароматической Анастасиевской нефти (табл. 2).

Таблица 2. Техническая характеристика объектов исследования

Образец	Индекс образца	Температура размягчения, К	Глубина проникания иглы при 298 К, мх10 ⁻³	Растяжимость при 298 К, м
Гудрон анастасиевской нефти	ГА	311	>3,000	-
Битум из анастасиевской нефти	ГАО	354	0,170	0,030
Гудрон долинской нефти	ГД	323	2,800	-
Битум из долинской нефти	ГДО	359	0,100	0,014

Таблица 3. Фракционный состав и свойства адсорбционно-ситового фракционирования смолисто-асфальтеновых компонентов гудронов и битумов

№ фракции	Критический размер усредненных частиц фракции, нм	Кол-во фракции на гудрон, мас.%	Молекулярная масса	С/Н	Кол-во фракции на гудрон, мас.%	Молекулярная Масса	С/Н
ГА				ГАО			
Масла	-	68,73	600	7,13	57,48	640	6,89
1	2,2	2,29	580	8,13	1,93	560	8,59
2	3,5	7,9	700	8,11	6,60	760	8,64
3	5,9	5,84	920	8,70	5,92	1370	9,22
4	8,6	4,43	1380	9,36	4,89	1950	9,53
5	12,1	3,26	1670	9,70	3,83	2690	9,68
6	17,0	0,70	-	8,35	10,73	4630	9,80
7	25,0	0,19	-	-	1,56	-	9,00
8	>25	6,58	860	8,76	4,13	850	8,66
ГД				ГДО			
Масла	-	74,19	650	7,13	57,25	610	6,78
1	2,2	2,18	510	7,96	2,80	850	9,00
2	3,5	7,04	660	8,79	7,84	1200	8,85
3	5,9	4,87	1170	8,79	5,87	1580	8,83
4	8,6	4,07	1350	9,07	6,57	3160	8,91
5	12,1	2,70	1680	8,53	5,17	3440	9,43
6	17,0	0,81	1930	8,89	9,98	4710	10,5
7	25,0	0,31	-	7,53	0,85	-	8,17
8	>25	2,36	820	7,91	3,64	1230	8,18

Характер молекулярно-массового распределения битума (ГАО) довольно сильно отличается от молекулярно-массового распределения гудрона (ГА) (рис.1).

В ГАО сравнительно с ГА содержится такое же количество фракции САВ, полученной на силикагеле со средним диаметром пор 2,2 нм с молекулярной массой 560 – 1,93%, и несколько

меньше содержание фракции САВ, полученной на силикагеле со средним диаметром пор 3,5 нм с молекулярной массой 760 – 6,6%, соответствующее первому максимуму. В ГАО появляются фракции САВ, которых не было в исходном гудроне, количество которых уменьшается с увеличением молекулярных масс от 760 до 2690 и затем резко увеличивается (10,73%) содержание фракции САВ, полученной на силикагеле со средним диаметром пор 17,0 нм с наибольшей молекулярной массой – 4630 (табл.3).

Фракции САВ гудрона долинской нефти (ГД) имеют молекулярные массы от 510 до 1930 с максимальным содержанием фракции САВ, полученной на силикагеле со средним диаметром пор 3,5 нм с молекулярной массой 660 – 7,04%, а фракции САВ битума ГДО имеют молекулярные массы от 850 до 4710 с максимальным содержанием фракции САВ, полученной на силикагеле со средним диаметром пор 3,5 нм с молекулярной массой 1200 – 7,84% и на силикагеле с размером пор 17 нм с молекулярной массой 4710 – 9,98% (табл.3). Молекулярно-массовое распределение фракций САВ долинского гудрона примерно такое же, как и у анастасиевского гудрона (рис.1). Характер молекулярно-массового распределения битумов ГАО и ГДО также примерно одинаковый (см. рисунок).

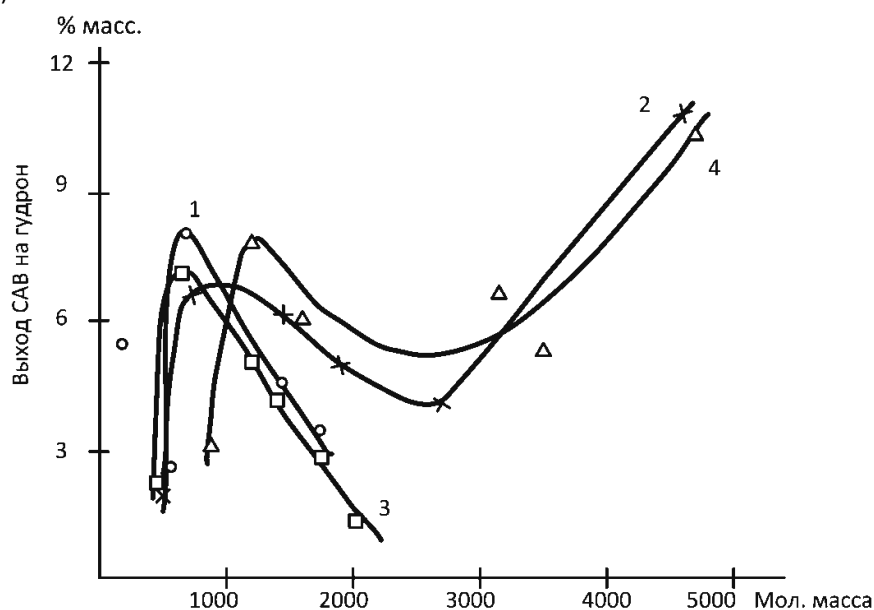


Рис. Молекулярно-массовый состав гудронов и битумов анастасиевской (1,2) и долинской (3,4) нефтей: 1 - ГА, 2 – ГАО, 3 – ГД, 4- ГДО.

Анализируя полученные результаты можно заметить, что гудроны двух сильно отличающихся по своей природе нефтей имеют примерно одинаковое молекулярно-массовое распределение с наибольшим содержанием фракции САВ с критическим размером усредненных частиц 3,5 нм и молекулярной массой около 700, причем характер молекулярно-массового распределения фракций САВ гудронов сильно отличается от характера молекулярно-массового распределения этих же фракций битумов. Вследствии окисления смолисто-асфальтеновой части в битумах появляются частицы с высокой молекулярной массой – от 2000 до 5000.

Разработанная методика адсорбционно-ситового фракционирования является надежным методом исследования высокомолекулярных соединений нефти с целью упрощения системы. Качество битума определяется не столько фракционно-молекулярным составом, как строением смолисто-асфальтеновых соединений, которые моделируют химическое строение углеводородов высокомолекулярной фракции нефти. Так с парафинистой нефти получают асфальтены, строение которых имеет много парафиновых элементов, которые слабо набухают в маслах парафинистой основы. Тогда как асфальтены, полученные из высокомолекулярных углеводородов нафтено-ароматического основания хорошо набухают и пластифицируются в маслах такой же природы, что и обеспечивает качественные показатели стандарта.

Посвящается памяти Георгия Владимировича Цицишвили

ВЫДЕЛЕНИЕ n-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО РЕВЕРСНОЙ СХЕМЕ НА ЦЕОЛИТЕ СаА

О.П. Ивашкив, Л.Н. Квитковский, Х.Р. Верхоляк

Национальный университет «Львовская политехника», кафедра химической технологии переработки нефти и газа, г. Львов, Украина; kwitkowskyj@gmail.com

Одной из важнейших задач нефтепереработки и нефтехимии является разделение многокомпонентных смесей органических веществ. В промышленности, в основном, используются ректификация, экстракция и адсорбция. Первый процесс позволяет разделить многокомпонентную смесь на фракции по температуре кипения, второй – на группы компонентов, близких по строению: неполярные, способные к поляризации и полярные (парафины и нафтены, ароматические и смолы). Адсорбционные процессы, в зависимости от адсорбата, могут выполнять задачи первой или второй группы.

Нефтеперерабатывающие и нефтехимические производства являются многотоннажными, поэтому необходимо использовать процессы непрерывные и противоточные. При этом требуется перемещать навстречу контактирующие потоки. В первых двух способах это решается достаточно просто. Тогда как в адсорбционных процессах осуществить данное требование довольно сложно. Цеолиты в силу своего специфического строения имеют высокую емкость при повышенных температурах и низких концентрациях.

Промышленные установки по адсорбционному разделению многокомпонентных смесей периодического действия со стационарным слоем адсорбента (типа «Парекс») имеют три и более стадий: адсорбцию, десорбцию, подготовку адсорбента и др. При использовании цеолитов довольно сложной является стадия десорбции.

Однако известно, что адсорбция – это физическое явление, поэтому между составом паровой и адсорбированной фаз существует равновесие, которое подчиняется определенной закономерности.

Поэтому возникла идея исключить стадию десорбции и подготовки адсорбента, вместо которых провести взаимовытеснительную адсорбцию. Суть заключается в том, что фракцию, из которой намечается выделить определенную группу компонентов, разделяют по температуре кипения на низкокипящую (НК) – от начала кипения до определенной температуры, и высококипящую (ВК) – до конца кипения. Затем при определенных условиях поочередно в противоположном направлении пропускать их через стационарный слой адсорбента. При этом произойдет перераспределение выделяемых компонентов по фракциям, из которых их можно будет отделить ректификацией. Этот принцип был изучен на примере выделения n-парафиновых углеводородов из бензина прямой гонки.

Предварительно на выбранном цеолите были определены изотермы и изобары n-парафиновых углеводородов от C₄ до C₁₁, а также равновесие бинарных систем. Изотермы аналогичны литературным данным. А вот коэффициент равновесия в уравнении $\frac{Y_i}{1-Y_i} = k \frac{X_i}{1-X_i}$, где Y – состав адсорбата, X – состав равновесной паровой фазы, близок к коэффициенту в законе Рауля для бинарных систем C₄-C₈. Для компонентов с большей молекулярной массой эти коэффициенты отличаются, по-видимому, в силу пространственных затруднений. Кинетика перераспределения бинарных систем изучалась на лабораторной установке.

Полученные данные легли в основу конструкции и методики изучения динамики взаимовытеснительной адсорбции на пилотной установке (рис. 1).

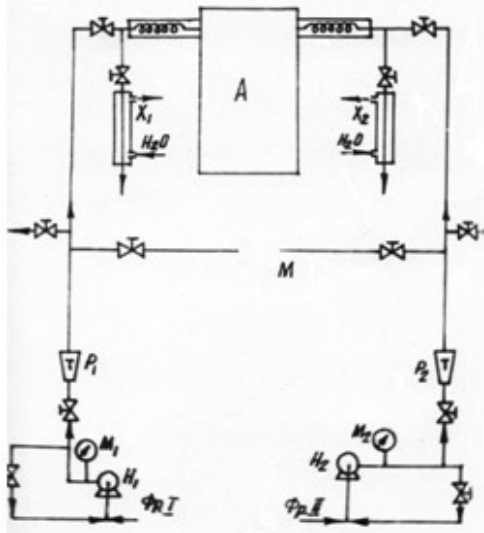


Рис. 1. Схема лабораторной установки

В адсорбере, представляющем собой змеевик длиной 16,5 м, через каждые 4 м вмонтированы пробоотборные капиллярные трубки. Адсорбер заполнялся дегидратированным цеолитом СаА в количестве 17,5 кг. Фракция ВК насосом через игольчатый вентиль тонкой регулировки и ротаметр подавалась в трубчатый испаритель и затем – в адсорбер. На выходе из адсорбера пары конденсировались, конденсат собирался в приемнике. Подача производилась до

насыщения цеолита н-парафинами, т.е. до тех пор, пока состав конденсата соответствовал составу исходной фракции. Через определенные промежутки времени на высоте слоя цеолита 16,5; 12,7; 8,5; 4,2 м отбирались пробы паровой фазы. В пробах определялось суммарное содержание н-парафиновых углеводородов адсорбционно-весовым методом и их индивидуальный состав. Полученные данные представлялись графически в виде выходных кривых зависимости содержания н-парафинов от количества собранного конденсата, которые легли в основу для расчета процесса выделения по взаимовытеснительной схеме.

Основными факторами, влияющими на процесс адсорбции, являются температура, давление, линейная скорость паров, высота слоя цеолита, молекулярный вес адсорбата. Температура и давление взаимосвязаны и выбирались с таким расчетом, чтобы обеспечить высокую емкость единицы загрузки цеолита, уменьшить возможность отложения кокса, а также устранить капиллярную конденсацию в каналах вторичной пористой структуры. Указанным требованиям отвечала температура 250 °С и давление до 5 атм. Поэтому основное внимание было уделено изучению динамики перераспределения н-парафиновых углеводородов по фракциям в зависимости от линейной скорости паров в живом сечении адсорбера, давления и высоты слоя адсорбента.

Таким путем были получены выходные кривые при линейной скорости паров 9,8 и 29,3 см/с, атмосферном давлении на высоте слоя адсорбента 16,5; 12,7; 8,5 и 4,2 м, и при $v=9,6$ см/с, $P=5$ ат на тех же высотах. Полученные выходные кривые для всех указанных случаев имеют подобный вид, поэтому на рис. 2 представлены кривые для высоты слоя 16,5 м. На рис. 3 представлены выходные кривые после установления стационарного режима.

Как видно из рис. 2, при подаче фракции 117-КК на адсорбент, заполненный н-С₄-С₇, образуется устойчивый фронт перераспределения, на границе которого происходит резкое снижение концентрации н-парафинов С₄-С₇ в паровой фазе и увеличение содержания н-парафинов С₈-С₁₁. При подаче фракции 117-КК в конденсате увеличивается содержание высококипящих н-парафинов, т.е. происходит процесс хроматографии по молекулярным весам. Фронт перераспределения перемещается к концу слоя, начинается резкий проскок н-парафиновой фракции 117-КК в конденсат до начального содержания их в исходной фракции.

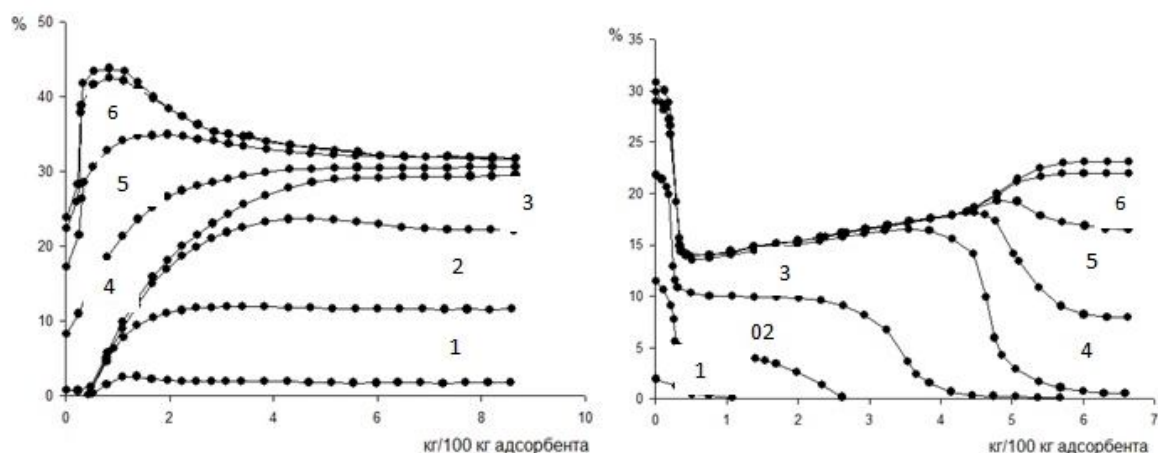


Рис. 2. Выходные кривые при подаче фракций НК-107 и 117-КК при 250 °С, линейной скорости 9,6 см/с и давлении 4 ата: C₅ (1); C₆ (2); C₇ (3); C₈ (4); C₉ (5); C₁₀ (6)

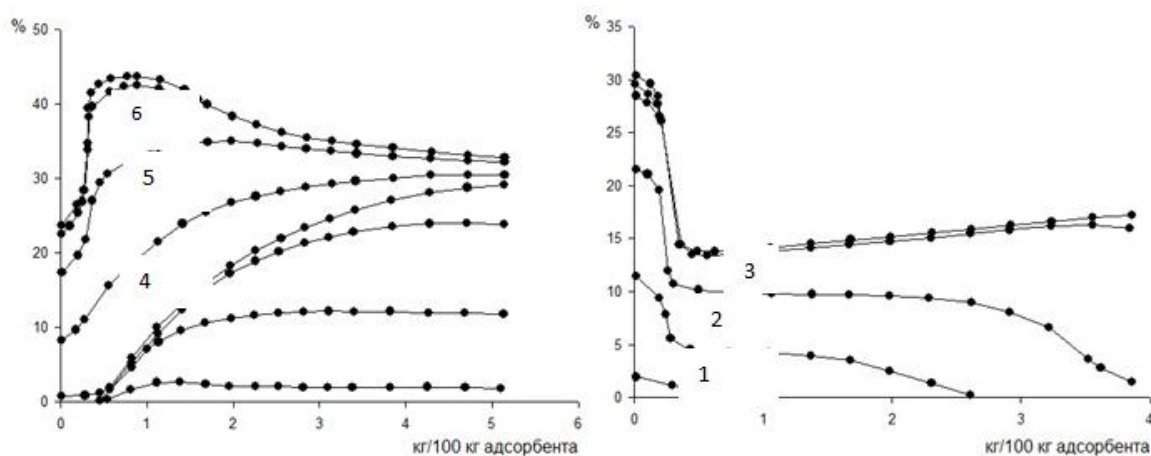


Рис. 3. Выходные кривые при подаче фракций НК-107 и 117-КК при стационарном режиме: C₅ (1); C₆ (2); C₇ (3); C₈ (4); C₉ (5); C₁₀ (6)

При подаче фракции НК-107 на адсорбент, заполненный н-парафинами C₈-C₁₁, зона перераспределения сильно растянута и не достигается в условиях опыта. Это связано с тем, что коэффициент равновесия в этом случае меньше единицы. Десорбция адсорбированных при подаче фракции 117-КК н-парафинов C₈-C₁₁ происходит, с одной стороны, за счет снижения парциального давления адсорбата, с другой – за счет адсорбции н-С₄-С₇.

Следовательно, н-парафиновые углеводороды фракции ВК могут быть полностью удалены, а фракции НК – только частично. В зоне перераспределения при подаче фракции ВК имеются свои зоны массообмена для каждого н-парафинового углеводорода, причем первым идет компонент с наименьшим молекулярным весом.

Таблица. Материальный баланс и состав продуктов при выделении н-парафиновых углеводородов, кг на 100 кг цеолита за цикл

	% на фр. 117-КК	кг на 100 кг цеолита	Углеводородный состав по н-парафинам, вес. %								
			Сумма C ₄ -C ₁₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
Взято:											
117-КК	100,0	24,08	23,4	-	-	-	0,2	9,2	8,6	4,7	0,7
НК-107	112,9	27,20	29,2	1,0	8,2	11,3	8,6	0,1	-	-	-
Всего:	212,9	51,28									
Получено:											
1.Депараф. 117-КК +н-С ₄ -С ₇	85,7	20,65	16,2	0,1	2,4	6,5	6,8	0,4	-	-	-
н-С ₄ -С ₇	13,7	3,30	100,0	0,6	15,3	41,0	43,1		-	-	-
Депараф. 117-КК	72,0	17,35	0,5	-	-	-	-	0,5	-	-	-
2.Депараф. НК-107+н-С ₈ -С ₁₁	114,0	27,44	33,4	0,8	5,9	5,8	2,9	6,8	7,0	3,8	0,4
Депараф. НК-107	93,4	22,5	18,8	1,0	7,2	7,1	3,5	-	-	-	-
н-С ₈ -С ₁₁	20,5	4,94	100,0	-	-	-	-	37,8	38,9	21,1	2,2
3.Промежуточная 117-КК	7,4	1,78	23,4	-	-	-	0,2	9,2	8,6	4,7	0,7
4.Промежуточная НК-107	5,8	1,41	29,2	1,0	8,2	11,3	8,6	0,1	-	-	-
Всего:	212,9	51,23									

Для обеспечения максимальной рабочей емкости загрузки адсорбента и максимального выделения из бензина высококипящих н-парафиновых углеводородов подачу фракции ВК (117-КК) осуществляли до проскока н-С₈ и затем, в соответствии с балансом разгонки бензина на фракции, подавалась фракция НК (НК-107). Графическим интегрированием выходных кривых в данных условиях составлен цикловой материальный баланс депарафинизации, который проверялся в стационарном режиме (цикл повторялся пять раз).

ემღენება გიორგი ციციშვილის ხსოვნას

**საქართველოში სტიქიური ნაგავსაყრელების ბავლენის შეფასება
ნიადაგის დაბინძურებაზე**

ნ.ბუაჩიძე, ლ.ინწკირველი, ს.მდივანი, ე.შუბლაძე, თ.გიგაური
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ჰიდრომეტეოროლოგიის ინსტიტუტი

საქართველოში მრავლად არის სტიქიური ნაგავსაყრელი. ისინი ფუნქციონირებენ წლების განმავლობაში, როგორც წესი განთავსებულნი არიან დასახლებული პუნქტების ახლოს, არ არიან შემოღობილნი, არ არიან კონტროლირებადი და რაც მთავარია, იქ განთავსებულია სასიფათო ნარჩენებიც.

ამ პრობლემიდან გამომდინარე პროექტ “დავასუფთაოთ საქართველო”-ს ფარგლებში 2013-2014 წლების განმავლობაში საქართველოს ძირითად რეგიონებში შეფასდა ნიადაგის დაბინძურებაზე სტიქიური ნაგავსაყრელების გავლენა. არაკონტროლირებადი საყოფაცხოვრებო ნარჩენების მიმდებარე ტერიტორიებიდან აღებულ იქნა საანალიზო ნიმუშები და შესაბამისი მეთოდების გათვალისწინებით, საქართველოს 2 წამყვან ლაბორატორიაში ჩაუტარდათ ჰიდროქიმიური და მიკრობიოლოგიური ანალიზები. ყველა შემთხვევაში, საველე პირობებში იზომებოდა ზედაპირული წყლის ფიზიკურ-ქიმიურ მაჩვენებლები.

საანალიზო ნიმუშებში საერთაშორისოდ აპრობირებული მეთოდების (ISO მეთოდები) გამოყენებით განისაზღვრა ის დამაბინძურებელი ინგრედიენტები, რომლებითაც ამ ტიპის ნაგავსაყრელების ზეგავლენით ხშირად ბინძურდება გარემოს ეკოსისტემები. კერძოდ, საანალიზო ნიმუშებში განისაზღვრა ზოგიერთი ძირითადი იონი (HCO_3^- , SO_4^{2-}), ბიოგენური ელემენტების ფორმები (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-}), მძიმე ლითონები (Cu, Zn, Pb, Cd). ჩატარდა მათი მიკრობიოლოგიური ანალიზები (ტოტალური კოლიფორმები, ფეკალური სტრეპტოკოკები და ეშერიხია კოლი (E-coli)). საველე პირობებში, გადასატანი პორტატული აპარატით, იზომებოდა წყლის ფიზიკურ-ქიმიურ მაჩვენებლები (pH, ტემპერატურა, ელექტროგამტარობა, წყალში გახსნილი ჟანგბადის რაოდენობა და მარილიანობა). ამრიგად, ჩვენი კვლევის ობიექტები შესწავლილია კომპლექსურად – როგორც ჰიდროქიმიური, ისე ფიზიკურ-ქიმიური და მიკრობიოლოგიური თვალსაზრისით.

კვლევის შედეგებმა გვიჩვენა, რომ საანალიზო ნიმუშებში დამაბინძურებელ ინგრედიენტთა შემცველობები ხშირ შემთხვევაში აღარბეჭდვას შესაბამის ზღვრულად დასაშვებ კონცენტრაციებს. მაგალითად, კახეთის რეგიონში (აღმოსავლეთ საქართველო) მაღალი დაბინძურების ხარისხი გამოიკვეთა საგარეჯოსა და იყალთოს რაიონებში (ტყვია, ბიოგენური ელემენტები)- იხ. ცხრ.1 და 2.

ცხრილი 1. კახეთის რეგიონის ნიადაგის ნიმუშებში ზოგიერთი ბიოგენური ელემენტების შემცველობა, მგ/კგ

რაიონი	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}
საგარეჯო	4.5	90.4	82.4
გურჯაანი	4.2	140.0	17.3
სოფ. იყალთო	0.7	2.1	2.0
გომზორი	0.1	2.6	1.0

ცხრილი 2. ტყვიისა და კადმიუმის შემცველობა კახეთისა და ქვემო ქართლის რეგიონის ნიადაგის სინჯებში, მგ/კგ

რაიონი	Pb	რაიონი	Pb	Cd
საგარეჯო	290.8	მარნეული	270.8	5.0
გურჯაანი	15.1	კუმისი	15.3	2.7
სოფ. იყალთო	20.4	ბედიანი	54.5	2.5
გომზორი	15.0			

რაც შეეხება ქვემო ქართლის რეგიონს (ასევე აღმოსავლეთ საქართველო), ქმარნეულის ნიადაგის საანალიზო ნიმუშები, რომლებიც აღებულ იქნა ქალაქის ცენტრში მდებარე ნაგავსაყრელის მიმდებარე ტერიტორიიდან, დაბინძურებული აღმოჩნდა ისეთი კანცეროგენული კომპონენტებით, როგორებიცაა ტყვია და კადმიუმი. იხ. ცხრ.2.

მკვეთრად განსხვავებული შედეგები იქნა მიღებული დასავლეთ საქართველოსა და აღმოსავლეთ საქართველოს რეგიონებისათვის. კერძოდ, დასავლეთ საქართველოში განლაგებული ნაგავსაყრელების მიმდებარე ტერიტორიები გამოკვეთილად მცირედ არიან დაბინძურებულნი, აღმოსავლეთ საქართველოს ანალოგიურ ტერიტორიებთან შედარებით. ამის დასტურად გთავაზობთ შედარებითი ანალიზის შედეგებს, რომელიც ითვალისწინებდა სამივე შესწავლილ რეგიონში (დასავლეთ და აღმოსავლეთ საქართველო, ასევე ქ. თბილისის შემოგარენი) მიღებული გასაშუალებული შედეგების ერთმანეთთან შედარებას და მათ შემდგომ ანალიზს მძიმე ლითონების მაგალითზე. იხ. ცხრილებში 3.

ცხრილი 3. სპილენძის, ტყვიისა და თუთიის შემცველობა აღმოსავლეთ საქართველოს, დასავლეთ საქართველოსა და თბილისის შემოგარენის ნიადაგის საკვლევ სინჯებში, მგ/კგ

რეგიონი	Cu				Pb				Zn			
აღმ. საქართველო	75	270	372	200	300	50	275	100	350	445	535	320
დას. საქართველო	50	55	82	22	30	52	54	22	350	55	82	22
თბილისი შემოგარენი	54	50	50	112	44	40	30	22	120	108	178	82
ზღვ	132				32				220			

ამრიგად, არაკონტროლირებადი ნაგავსაყრელების მიმდებარე ტერიტორიებთან მიმართებაში ყველაზე მაღალი ანთროპოგენული დატვირთვა აღმოსავლეთ საქართველოში გამოვლინდა. თვალნათლივ ჩანს, თუ რამდენად მაღალია მძიმე ლითონებით დაბინძურების ხარისხი აღმოსავლეთ საქართველოს საკვლევ სინჯებში (ცხრ. 3).

ანალოგიური სურათი მივიღეთ მიკრობიოლოგიური ანალიზების შედეგების განხილვისას, იხ. ცხრილში 4.

ცხრილი 4. კახეთისა და იმერეთის რეგიონის არაკონტროლირებადი ნაგავსაყრელების მიმდებარე ტერიტორიის ნიადაგის ნიმუშების მიკრობიოლოგიური ანალიზის შედეგები

სინჯის აღების ადგილი	სინჯის აღების დრო	კოორდინატები	სიმაღლე ზღვის დონიდან (მ)	ტოტალური კოლიფორმების ტიტრი	ეშერიხია კოლის (E-coli) ტიტრი
საგარეჯო, ს. წყაროსთავი	01.11.2013	X 524120 Y 4620201	813	0, 0001	0, 0001
გურჯაანი, სარწყავი არხი (3კმ. ქალაქიდან)	21.11.2013	X 568940 Y 4623145	303	0, 001	0, 001
თელავი, ს.იყალთო (200 მ. დასახლებული ადგილიდან)	06.12.2013	X 532596 Y 4644794	589	0, 01	0, 01
გომბორი, ზღვის დონიდან 1200 მ (ფონი)	06.12.2013	X 513908 Y 4634711	1800	0, 1	0, 1
თერჯოლა, სოფ. ღვანკეთი	7. 05. 2014	X 332278 Y 4669344		0, 01	0, 01
ვანი, მდ.ჭიშურას მიმდებარე ტერიტორია	6. 05. 2014	X 294043 Y 4662123		0, 1	0, 1
ხონი, სოფ. უხი	5. 05. 2014	X 288934 Y 4686341		0, 001	0, 001
ხონი (ფონი)	5. 05. 2014	X 287601 Y 4689091		0, 01	0, 01

ჩატარებული კვლევებისა და მიღებული შედეგების საფუძველზე, შეგვიძლია ვთქვათ, რომ სტიქიური ნაგავსაყრელები მნიშვნელოვან როლს თამაშობენ ეკოსისტემების დაბინძურების პროცესებში. დამაბინძურებელ კომპონენტთა შორის გვხვდება ისეთი კანცეროგენული ელემენტები, როგორებიცაა სპილენძი და კადმიუმი, ასევე ეშერიხია კოლი და ფეკალური სტრეფტოკოკები, რომელთა კონცენტრაციები, ჩვენს შემთხვევაში, ხშირად აჭარბებენ ზღვრულად დასაშვებ კონცენტრაციებს. ყოველივე ეს მიგვანიშნებს იმაზე, რომ არაკონტროლირებადი ნაგავსაყრელები, რომლებიც მრავლადაა საქართველოში, გარდა იმისა, რომ აბინძურებენ მიმდებარე ტერიტორიებს და საერთოდ გარემოს, ისინი წარმოადგენენ მნიშვნელოვან საფრთხეს ადამიანების ჯამრთელობასთან მიმართებაში. აქედან გამომდინარე, პირველ ეტაპზე უნდა გაიწმინდოს ის ტერიტორიები, სადაც აღმოჩნდა დაბინძურების მაღალი ხარისხი, რათა თავიდან ავიცილოთ საფრთხე, რომელიც შეიძლება აღმოცენდეს ამ კონკრეტულ სიტუაციაში.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. Г.С.Фомин. Вода: Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник, «Протектор», М., 2010.
2. Г.С.Фомин. Почва: Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. «ВНИИСтандарт», М., 2000.
3. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. /Под ред. Т.В. Гусевой/- М.: ФОРУМ: ИНФРА- М, 2010.
4. საქართველოს ნიადაგები. გ.ტალახაძის რედაქციით, გამომცემლობა “განათლება”, თბილისი, 354 გვ., 1983.
5. Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Тр. II всесоюзного совещания, Обнинск, 1978. Ленинград, Гидрометеониздат, 260 ст. 1980.
6. გ.სუპატაშვილი. გარემოსქიმია (ეკოქიმია) თსუგამომცემლობა. თბილისი. 187გვ., 2009.
7. თ.ურუშაძე, ლ.მაჭავარიანი. გამოყენებითი ეკოლოგიის საფუძვლები. თსუ გამომცემლობა, თბილისი, 260 გვ., 2013.

ESTIMATION OF UNCONTROLLED LANDFILL INFLUENCE ON SOIL POLLUTION IN GEORGIA

N.Buachidze, L Intskirveli, S.Mdivani, E.Shubladze, T.Gigauri
Georgian Technical University, Institute of Hydrometeorology

SUMMARY

For the purpose to estimate the influence of uncontrolled landfill on soil pollution in Georgia, was selected the research objects and the points of sampling. In the soil samples were determined chemical, microbiological and physical-chemical figures. During research also were used contemporary methods and appropriate technology. Selected sampling points are characterized by the physical and geographical characteristics. Results were compared with baseline values of background dots and also with the maximum available concentrations, or with guiding available concentrations. Also was evaluated the received results and has been suggested certain recommendations.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ СВАЛОК НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ В ГРУЗИИ

Н.С.Буачидзе, Л.Н.Инцкирвели, С.Г.Мдивани, Е.Ш.Шубладзе, Т.Г.Гигаური
 Технический университет Грузии, Институт гидрометеорологии

РЕЗЮМЕ

Для оценки влияния неконтролируемых свалок на загрязнение почвы в Грузии были выбраны объекты наблюдений и точки отбора проб. В образцах почвы определяли химические, микробиологические и физико-химические показатели. В ходе исследования были использованы современные методы анализа и соответствующие технологии. Точки отбора проб охарактеризованы также по физико-географическим показателям. Результаты сравнивали со значениями фоновых точек, а также с максимально допустимыми концентрациями определяемых ингредиентов. Оценены полученные результаты и предложены определенные рекомендации.

ქართულ არქიტექტურაში გამოყენებულ ქვიშაქვასა და ცეოლითშემცველ ტუფებსა მოქმედი ეკოლოგიური ფაქტორები

გიორგი წინწკალაძე, თეიმურაზ კორძაძია, ვახტანგ გვასარია*, პეტრე წინწკალაძე*, მარინე ზაუტაშვილი, ნინო ბურკიაშვილი

**შ.პ.ს. “გამმა კონსალტინგი”*

მოცემული და სისტემატიზირებულია ქვიშაქვითა და ცეოლითშემცველი ტუფით ნაგები ქართული არქიტექტურის ძეგლებზე მოქმედი ეკოლოგიური ფაქტორები.

ქართული ხუროთმოძღვრების ძეგლები, თავიანთი განუმეორებელი თვითმყოფადობითა და უნიკალურობით მსოფლიო ცივილიზაციისა და კულტურის განუყოფელ ნაწილს წარმოადგენს, ამიტომ მათი მოვლა, დაცვა და მომავალი თაობებისათვის შენარჩუნება მნიშვნელოვანი და საპასუხისმგებლო საქმეა.

საქართველოს ტერიტორიაზე მცხოვრები ადამიანი ბრინჯაოს ხანიდან იყენებდა და დღესაც იყენებს ვულკანური და დანალექი წარმოშობის სამშენებლო დეკორაციულ ქვებს: ბაზალტს, ანდეზიტს, ტუფს, კირქვას, ქვიშაქვას, ფიქალს და სხვა.

დღეისათვის გადარჩენილი ქართული არქიტექტურული ძეგლების დიდი უმრავლესობა ქვიშაქვითა და ტუფითაა ნაგები [1,2], რომელთა შემადგენლობაში ცეოლითშემცველი ფაზაცაა. საქართველოში ინტენსიურად მიმდინარეობს ამ ძეგლების რეაბილიტაცია-რესტავრაცია, მაგრამ მეცნიერულ დონეზე ძეგლების დაზიანების მიზეზები და შემდგომში დაზიანების ამ მიზეზების აღმოფხვრისა და აღდგენის გზები საერთოდ არ არის შესწავლილი.

საქართველოში ისტორიული და კულტურის ძეგლები მართალია სახელმწიფოს მიერ კანონმდებლობითაა დაცული [3], მაგრამ აჯერ კიდევ არაა ჩამოყალიბებული და ლეგალიზებული კულტურული მემკვიდრეობის ეკოლოგიური პოლიტიკა. სახელმწიფოში ეკოლოგიური პოლიტიკის არ არსებობამ და ეკოლოგიური კულტურის დაბალმა დონემ გამოიწვია ისტორიული და კულტურის ძეგლების მდგომარეობის გაუარესება, ზოგიერთ შემთხვევაში კი სრული განადგურება.

ძეგლების მდგომარეობის გაუარესებას, როგორც ბუნებრივი, ასევე ანთროპოგენური ფაქტორები იწვევენ [4,5].

ბუნებრივი ფაქტორებიდან აღსანიშნავია:

- კლიმატური პირობები (ტემპერატურის ცვალებადობა, ნალექები, ქარი, გამოსხივების სახეები, ტენიანობა და ა.შ.);
- საშიში გეოდინამიკური მოვლენები (მეწყერული, ღვარცოფული, ეროზიული, დატბორვითი, კლდეზვარის, ქვათაცვენის, ხრამწარმოქმნის პროცესები, მიწის ძვრები, მიწისქვეშა წყლების მოქმედება და სხვა);
- ბიოლოგიური ფაქტორები (მცენარეები, ხავსები, ლიქენები, ბაქტერიები, სოკოები და სხვა ბიოლოგიური ორგანიზმები, რომლებიც აქტიურად ვრცელდებიან და მოქმედებენ ნაგებობათა საშენ მასალებზე);
- სტიქიური მოვლენები (წყალდიდობები, წყალმოვარდნები, ღვარცოფები, ქარიშხლები, ზვავები, ქარბორბალები, ხანძრები და ა.შ.).

ანთროპოგენური ფაქტორებიდან აღსანიშნავია:

- ემისიები ატმოსფერულ ჰაერში – სადაც დაზიანების სპექტრი საკმაოდ ფართოა და ძირითადად დამოკიდებულია ჰაერში დამაბინძურებლების სახეობაზე, კონცენტრაციაზე, ექსპოზიციის ხანგრძლივობაზე. დაბინძურების კრიტერიუმად მიჩნეულია ექვსი ყველაზე გავრცელებული დამაბინძურებელი (შეწონილი, მყარი ნაწილაკები (PM), გოგირდის დიოქსიდი

(SO₂), აზოტის დიოქსიდი (NO₂), ნახშირჟანგი (CO), ტროფოსფერული ოზონი (O₃) და ტყვია (Pb) [6].

- ხმაური-ვიბრაცია;
- საწარმოო დაბინძურება;
- საყოფაცხოვრებო და სანიაღვრე ჩამდინარე წყლები;
- სასოფლო სამეურნეო აგრესიული ქიმიკატები;
- სხვადასხვა სახის ნარჩენები;
- ძველის არადანიშნულებისამებრ გამოყენება;
- არქიტექტურული ლანდშაფტის ცვლილება, რაც შეიძლება გამოწვეული იყოს მსხვილი ობიექტების – რკინიგზის, ენერგეტიკული ობიექტების, ავტომაგისტრალების მშენებლობით და სხვა.

ისტორიული და კულტურის ძეგლების ეკოლოგიური რისკის შესაფასებლად, უნდა აღიწეროს ზემოქმედების ყველა ფაქტორი – სიძლიერის, ინტენსივობის და ალბათობის ხარისხის მიხედვით.

ისტორიული და კულტურის ძეგლების ეკოლოგიური მდგომარეობის შესაფასებლად, შემუშავდა მეთოდიკა [4], რომელსაც საფუძვლად დაედო ზემოქმედების ხარისხის განმსაზღვრელი ცნობილი მატრიცა [3]. მატრიცის ვერტიკალზე წარმოდგენილია ზემოქმედების გამომწვევი მოვლენის/პროცესის ალბათობა, ხოლო ჰორიზონტალზე ამ მოვლენის/პროცესის ინტენსივობა/სიძლიერე. ზემოქმედების გამომწვევი პროცესების ალბათობისა და ინტენსივობის კომბინაცია გვაძლევს ზემოქმედების ხარისხის შეფასების საშუალებას. ზემოქმედების ხარისხი პირობითად შევაფასეთ როგორც: დაბალი – L, საშუალო – M და მაღალი დონის – H (ნახ. 1).

ალბათობა	5	M	M	H	H	H
	4	M	M	M	H	H
	3	L	M	M	M	H
	2	L	L	M	M	M
	1	L	L	L	M	M
		1	2	3	4	5

ფაქტორების ინტენსივობა

ნახაზი 1. ზემოქმედების ხარისხის შესაფასებელი მატრიცა

როგორც მატრიციდან ჩანს, ზემოქმედების ხარისხის შესაფასებლად უნდა ვიცოდეთ თუ როგორია მოქმედების ფაქტორის ინტენსივობა (ძალა) და შევაფასოთ მისი გავლენა.

ქვით ნაშენი ძეგლების დაზიანებები, რომელიც ძირითადად ზემოთაღწერილი ეკოლოგიური ფაქტორებითაა გამოწვეული, მშენებლობაში გამოყენებული მასალების – ქვიშაქვა, ტუფი, კირქვა, მარმარილო, გრანიტი და ა.შ. სტრუქტურის შესწავლასა და დაზიანების ზომის დადგენას მოითხოვს. დაზიანების ეკოლოგიური ფაქტორის ლიკვიდაციის შემდეგ უკვე შესაძლებელია ძეგლის რეაბილიტაცია – რესტავრაციის დაწყება.

ქართულ არქიტექტურაში გამოყენებული მრავალი სახეობის სამშენებლო მასალას შორის ქვიშაქვას განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს. ქვიშაქვითაა ნაგები ქართული ხუროთმოძღვრების ისეთი ძეგლები როგორცაა – მცხეთის ჯვარი, სვეტიცხოველი, ატენის იონი, სამთავრო, თბილისის მეტეხი, ანანური, ბედიის, მოქვის, ილორის და კიდევ სხვა მრავალი ტაძარი. ასევე ქვიშაქვისა და ტუფოვანი ქვიშაქვის კლდეებშია ნაკვეთი უფლისციხე, დავით გარეჯისა და ვარძიის მონასტრები.

ქვიშაქვა დანალექი ქანია, რომელიც შედგება თიხოვანი, კარბონატული, კაჟმიწოვანი ან სხვა შედგენილობის მასალით შეცემენტებული ქვიშის მარცვლებისაგან. მარცვლის სიდიდის მიხედვით არჩევენ: წვრილმარცვლოვან (0.1 – 0.25მმ), საშუალომარცვლოვან (0.25 – 0.5მმ) და მსხვილმარცვლოვან (0.5მმ) ქანებს. სამშენებლო მასალად გამოყენებული ქანების სიმკვრივე 2250-2670 კგ/მ³, ფორიანობა – 0.69-6.7%, წყალშთანთქმა – 0.63-6.0% შეადგენს. ქვიშაქვის ფერი მის მინარევებზეა დამოკიდებული. ქანები შეიძლება იყოს თეთრი, ვარდისფერი, ნაცრისფერი, მოყვითალო-მომწვანო და ა.შ. ზღვიური დანალექი ქვიშაქვების გარდა ცნობილია ტუფოვანური ქვიშაქვებიც, რომლებიც ვულკანურ ამოფრქვევათა პროდუქტებსა შეიცავს [7].

ტუფი მსუბუქი, შეცემენტებული, ფოროვანი მთის ქანია. მაღალი დეკორატიული თვისებების გამო ძალიან კარგი სამშენებლო მასალაა. გეოლოგიური წარმოშობის მიხედვით არჩევენ ტუფების რამდენიმე სახეობას: ვულკანურს, კირქვულს (ტრაკვრტინი) და სილიკატურს (გეიზერიტი). ვულკანური ტუფებისაგან განსხვავებით კირქვული და სილიკატური ტუფები სხვადასხვა ნაირსახეობებს წარმოქმნიან [7,8].



ვარძია - ტუფოვანი ქვიშაქვა



სამთავისი – ცოლითური ტუფი

ტუფები ხასიათდებიან – გამძლეობით, სიმტკიცით, ძლიერი ყინვაგამძლეობით (50-600 ციკლი), ხმაურისა და სითბოს კარგი იზოლაციით, წყლისადმი მედეგობით, მცირე კუთრი წონით (0.75-1.6ტ/მ³), ისინი სიცხის, ყინვის და ტენიანობის კარგი ამტანებია, ადვილად დასამუშავებელი, შესანიშნავად უძლებენ სხვადასხვა ატმოსფერულ პირობებს, დიდ წინააღმდეგობას უწევენ გამოქარვის პროცესს, რის გამოც კარგად ძლებენ მრავალი წლის განმავლობაში. თუმცა ტუფების ზოგიერთი სახეობა ცუდი წყალმედვეია და დასველების შედეგად თავიანთ საუკეთესო თვისებებს კარგავენ [8]. საქართველოში უამრავ ტუფოვან საბადოებს შორის თავისი ფერთა და ლამაზი ტალღობრივი ნაყშებით განსაკუთრებული ადგილი ბოლნისის ტუფს უკავია, რომლითაც მოპირკეთებულია თბილისის სიონის ტაძარი, თბილისის პარლამენტის შენობა და ყოფილი მარქსიზმ-ლენინიზმის ინსტიტუტის თბილისის ფილიალის შენობა. ამ ტუფის გარდა ბოლნისის რაიონში მოიპოვება ტუფის სხვადასხვა ბუდობები – ნაცრისფერი, ყვითელი, მწვანე, თეთრი და მოვარდისფრო შეფერილობით. საქართველოში ძველთაგანვე დიდი გამოყენება ჰქონდა მესამეული პერიოდის ტუფის ბუდობებსაც, რომლებიც ქართლის სხვადასხვა რაიონებში მოიპოვება. მათ მომწვანო, იასამნისფერი, ყოლოსფერი, იისფერი შეფერილობა გააჩნიათ. თავისი განსაკუთრებული თვისებებით საინტერესოა ცოლითშემცველი ტუფები. ასეთი ტუფებითაა მოპირკეთებული სამშვილდის სიონის, აკაურთის, ჰუჯაბის, მარტვილის, ზედა ვარძიის, კავთისხევის, სოფელ მეტეხის, სამთავისის, თბილისის ანჩისხატის ეკლესიები, ასევე სვეტიცხოველის გუმბათის ყელი და კედლების ფრაგმენტები [1,2].

თითქმის ყველა შემთავრებული ეკოლოგიური ფაქტორი ფოროვან სამშენებლო ქვებზე მეტ-ნაკლებად ზემოქმედებენ. ასეთი სამშენებლო მასალების დაზიანების გამოწვევი ძირითადი მიზეზები – წვიმისა და გრუნტის წყლების, ასევე ჰაერში არსებული ნაერთების CO₂, SO₃, Cl⁻, NO₃⁻-ის ზემოქმედებაა. ამთავან ყველაზე აგრესიულად გოგირდის ნაერთები ითვლება, რომლებიც წყლის მოქმედებით გოგირდმჟავად გარდაქმნის შემდეგ ხსნიან ქვაში შემავალ მინერალებს და ქვის ზედაპირზე თაბაშირის შემცველ ქერქს წარმოქმნიან, რომელიც ქვის ნაადრევ დაბერებას და დაშლას იწვევს, ხოლო წყლის გადაადგილება ასეთი სტრუქტურის ქვის ფორებში, იწვევს მასში შემავალი მინერალების გახსნის, გამორეცხავს და შლის [9].

ამრიგად, ქვიშაქვითა და ტუფით ნაგები ძეგლების დაზიანებული ნაწილების სტრუქტურის შესწავლით, დაზიანების ხარისხის დადგენის, ამ დაზიანების გამოწვევი ეკოლოგიური ფაქტორების შესაძლო აღმოფხვრის შემდეგ შესაძლებელი ხდება საკვლევ ძეგლზე სარეაბილიტაციო და სარესტავრაციო სამუშაოების დაწყება.

ლიტერატურა-REFERENCES-ЛИТЕРАТУРА

1. ვალერიან ზუხბაია. ქართლის ცხოვრების ქვის ფურცლები. თბილისი “ნაკადული”, 1973, 167გვ.
2. http://dzeglebi.ge/leqsikoni/leqsikoni_a_.html
3. საქართველოს კულტურის სამინისტრო – საქართველოს კულტურის ძეგლები აფხაზური სახელმწიფო დაცვაზე.
4. Влияние экологических факторов на сохранение культурного наследия Памятники истории и культуры. www.zemly.ru/artikle76.
5. პეტრე წინწკალაძე. სამცხე-ჯავახეთის ზოგიერთი ისტორიული და კულტურის ძეგლის ეკოლოგიური მდგომარეობა. სამაგისტრო ნაშრომი ა(ა)იპ საქართველოს საპატრიარქოს ანდრია პირველწოდებულის სახელობის ქართული უნივერსიტეტი, თბილისი, 2011, 80გვ.
6. ქეთევან კორძახია. საქართველოს ატმოსფერული ჰაერის ხარისხობრივი მდგომარეობის შესწავლა და მისი დაბინძურებისგან დაცვის ზოგიერთი მეთოდი. სადისერტაციო ნაშრომი ეკოლოგიური დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად, თბილისი, 2012, 133გვ.
7. Геологический словарь в 2-х томах. М:Недра, под ред. К.Н.Паффенгольца, 1978.
8. Туфы и туфогенные песчаники. www.wulkono.ru/.../tufi-tufogennye_peschaniki.html
9. Rosario Aiello Zeolitik tuffs as building materials in Italy: A Review Natural Zeolites 93. D.W.Ming and F.A.Mampton, ads., p589-602.

ECOLOGICAL FACTORS AFFECTING SANDSTONE AND ZEOLITES USED IN GEORGIAN ARCHITECTURE

G.P.Tsintskaladze, T.N.Kordzakhia, V.G.Gvakharia*, P.G.Tsintskaladze*, M.G.Zautashvili, N.O.Burkiashvili

*Gamma Consalting Ltd

SUMMARY

Ecological factors affecting Georgian architectural monuments built with sandstone and zeolite tuff have been considered and systematized.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ГРУЗИНСКОЙ АРХИТЕКТУРЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ТУФЫ И ПЕСЧАНИКИ

Г.П.Цинцкаладзе, Т.Н.Кордзахия, В.Г.Гвахария*, П.Г.Цинцкаладзе*, М.Г.Зауташвили, Н.О.Буркиашвили

*О.О.О. «Гамма Консалтинг»

РЕЗЮМЕ

Рассмотрено и систематизировано воздействие экологических факторов на цеолитсодержащие туфы и песчаники архитектурных памятников Грузии.

RESEARCH OF LONG-TERM POLLUTION BY PETROLEUM PRODUCTS WITH GC/MS

Avtandil Dolidze, Irma Mikadze, Nino Kavtaradze, Teimuraz Uchaneishvili,
Liparit Dolidze, Vladimer Tsitsishvili

Use of territories of the former military airfields in the civil purposes is a priority. Monitoring of these polluted territories for providing opportunities for their further civilian use is necessary. On the basis of results of monitoring the recommendations of rehabilitation will be developed. GC/MS researches of territories polluted by petroleum products at several airfields in West and East Georgia (Kopitnari and Vaziani) are carried out. Soil samples were taken from a 15-215 cm depth. It is established that in places of long-term pollution a partial degradation of initial petroleum products by biological agents of the soil takes place. It was found that even after a long period in the contaminated areas the transformation of a part of petroleum products into the more hazardous residues occurs. Therefore, prior to the transfer of these territories for the civilian applications preliminary monitoring and elimination of residual pollution are necessary.

1. Introduction

Prior to civilian use of former military airfields, it is necessary to undertake ecological monitoring, remediation and rehabilitation of revealed contaminated areas and buildings and the study of the further rational application possibilities. Ideally the bases should be involved in community activities. In this respect there is considerable international experience [1]. It is desirable that appropriate regulations of legal issues are carried out whilst taking into consideration local conditions and possibilities. Unfortunately, military conflicts in recent years in the South Caucasus resulted in changes in the priorities of civilian and military leaders as well as delays in demilitarization programs. The aforementioned reclamation of the military airfields moved to the background in resulting of difficulties in obtaining financing.

In Georgia as well as along the Turkish border and Black Sea coast many military bases were located. These sites were subsequently found to be heavily contaminated with obsolete and dangerous residues (e.g. rocket fuel components) that were abandoned at the sites after the withdrawal of the Russian troops. Environment and security priority areas in Georgia also includes former military bases and military conflict zones (see Fig.1). From the 10 existing military airfields in Georgia only four of them are active, and the others are transferred to local authorities or are preparing for transfer. The majority of the former military bases are cancelled, and the dangerous residues are neutralized, for example the strategic bomber airfield of Meria. The main attention is given to the rehabilitation of the territories polluted by petroleum products, but shortage of the finance blocks continuation of the further works. Our working group has experience in neutralization of some liquid rocket fuel components (Melange and Samin).

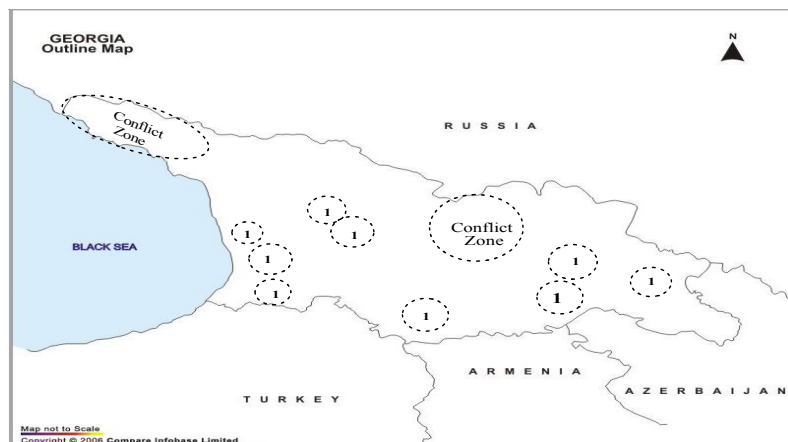


Figure 1. Former Military Airfields and Conflict Zones

GC/MS, also microbiological investigations of polluted areas of former military bases are necessary for handling of less contaminated territories. Monitoring and elaboration of recommendation for remediation works have been conducted on the less contaminated territories of former military bases as well [2].

2. Experimental

Investigation of Kopitnari Airfield polluted territories in Western Georgia with using of GC/MS and microbiological (for biological degradation assessment) methods were carried out at the first stage. Earlier in 2003 German experts conducted visual survey of Shiraqi former military airfield and made recommendations. According to this information the most polluted areas of presumably contaminated territories were selected at Kopitnari Airfield: lubricant warehouse, special warehouse for explosive materials and aircraft stations.

At Vaziani airfield the most contaminated spots with oil products are lubricant warehouses, aircraft refuelling stations that are located on the both sides of take-off run way. It is significant to note that during August 2008 armed conflict the airfield was bombed, although the take-off run way was not damaged. 150-150 samples were taken from each airfield.

Kopitnari Airfield was built and put into operation in 1958-1960 years. The Civilian Airfield was operating along with the military airfield for years. It was renting military take-off runway. The fighters with appropriate infrastructure primarily were situated at the military airfield. The samples were taken at the perimeter and within it using „cross shape” rule at Kopitnari former military airfield. The samples were taken nearby oil-products container (specifically where the most containers are located, as well as under ground and within the territory). The samples were taken from 15 cm depth cut. In some cases the samples were taken from 100 cm, 150 and 215 cm depth cut. The process of sampling and transportation is shown (Fig. 2-4). These samples preliminary were dried and treated with solvent and extracts were placed into GC/MS (Fig. 5). The spectrum of each sample is presented in 10-12 pages and contains information about 50-60 compounds. In some cases along with these samples the water samples were taken as well.

It should be noted, that GC/MS researches GC/MS (HP 6890/5973-USA) are carried out according to the ISO and DIN standards (soil characteristics on PDH content, DIN-ISO 9377-2; PDH identification ISO-16703:2008; water characteristics PDH identification ISO-9377-2). Purification of acetone, heptane, hexane and toluene are necessary according to these standards. Accurate protection of methodology is necessary, the extraction and device calibration are required as well. All these works were performed successfully and obtained results are reliable. Microbiological researches, for assessment of activity of local degrading bacteria on the contaminated territories are carried out as well.

3. Results and Discussion

GC/MS analysis of samples, taken from Kopitnari airfield shows, that the most of the territory is contaminated and significantly exceeds contamination accepted standards in Georgia 1000 mg/1 kg per soil. In some cases the contamination is 100 times more than the norm. According to the rough estimation 15% of the territory is not polluted, middling contaminated territory is 70%, and badly contaminated is 15%. 40% of the aircraft stations territories are not contaminated, but 60% is middling contaminated. Badly contaminated territory of lubricant warehouse coincided with the location of over ground iron containers, where the oil-products were placed. Railway deadlock was constructed out of the lubricant warehouse territory, from there was passing pumping of oil-products from over ground and underground containers. Most of the territory with it's infrastructure is middling contaminated, but soil, that covers underground containers is contaminated below normal.

On the Vaziani Airfield the contamination level exceeds the norms several times as well. It is significant to note that at this territory the depth contamination is revealed as opposed to Kopitnari. It seems in Vaziani is granular soil and oil products residues reach in depth 2 m or deeper. It is significant to note that contamination in depth is not distributed equally. In other words the contamination maximum at one point located in different depths. The regularity is not followed and may be it should not because the contamination quantity is different on the assumption of different soil type and time. The

soil is quite soft in Vasiani and the residues easily deposited in fatty clay layer. It is significant to note that during August 2008 military conflict the territory was bombed and the situation nowadays is more complicated. In case of Vaziani airfield, currently the territory of lubricant warehouses and aircraft refuelling stations are more polluted. Maximum contaminated spots are located on the surface or in depth cut 100-150 cm.



Figure 2



Figure 3



Figure 4



Figure 5

4. Conclusions

Some of the former military bases, that are located on the territory of Georgia are abandoned. Meria strategic bomber airfield with whole infrastructure was handed over to municipal authorities. The inspection was not carried out since Russian military forces withdrawal. The monitoring at Kopitnari and Vaziani airfield territories will promote the estimation of the negative military impact. That will stimulate further rehabilitation process. By means of GC/MS method enough materials are collected and studied. That is necessary for recovery of polluted environment.

It should be noted that with GC/MS method has confirmed that in long term contaminated places the unit weight of degraded fragments of initial oil products by soil biologic agents has increased. It was found that even after a long period in the contaminated areas the transformation of a part of petroleum products into the more hazardous residues occurs. GC/MS research about residual oil products material structure of Kopitnari former military airfield contaminated territories are obtained. According to the averaging data of various polluted sites, content of paraffin (C₈-C₁₂) was 1.5-6%; aromatic hydrocarbons: monocyclic 0.2-1.2%; bicyclic 0.4-9.3%; tricyclic (anthracene, phenanthrene, cyclopentaphenanthrene, benzofluorene) 0.8-11.8%; tetracyclic (pyrenes, chrysenes, triphenylenes) 1.8-11.3%; pentacyclic

(benzpyrene, benzacephenanthrylene) 0-15.7%; hexacyclic (dibenzopyrenes, indenopyrenes) 0-3.6%; aromatic ketones 0-9.3%; aromatic chlorine derivatives 0-9.2%; aromatic esters 29.4-78.2%. High molecular phenols, complicated amines, aza- and sulfur compounds are presented in small quantities as well. It should be noted, that content of carcinogenic compounds in some cases is maximum and achieves 42.4%. Rapid reduce of paraffin opposite to the initial amounts probably is caused by the local microorganisms degradation, extended amount of condensed aromatic compounds and aromatic esters is also marked, as a result of long-term influence of environmental factors. Study with GC/MS shows that the most of the territories are very contaminated and significantly exceeds contamination accepted standards also for Vaziani airfield. In some way, the phytoremediation processes of local plants have an influence on decreasing of pollution [3-8].

Some experts counted that in case of transfer of former military bases for civil purposes, after the 5 years of climatic impact, surface of soils are purified and there is no problem for usage. Our data of monitoring of Kopitnari former military airfield polluted territories shows, oil product transformation dangerous residues are collected in the depth of soil. In our opinion, implementation of preliminary monitoring of polluted sites is necessary for each case and after receiving of ecologically friendly results these territories will be transferred for civil purposes.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. "New Life for Former Military Bases". Office of Economic Adjustment, Arlington, Virginia, 2002, p.16;
2. A.Dolidze. Priorities and Experiences in disposal of Surplus Munitions Materials in Georgia, TR-AVT 115 "Environmental Impact of Munitions and Propellant Disposal". 2007, Sofia, Bulgaria, NATO, RTO, publ. Feb. 2010, 3-7;
3. Microorganisms and protection of soils. Ed. D. Zviagintsev. M., Publ.MSU, 1989, 206 pp;
4. D. Goleman, E. Odum, D.Crossley. Soil Biology, Soil Ecology and Global Change, Biol. Fert. Soils, 1992, v14, N2, p.104-111;
5. A.Dolidze, Z. Lomtadze, R.Uridia, I. Mikadze, N. Tserodze. Microbiological investigation of Kopitnari military airfield territory polluted by oil products. Proceedings of the Georgian national academy of sciences, 2008, v. 34, N 2, p.197-201;
6. A. Dolidze, T. Akhalaia, D. Supatashvili, I.Mikadze, A. Goletiani. Problems of military ecology and their solutions in small countries. Proceedings of the Georgian national academy of sciences, 2007, v.33, N 3, p.355-359;
7. N. Barbakadze, M.Stepanishvili, I.Mikadze, A.Dolidze. Rehabilitation of soil and wastes on territories of former military bases in Georgia. Georgia chemical journal. 2005, 5(6), p. 630-633;
8. A.Dolidze, D. Supatashvili. Demilitarization of obsolete munition and monitoring of polluted territories in Georgia. Symposium NATO/RTA AVT-177“ Muniton and Propellant Disposal and its Impact on the Environment” 17-20 October, 2011, Edinburgh, UK. p.1

ნავთობპროდუქტებით ბრძოლაშიანი დაზიანებების კვლევა GC/MS გამოყენებით

ავთანდილ დოლიძე, ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე,
თეიმურაზ უჩანეშვილი, ლიპარიტ დოლიძე, ვლადიმერ ციციშვილი

რეზიუმე

ყოფილი სამხედრო აეროდრომების ტერიტორიების გამოყენება სამოქალაქო მიზნებისათვის პრიორიტეტულია. აუცილებელია ამ დაზიანებული ტერიტორიების მონიტორინგი შემდგომი სამოქალაქო გამოყენების შესაძლებლობების შესაქმნელად. მონიტორინგის შედეგების

საფუძველზე შემუშავდება რეაბილიტაციის რეკომენდაციები. ჩატარებულია დასავლეთ და აღმოსავლეთ საქართველოში განლაგებული ორი აეროდრომის (კოპიტნარი, ვაზიანი) ნავთობპროდუქტებით დაბინძურებული ადგილების კვლევა ქრომატო-მას-სპექტრომეტრიის (GC/MS) გამოყენებით. ნიადაგის ნიმუშები აღებული იყო 15-215 სმ სიღრმეზე. დადგენილია, რომ გრძელვადიანი დაბინძურების ადგილებში ხდება საწყისი ნავთობპროდუქტების ნაწილობრივი დეგრადაცია ნიადაგის ბიოლოგიური აგენტებით. თუმცა, ხანგრძლივი პერიოდის გასვლის შემდეგაც დაბინძურებულ ტერიტორიაზე დადგენილია ნავთობპროდუქტების ნაწილის ტრანსფორმაცია უფრო სახიფათო ნარჩენებად, რის გამოც აუცილებელია სამოქალაქო გამოყენებამდე აღნიშნული ტერიტორიების როგორც წინასწარი მონიტორინგი და ნარჩენი დაბინძურების აღმოფხვრა, ისე გასუფთავებული ტერიტორიის მონიტორინგი.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОСРОЧНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТАМИ С ПОМОЩЬЮ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.В.Долидзе, И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Т.Г.Учанеишвили, Л.А.Долидзе,
В.Г.Цицишвили

РЕЗЮМЕ

Использование территорий бывших военных аэродромов в гражданских целях является приоритетом. Необходимо провести мониторинг этих загрязненных территорий для создания возможностей последующего гражданского применения. На основе результатов мониторинга будут разработаны рекомендации по реабилитации территории. С помощью хромато-масс-спектрометрии (GC/MS) нами проведены исследования территорий двух аэродромов в Западной и Восточной Грузии (Копитнари и Вазяни), загрязнённых нефтепродуктами. Образцы почвы были взяты с глубины 15-215 см. Установлено, что в местах долгосрочного загрязнения происходит частичная деградация начальных нефтепродуктов биологическими агентами почвы. При этом установлено, что даже после длительного периода в загрязнённых местах происходит трансформация части нефтепродуктов на более опасные отходы. Поэтому до передачи таких территорий для гражданского применения необходимы как предварительный мониторинг и ликвидация остаточного загрязнения, так и последующий мониторинг очищенных участков.

ბიოლითონების როლი ცოცხალ ორბანოზში

იამზე ბემკენაძე, ნანა ჟორჟოლიანი, ვლადიმერ ციციშვილი, მაია გოგალაძე,
ირინა ლომთაძე, ლია გოგუა, სპარტაკ უროტაძე

ნაჩვენებია, მიკროელემენტების როლი ცოცხალ ორბანოზში მიმდინარე ფიზიოლოგიურ და ბიოლოგიურ პროცესებში. ისინი სხვადასხვა ფორმით ღებულობენ მონაწილეობას მეტაბოლიზმში, კერძოდ ნივთიერებათა ტრანსპორტირებაში და სინთეზში; შედიან ფერმენტების, ჰორმონების და ვიტამინების (B₁₂) შემადგენლობაში. ორბანოზში მრავალ სპეციფიკურ ნაერთში ასრულებენ ფუნქციონალურ როლს. მონაწილეობენ ცილების სინთეზში, სისხლის შედეგებაში, სუნთქვაში, ცილოვან და ნახშირწყლოვან მიმოცვლაში.

ცნობილია, რომ ცოცხალი ორბანოზის ყველაზე პრიმიტიულ ფორმებსაც კი არ შეუძლიათ უზრუნველყონ სასიცოცხლო პროცესები ბიოლითონების მონაწილეობის გარეშე. მათი როლი და ფუნქცია ცოცხალ ორბანოზში მრავალმხრივია. ლითონები, რომლებიც ამჟღავნებენ მუდმივ ჟანგვით რიცხვს (Ca, Na, K, Mg და სხვა) ე. წ. მაკროელემენტები (მათი შემცველობა ორბანოზში 10⁻² %-ია) წარმოქმნიან ფუნდამენტურ სისტემებს „in vivo“; ისინი წარმოადგენენ მყარი საყრდენი სტრუქტურების (ხრტილოვანი და ძვლოვანი ქსოვილების) საფუძველს, განსაზღვრავენ მთლიანობაში ორბანოზის გარემოს თვისებებს: ქმნიან ელექტროლიტურ არეს pH-ის განსაზღვრული მნიშვნელობით, ოსმოსურ წნევას; უზრუნველყოფენ ფუძე-მჟავური წონასწორობის განსაზღვრულ ზღვრებში შენარჩუნებას და ზოგიერთი ნივთიერებების ნაწილაკების კოლოიდურ მდგომარეობას. მეცნიერთა გამოკვლევები დადასტურებულია, რომ მიკროელემენტები (შემცველობა ცოცხალ ორბანოზში 10⁻³ – 10⁻⁵ %-ია) ასევე მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ ცოცხალ ორბანოზში მიმდინარე ფიზიოლოგიურ და ბიოლოგიურ პროცესებში, უპირატესად ბიოკორდინაციული (ხელაჭური) ნაერთების სახით [1-4].

ლითონები სხვადასხვა ფორმით ღებულობენ მონაწილეობას მეტაბოლიზმში, ნივთიერებათა ტრანსპორტირებაში და სინთეზში, ცილოვან, ნახშირწყლოვან და ცხიმოვან მიმოცვლაში. მათ აქვთ უნარი ოპტიმალურ დოზებში აქტიურად იმოქმედონ ცოცხალი ორბანოზის ზრდა-განვითარებაზე, გამრავლებაზე, პროდუქტიულობაზე, დაავადებების მიმართ მდგრადობაზე. ისინი შედიან ფერმენტების (კოენზიმ A, კარბონჰიდრაზა, ქსანთინოდეჰიდროგენაზა და სხვ.) შემადგენლობაში, ადვილად ჰიდროლიზებადი ლითონები (Mg, Zn) მონაწილეობენ ფერმენტული ჰიდროლიზის რეაქციებში. ფერმენტები — უნიკალური კატალიზატორებია, რომლებიც ფლობენ მოქმედების წარმოუდგენელ ეფექტურობას და მაღალ სელექტიურობას. დღეისათვის ცნობილია 2000 ფერმენტი, რომელთაგან ბევრი ახდენს ერთი რეაქციის კატალიზს. ფერმენტების დიდი ჯგუფის აქტივობა მუდამდებია მხოლოდ არაცილოვანი ბუნების ნაერთების არსებობისას, რომელთაც უწოდებენ კოფაქტორებს. კოფაქტორების როლში გამოდიან ლითონთა იონები ან ორბანული ნაერთები. ფერმენტების დაახლოებით მესამედი აქტივირდება გარდამავალი ლითონებით. ელემენტების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების მსგავსება განაპირობებს მათი ბიოლოგიური აქტივობის მსგავსებას და ურთიერთ ჩანაცვლებადობას. იონების ურთიერთჩანაცვლებისას შეიძლება ადვილი ჰქონდეს ბიოლოგიური აქტივობის გაძლიერებას (სინერგიზმს) ან ჩახშობას (ანტაგონიზმს). რკინის შემცველი ფერმენტების დიდი ჯგუფი, რომლებიც აკატალიზებენ ელექტრონების გადატანას მიტოქონდრიაში ეწოდებათ ციტოქრომები. სულ ცნობილია დაახლოებით 50 ციტოქრომი. ისინი ასევე წარმოადგენენ ფერმენტების აქტივატორებს და ინჰიბიტორებს. ბიოლითონები ე.წ. მიკროელემენტები (შედიან რა მეტალოფერმენტების და მეტალოპროთეიდების შემადგენლობაში, განსაზღვრავენ მრავალი ბიოქიმიური პროცესის

ნორმალურ მიმდინარეობას. 700 გამოვლენილი ფერმენტებიდან მეოთხედზე მეტი მეტალოფერმენტია. მეტალოპროტეიდებში, რომლებიც არ ამჟღავნებენ კატალიზურ ფუნქციას, ლითონის ბმა პროტეინთან განსაკუთრებით მტკიცეა. მათი ფუნქციაა – ელექტრონის, წყალბადის, ჟანგბადის და ზოგიერთი ლითონის გადატანა. ლითონები, რომლებიც ამჟღავნებენ ცვლად ჟანგვით და საკოორდინაციო რიცხვს (Cu, Fe, Mo და სხვა.) არეგულირებენ მრავალ ჟანგვა-აღდგენით პროცესებს. თითოეული მათგანი ცოცხალ ორგანიზმში ასრულებს მხოლოდ მისთვის დამახასიათებელ ფუნქციას ნივთიერებათა ცვლის პროცესში, შედიან ჰორმონების (ინსულინი, ფარისებრი ჯირკვალი და სხვა) და ვიტამინების (B₁₂) შემადგენლობაში. ორგანიზმის მრავალ სპეციფიკურ ნაერთში ასრულებენ ფუნქციონალურ როლს (ATF, ჰემოგლობინი, მიოგლობინი). ცილების სინთეზში მონაწილეობენ: Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Cr; სისხლის შედგებაში – Co, Ti, Cu, Mn, Ni, Zn; სუნთქვაში – Mg, Fe, Cu, Zn, Mn. ცოცხალ ორგანიზმში ლითონთა იონების კონცენტრაცია მკაცრად კონტროლდება, ძირითადად ცილების და ჰორმონების საშუალებით. ლითონ-ლიგანდის ჰომეოსტაზის (ჰომეოკინეზის) დარღვევა ორგანიზმში იწვევს გარკვეულ პათოლოგიებს, ფერმენტების ინაქტივაციას და სხვა [2-5]. ადამიანისა და ცხოველის ორგანიზმში აღმოჩენილია 70-ზე მეტი ქიმიური ელემენტი, ადამიანის სისხლში - 30-ზე მეტი, ხოლო ძვლებში დაახლოებით 30 ელემენტი. ჩვეულებრივ რძეში – 20. მაკრო- და მიკროელემენტები ასრულებენ პრინციპულად განსხვავებულ ფუნქციებს ცოცხალ ორგანიზმში. ისინი მაკროელემენტებისაგან განსხვავებით არათანაბრად არის განაწილებული ქსოვილებს შორის და ხშირად ახასიათებთ განსაზღვრული ტიპის ქსოვილებისა და ორგანოებისადმი სწრაფვა. მიკროელემენტების უმრავლესობა ძირითადად შედის ღვიძლის ქსოვილებში; იგი მიკროელემენტების “დეპო”. ზოგიერთი მიკროელემენტი ამჟღავნებს სწრაფვას განსაზღვრული ქსოვილებისადმი (იოდი-ფარისებრი ჯირკვლისადმი, ფტორი-კბილის ემალისადმი, თუთია - კუჭქვეშა ჯირკვლისადმი, მოლიბდენი - თირკმლისადმი და ა.შ.). მაკროელემენტების შემცველობა ქსოვილში საკმაოდ მუდმივია და შედარებით დიდი გადახრა (დროებითი) ნორმისგან შეთავსებადია ორგანიზმის ცხოველმოქმედებასთან. მიკროელემენტებისათვის პირიქით – მისი შემცველობის უმნიშვნელო გადახრა ნორმისაგან იწვევს მძიმე დაავადებებს. ფტორის ნაკლებობა კბილების კარიესს, იოდის დეფიციტი – ენდემურ დაავადებას. მოლიბდენის სიჭარბე – ენდემურ პადარას. ორგანოებსა და ქსოვილებში ცალკეული მიკროელემენტების შემცველობაზე ანალიზი მგრძობიარე დიაგნოსტიკური ტესტია, რაც საშუალებას გვაძლევს ვუმკურნალოთ სხვადასხვა დაავადებებს. სისხლის პლაზმაში თუთიის კონცენტრული შემცველობა შედგება მიოკარდიის ინფარქტისა; სისხლში ლითიუმის შემცველობის შემცირება ჰიპერტონიის მაჩვენებელია; ზურგის ტვინის სითხეში სპილენძის კონცენტრაცია მიუთითებს ცენტრალური ნერვული სისტემის დაავადებაზე. მიკროელემენტების შემცველობა იცვლება ასაკთან ერთად: თირკმელში კადმიუმის კონცენტრაცია და ღვიძლში მოლიბდენის კონცენტრაცია იზრდება ასაკთან ერთად; ორგანიზმში თუთიის მაქსიმალური რაოდენობაა სქესობრივი მომწიფების პერიოდში, ხოლო მინიმალური – მოზუცებულობაში; ვანადიუმის და ქრომის შემცველობა მნიშვნელოვნად მცირდება ასაკთან ერთად. ცოცხალი ორგანიზმის ზოგიერთი ორგანოების ქიმიური შემადგენლობის ანალიზით მეცნიერები აკეთებენ დასკვნებს არა მარტო ფიზიოლოგიური არამედ, ორგანიზმის ფსიქიკური მდგომარეობის შესახებ. ცნობილია, რომ თუთიის შემცველობა სისხლში იზრდება სტრესის დროს, ინფარქტამდე ადრე ხდება სისხლში ნიკელის და მანგანუმის შემცველობის გაზრდა, აგრესიული ხალხის თმებში (როგორც ზრდასრულში, ისე მოზარდში) ადგილი აქვს Pb, Fe, Cd, Ca და Cu შემცველობის გაზრდას და Zn, Li, Co შემცველობის შემცირებას. ორგანიზმში ელემენტის არასაკმარისი რაოდენობა იწვევს მისი ზრდა-განვითარების არსებით შეფერხებას. ეს აიხსნება იმ ფერმენტების აქტივობის შემცირებით, რომლებშიც შედიან ეს ელემენტები. მათი დოზის მომატებისას ორგანიზმის საპასუხო რეაქცია იზრდება, არღვევს ნორმას (ელემენტის ბიოტიკური კონცენტრაცია). დოზის შემდგომი გაზრდისას ჭარბი ელემენტის ტოქსიკური მოქმედების გამო ხდება ფერმენტის ფუნქციონირების შემცირება და

შემდგომი გაზრდა იწვევს ლეტარულ ეფექტს. ბიოგენური ელემენტის დეფიციტი, სიჭარბე და არახელსაყრელი თანაფარდობა უარყოფითად მოქმედებს ორგანიზმზე. არსებობს მოსაზრება, რომ შხამების მოქმედება დაკავშირებულია განსაზღვრული ფუნქციონალური ჯგუფების ბლოკირებასთან. ამრიგად, როდესაც მიკროელემენტების კონცენტრაცია აჭარბებს ორგანიზმში ბიოტიკურ კონცენტრაციას, იგი ამჟღავნებს ტოქსიკურ ზემოქმედებას. ძალიან მცირე კონცენტრაციებისას ტოქსიკური ელემენტები არ ავლენენ მანე მოქმედებას ცოცხალ ორგანიზმებზე. მაგ. დარიშხანი მიკროკონცენტრაციებისას ავლენს ბიომასტიმულირებელ ზემოქმედებას და ექიმები ნიშნავენ აპეტიტის გასაუმჯობესებლად. ზოგადად კი დარიშხანი ძლიერი შხამია; არღვევს გულ-სისხლძარღვთა სისტემას და აზიანებს ღვიძლს, თირკმელს. შესაბამისად, არ არსებობენ ტოქსიკური ელემენტები, არამედ არის ტოქსიკური დოზები. ამრიგად, ელემენტების მცირე დოზა – წამალია, დიდი დოზა – შხამი. **“ყველაფერი შხამია და არაფერი არ არის მოკლებული შხამიანობას, მხოლოდ დოზა ქმნის შხამს შეუმჩნეველს” - პარაცელსი.** დადგენილია, რომ ზოგიერთ ბიოგეოქიმიურ ზონაში ადგილი აქვს განსაზღვრული მიკროელემენტების სიჭარბეს ან ნაკლებობას, რაც იწვევს ამ ტერიტორიაზე დაავადებების წარმოშობას, რომელთაც ენდემური დაავადება ეწოდება. ისინი ატარებენ ენდემურ ხასიათს. მაგ. რკინის ნაკლებობისას ორგანიზმში ვითარდება ანემია, რადგანაც ის შედის სისხლის ჰემოგლობინში, მაგრამ სიჭარბე იწვევს თვალის და ფილტვების სიდეროზს, რაც დაკავშირებულია რკინის ნაერთების დაგროვებასთან ამ ორგანოების ქსოვილში. სომხეთში - ნიადაგებში მოლიბდენის მაღალი შემცველობის გამო მოსახლეობის 37% დაავადებულია პადარით. ორგანიზმში სპილენძის დეფიციტმა შეიძლება გამოიწვიოს სისხლძარღვების დესტრუქცია, ძვლების პათოლოგიური ზრდა, შემაერთებული ქსოვილის დეფექტი, ასაკოვან ადამიანებში – კიბოს დაავადებები, ბავშვებში – ტვინის დაავადება (მენიენჯის სინდრომი), რადგანაც ტვინში არ არის საკმარისი ციტოხრომოქსიდაზი. ორგანიზმში სპილენძის სიჭარბე (ჰიპერმიკროელემენტოზი) იწვევს ფსიქიკის დარღვევას და ზოგიერთი ორგანოების პარალიზს (ვილსონის დაავადება) [6-8].

ამრიგად, დღეისათვის ცალსახად შეიძლება ითქვას, რომ ცოცხალ ორგანიზმში არა მარტო არსებობს ყველა ელემენტი, არამედ თითოეული მათგანი ასრულებს მკაცრად განსაზღვრულ ფუნქციას უპირატესად კოორდინაციული (ხელატური) ნაერთების სახით, რომელთა კონცენტრაცია კონტროლდება მკაცრად და მათი სიჭარბე ან უკმარისობა იწვევს ორგანიზმის ფიზიოლოგიური პროცესების მოშლას და რიგ პათოლოგიებს. ამით აიხსნება ის, რომ მაკრო- და მიკრობიოლითონებმა ე.წ. “სიცოცხლის ლითონებმა” მიიპყრო მკვლევართა ფართო წრის ყურადღება, ამიტომაც მიკროელემენტებმა კპოვეს ფართო გამოყენება მედიცინაში, მიკროსასუქებში, მეცხოველეობაში და თევზის წარმოებაში.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Dobrinina N.A. Bio-inorganic chemistry. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 2007, 36 p.
2. R.J.P. Williams. “Bio-inorganic chemistry” Its conceptual evolution. Coord. Chem.Rev. 1999, v. 100, p. 573-610.
3. Shriver & Atkins. “Inorganic Chemistry” 4th Edition. (P.Atkins, T.Overton, J.Rourke, M.Weller, F.Armstrong). Oxford, University Press, 2006.
4. Ю.М.Киселев, Н.А.Добрынина. Химия координационных соединений. М. Академия, 2007 гл.6.
5. ა.შველაშვილი. “ბიოარორგანული და ბიოფიზიკური ქიმიის შესავალი”. თბილისი, 1998, 379 გვ.

6. Т.И. Рыбкин. Биологическое и токсическое действие химических элементов и их неорганических соединений на организм человека, Новомосковск, 1999, с.92.
7. http://alhimik.ru/kunst/man's_elem.html.
8. Химия Биогенных элементов. Под ред. Ю.А.Ершова. М.: Высш. шк. 1998 - 2000 с.

ROLE OF BIOMETALS IN LIVE ORGANISMS

Iamze Beshkenadze, Nana Zhorzholiani, Vladimer Tsitsishvili, Maia Gogaladze,
Irina Lomtadze, Lia Gogua, Spartak Urotadze

SUMMARY

Role of microelements in physiological and biological processes of live organisms has been shown. Microelements participate in various form in metabolisms, in transportation and synthesis of compounds; they are presented in the form of ferments, hormones and vitamins (B₁₂). Microelements carry out functional role in many specific substances, they participate in protein synthesis, blood coagulation, respiration, protein and carbohydrate exchange.

РОЛЬ БИОМЕТАЛЛОВ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

И.Бешкенадзе, Н.Жоржوليანი, В.Цицишвили, М.Гогаладзе, И.Ломтадзе, Л.Гогуа,
С.Уротадзе

РЕЗЮМЕ

Показана роль микроэлементов в физиологических и биологических процессах живых организмов. Микроэлементы в различной форме участвуют в метаболизме, в транспорте и синтезе соединений; они представлены в виде ферментов, гормонов и витаминов (B₁₂). Микроэлементы осуществляют функциональную роль многих специфических веществ участвуя в синтезе белка, свертываемости крови, дыхании, белковом и углеводном обмене.

INTRAMOLECULAR MOTION IN BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS

V.Tsitsishvili, E.Kemertelidze*, M.Alania*, V.Vachnadze*

**Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochimistry*

Molecular mechanisms of pharmacological action of large biologically active organic compounds are determined by their spatial structure. The molecules with resembling structures display similar action. Resemblance of the molecular structures or similar location of the molecular fragments in the case of a non-rigid structure are defined by the possibility of intra-molecular transitions. NMR ^1H and ^{13}C relaxation methods were used for the research of intra-molecular motion in biologically active compounds prepared on the basis of natural plant raw materials. Some effects of hindered rotation of methyl groups bonded to nitrogen, oxygen, and sp^2 -carbon atoms were revealed and considered in terms of electron (aquamine) or steric factors. Conformational transitions were observed in epialloaimalicinoids and maidine diastereomers as well as in polycyclic (flavanones) and macrocyclic (talmine, platiffiline, d-otosenine, carpaine) compounds. As for the experimental data, in flavones the B cycle freely rotates and the rotation axis is located at the AC cycle plane, while in flavanones the same rotation and fast conformational transitions in the C cycle take place. In a microsecond scale, flavonoles are rigid nonplanar space molecules, and, for compounds with the asymmetrically substituted B cycle, a new type of space isomerism was considered. A complex pattern of intra-molecular motion in carpaine was considered, including hindered rotation of methyl groups, the conformational transitions in piperidine cycles, and the pseudo-segmental motion of methylene chains.

Introduction. Molecular mechanisms of pharmacological action of large biologically active organic compounds are determined by their spatial structure. Thus, as a rule, the structural similarity leads to similar biological activity. In most cases, the structural similarity is defined by the same spatial location of characteristic fragments of molecules, and a very important role here is played by the factor of possibility to realize the intramolecular motion.

Thus, information on the nature of the intramolecular motion in molecules of complex structure is important for the understanding and prediction of biological activity of these compounds; the experimental study of this issue is of great scientific and practical interest. A unique opportunity to conduct experimental research of intramolecular movements gives nuclear magnetic resonance spectroscopy, in particular measurements of relaxation times.

Relaxation of nuclear spins requires a microscopic mechanism for a nucleus to change orientation with respect to the applied magnetic field and/or interchange energy with the surroundings (called the lattice). The most common mechanism is the magnetic dipole-dipole interaction between the magnetic moment of a nucleus and the magnetic moment of another nucleus or other entity (electron, atom, ion, molecule). This interaction depends on the distance between the pair of dipoles (spins) r_{ij} , but also on their orientation relative to the external magnetic field.

Molecular reorientation or tumbling can then modulate these orientation-dependent spin interaction energies. According to quantum mechanics, time-dependent interaction energies cause transitions between the nuclear spin states which result in two separate processes of nuclear spin relaxation, each with their own time constants. One process, associated with T_1 , is responsible for the loss of signal intensity. The other process, associated with T_2 , is responsible for the broadening of the signal. Stated more formally, T_1 is the time constant for the physical processes responsible for the relaxation of the components of the nuclear spin magnetization vector \mathbf{M} parallel to the external magnetic field, \mathbf{B}_0 (which is conventionally oriented along the z axis). T_2 relaxation affects the components of \mathbf{M} perpendicular to \mathbf{B}_0 .

The application of time-dependent perturbation theory in quantum mechanics shows that the relaxation rates (and times) depend on spectral density functions that are the Fourier transforms of the autocorrelation function of the fluctuating magnetic dipole interactions [1]. The form of the spectral

density functions depend on the physical system, but a simple approximation called the BPP theory [2] is widely used. This theory makes the assumption that the autocorrelation function of the microscopic fluctuations causing the relaxation is proportional to $\exp(-t/\tau_c)$, where τ_c is called the correlation time of tumbling motion of molecules affecting on the local magnetic field disturbance.

For liquids the correlation time τ_c is on the order of picoseconds, and as follows from the BPP theory, $T_1 = T_2$. Taking for example the H₂O molecules in liquid phase, calculated proton magnetic relaxation times are 3.92 s, which is close to the experimental value, 3.6 s.

For molecules of complex structure it is necessary to consider every interaction in multiple-spin systems; in the case of non-rigid molecules field fluctuations can have different correlation times. Analysis of the theoretical results [3] for ¹H relaxation in multiple-spin systems leads to the conclusion that in an adequate to experimental accuracy approximation it is possible to ignore the correlation of fluctuations, and relaxation rates for i-th proton in a molecule have the following expression:

$$T_{1i}^{-1} = T_{2i}^{-1} = \sum K_{ij} \tau_{ij} r_{ij}^{-6}, \quad (1)$$

where constants K_{ij} are determined by nature of i and j nuclei participating in the intra- or inter-molecular dipole-dipole interaction, τ_{ij} is the correlation time of their joint reorientation, r_{ij} – the distance between them, and the summation is over all resonating spins (¹H, ¹³C, etc.). It is important, that small amounts of paramagnetic substances in a sample speed up relaxation very much, and for obtaining correct results, especially in water solutions, one must use the degassing, and thereby removing dissolved oxygen.

Strict consideration on the relaxation for nuclear spin, interacting with spins in the mobile group, as well as calculation of averaged distance between such spins, is a very difficult task. In a simplest case of CH-group spins interacting with the gem-CH₂- or CH₃-groups it is necessary to solve the diffusion equation, much more complex than the Debye equation [3] for diffusion on spherical surface. The difficulty lies in the fact that movement occurs in space, limited by two spherical surfaces that correspond to the minimum (r_{min}) and maximum (r_{max}) removal of spins.

By simplifying approximations one can obtain a solution of the equation, and this solution leads to an effective medium distances:

$$r_{eff} = \{0.25[r_{min}r_{max}(r_{min}+r_{max})]\}^{1/3}. \quad (2)$$

Corresponding effective structural coefficients K_{eff} necessary for analysis of experimental data on ¹H and ¹³C relaxation may be computed easily in any case of known or modeled structure of the compound. Structural coefficients for the most common groups and fragments in organic compounds are given in Table 1. As usual, for ¹H relaxation it is enough to take into consideration interactions at a distance of four chemical bonds, for ¹³C interaction with increasing distance weaken stronger, and three chemical bonds are enough.

Table 1. Structural coefficients for the most common groups

NMR	Group	$K_{eff}, 100(\text{\AA})^{-6}$
¹ H	H – C – H, $\beta = 118^\circ - 116^\circ$	2.62 – 2.80
¹ H	H – C – H, $\beta = 112^\circ - 109^\circ$	3.21 – 3.58
¹ H	H – C – C – H, axial – equatorial	0.21 – 0.26
¹ H	H – C – C – H, axial – axial	0.41 – 0.53
¹ H	H – C – CH ₂ –, free rotation	0.59 – 0.73
¹ H	H – C – CH ₃ , free rotation	1.11 – 1.37
¹ H	H – C – NH, free rotation	0.30 – 0.34
¹ H	H – C – C – C – H, maximum convergence	0.038 – 0.040
¹ H	H – C – C – C – H, maximum distance	0.020 – 0.022
¹³ C	C – H	66.6
¹³ C	C – N – H	1.43
¹³ C	C – C – H	1.03 – 1.08

Experimental

Relaxation measurements on ¹H and ¹³C have been used for study of intramolecular motion in biologically active compounds obtained in the I.Kutateladze Institute of Pharmacochemistry, Georgian Academy of Sciences, from natural plant resources. Measurements were carried out on Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance spectrometer BS-587.A (Tesla), resonance frequency 100 MHz for ¹H and 25 MHz for ¹³C. Degassing degree of samples was controlled on polarograph with dropping electrode. The longitudinal (or spin-lattice) relaxation time T₁ was measured by “inversion-recovery” and “progressive saturation”, the transverse (or spin-spin) relaxation time T₂ by the Hahn echo experiments, as well as using analysis of line shape.

For processing experimental data following scheme of relaxation analysis have been used:

- Classification of lines in the spectra; separation of “sensitive” lines (for example, isolated spin interacting only with spins of solvent, gives information about rotation of the molecule as a whole);
- Scoping – the choice of an appropriate methodology to carry out measurements; as well as choice of temperature, solvents, and concentration to have possibility separate intra- and intermolecular contribution to the relaxation processes;
- Modeling of molecular structure and calculation of structural coefficients;
- Processing of experimental data and calculation of correlation times.

Results & Discussion – motions in carpaine

Said principles of relaxation analysis of intra- and intermolecular motions are well seen in the study of alkaloid carpaine (Fig. 1).

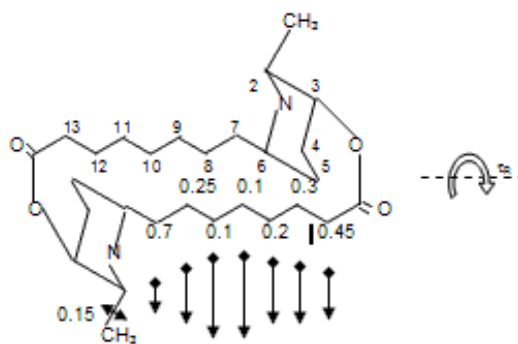


Fig. 1. Structure of carpaine. Arrows show intramolecular motions detected by NMR relaxation, the numbers show the correlation times in relation to τ_r, the rotation time of the molecule as a whole.

Piperidine rings of carpaine are in the rigid chair conformation, conformational transitions do not occur, relaxation time of any spin in this rings depends only on the reorientation time of their imaginal planes, which is the same as τ_r.

Calculation of structural coefficients shows, that the spin-lattice relaxation time of the spin H-3 is not sensitive to the uncertainty of geometric factors. Such conclusion gives possibility to choice the relaxation time of corresponding line as a reference for the following analysis. Absorption line of H-3 is easily recognized in the ¹H NMR spectrum, and experimentally measured longitudinal relaxation time value, taking into consideration calculated structural coefficients, gives τ_r = 1.6·10⁻¹⁰ s at room temperature. Taking into account viscosity data and well known relationship between sphere radius and its rotation time, R³ = 3τ_rkT/4πη [3], we have a good agreement for the value of radius of 8 Å (as compared with the radius of glucose, 5.4 Å). It seems, that correlation time τ_r describes rotation of carpaine macrocycle around its “long” axis, crossing through piperidine cycles.

Relaxation data also give possibility to determine correlation time for rotation of methyl group at the piperidine cycle, τ_{Me} = 2.5·10⁻¹¹ s, and such value shows significantly slow rotation (for rotation of the end methyl groups in paraffin correlation time is on one order lesser, 2.5·10⁻¹² s). Slowing of rotation for the equatorial methyl group can be explained by spatial factors: interaction with axial atom of oxygen at position 3, and with electron pair of nitrogen atom.

Further analysis leads to the conclusion about the internal mobility of the carpaine macrocycle. Assuming that the carpaine macrocycle is rigid as a whole, the obtained value of correlation time τ_r allows one to calculate relaxation times of the methylene groups in chains connecting piperidine loops. ¹H NMR spectrum of carpaine demonstrates two clearly separated signals corresponding to “extreme” –

CH₂- groups in positions 7 and 13. Comparison of experimental and calculated relaxation times shows compliance to the methylene group connected with the piperidine cycle in position 7 only (120 ms calculated, 105 ms experimental), while other group relax significantly slower (300 ms for group in position 13). Low rate of relaxation for this methylene group (3.3 s⁻¹ as compared with 9.8 s⁻¹ calculated) can only be explained by assumption, that relaxation rates of spins in -CH₂- chains is determined by slow conformational motions with correlation times shorter than τ_R.

Description of relationship between conformational motions and nuclear relaxation is very complex. In the study of proton magnetic relaxation, one can talk about distribution of correlation times for -CH₂-chains (spins in positions 8 – 12), this follows from non-exponential recovery of magnetization M(t) after inversion pulse applied to the total resonance line of ten protons in said positions. Analysis of M(t) curve gives estimation of correlation times for conformational motions in a range of (1-8)·10⁻¹¹ s, that corresponds to faster reorientations in comparison with the rotation of macrocycle.

More detailed picture can be obtained from the ¹³C relaxation data. First, NMR spectrum is well resolved, lines are clearly classified, and relaxation times can be measured for each -CH₂- group. Secondly, it is possible to compare rates of spin-lattice (T₁) and spin-spin (T₂) relaxation, that are not equal in the case of ¹³C NMR. Thirdly, for groups in positions 7 and 13 it is possible to compare results with obtained from ¹H relaxation experiments. Correlation times τ_r calculated from the experimental data, are given in Table 2.

Table 2. Correlation times of -CH₂- group reorientation

Position	7	8	9,10	11	12	13
τ _r , 10 ¹¹ s	11.5	4.1	1.7	2.7	4.6	6.9

It is clear that the correlation times are reduced in the middle of the chain, largest values are characteristic for group connected to rigid piperidine ring (7) and group involved in sp²-fragment. Similar effects have been studied [4] in lipid chains, but in this case they are fixed at the glycerol residue, and mobility is enhanced in the end of a chain.

Low correlation time is fixed for protons of CH₃-group at the piperidine cycle, but this is easily explained by the fact that in this case there are no obstacles to the free rotation of the group.

However, hindered rotation is often observed in biologically active compounds.

Free and hindered rotation

A number of interesting effects of hindered rotation was detected when studying relaxation of methyl and other groups at the nitrogen, oxygen, and sp²-carbon atoms; in such cases hindering is caused by electron or spatial effects, or their combination.

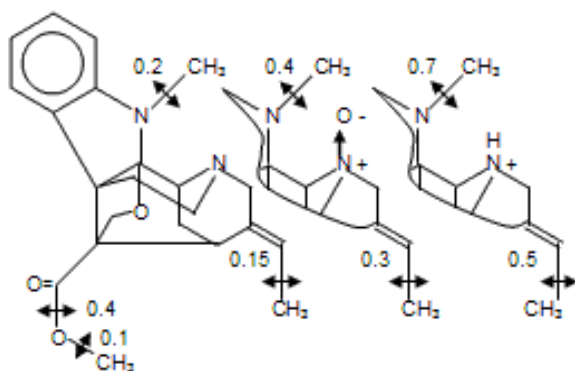


Fig. 2. Aquammines and intramolecular motion

In aquammine (fig. 2, left structure) rotation of -OCH₃-fragment of carboxyl group around sp²-C – O bond is hindered, but methyl group rotates freely around sp³-C – O bond. Rotation around sp²-C – C bond is slightly hindered, the largest effect of rotation delayed is fixed for CH₃-group at nitrogen, and it can be explained by impact of the electron pair of this atom. Possible interaction with the aromatic

cycle contributes, but it remains constant, and the electronic effect increases for N-oxide (fig. 2, middle structure) and the salt (fig. 2, right structure) of aquammine. On the basis of ¹H and ¹³C relaxation data it is calculated, that correlation time of N-methyl group rotation in the base is τ_r = 2·10⁻¹¹ s, while in N-

oxide it is $4 \cdot 10^{-11}$ s, and in the salt $7 \cdot 10^{-11}$ s, that leads to the conclusion that the ascendancy of the electronic factor. Changes of electron density at the nitrogen atom have impact on hindered rotation of methyl group around $sp^2-C - C$ bond ($\tau_r = 1.5 \cdot 10^{-11}$ s in the base, $3 \cdot 10^{-11}$ s in N-oxide, and $5 \cdot 10^{-11}$ s in salt); on contrary, rotation around $sp^3-C - O$ bond remains free.

Examples of impact of spatial factors on intramolecular rotation of side groups are given in Fig. 3.

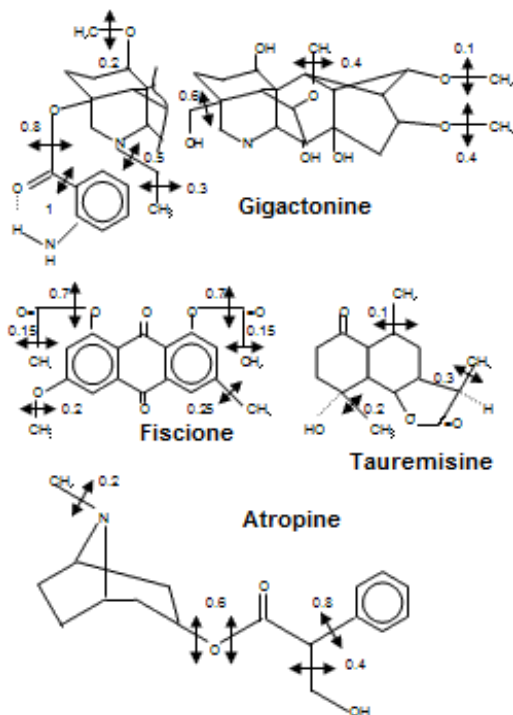


Fig. 3. Rotation of side groups

For gigactonine and its derivative a wide spectrum of different rotation frequencies for functional groups is shown. The fiscione molecule demonstrates difference in reorientations of CH_3 , OCH_3 , and $OCOCH_3$ groups. Difference in rotation of methyl groups is shown for the tauremisine molecule. Characteristic picture of reorientations in a flexible part of the atropine molecule has been obtained. Despite the simple nature of free or hindered rotations, they in great detail characterize the molecule and its possible properties, including biological activity.

Conformational transitions

Much more complicated picture of conformational mobility was studied in three macrocyclic alkaloids – platifiline, d-otosenine, and talmine (fig. 4). The data obtained indicate that in conformational meaning the platifiline molecule is more rigid than d-otosenine, having nearly the same spatial structure. Of great interest are slow reorientations of p- and m-substituted benzene rings in the macrocycle of talmine.

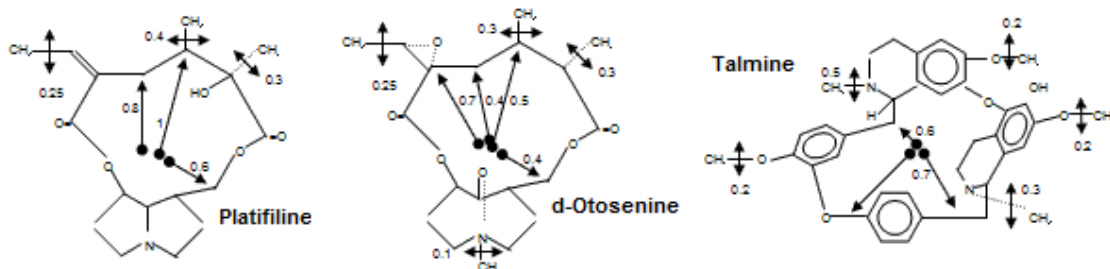


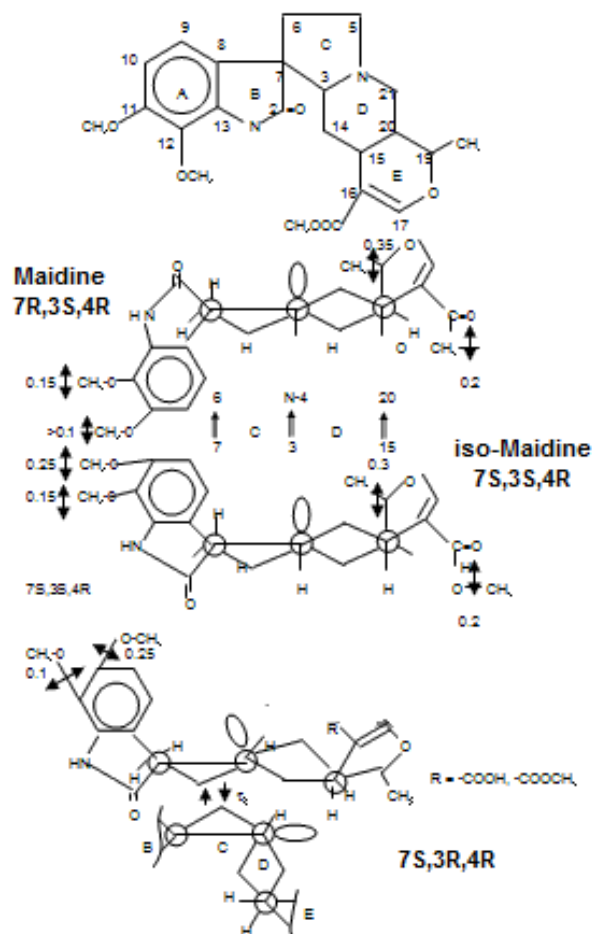
Fig. 4. Rotation of side groups and conformational motions in macrocycles

Feasibility to measure rates of conformational motions in different fragments and cycles gives possibility to solve several structural tasks using nuclear magnetic relaxation methods. One example is the discovery of the structure of flexible maidine.

Flexible maidine

Structure of alkaloid maidine (fig. 5), as well as of iso-maidine and of another known isomer [5] is rigid in conformational meaning due to configuration of asymmetric atoms C-3 and N-4, which determine conjugation of the five-member C and six-member D cycles. At the same time, conjugation of six-member heterocycles D and E does not impede “chair – chair” conformational transition in D ring, but such structures never have been isolated from natural raw material or synthesized.

However, some samples obtained showed the following characteristics: broadening or splitting of resonance lines for interacting with protons carbon atoms of the molecule skeleton, at the same time significant enhancement of intensity for lines of carbon atoms not interacting with protons. As usual, such carbons have very long T_1 relaxation time (over 10 s), and only partial “recovery” is possible during spectra recording. Enhancement of intensity points to shortening of relaxation times as a result of slow motion. Analysis of relaxation data obtained at different temperatures and concentrations shows, that



relaxation of skeleton carbons is controlled by interaction characterized by effective correlation time of order of 10^{-4} s at room temperature. It is obvious that such interaction is intramolecular and corresponding motion must have conformational nature. Same effects in NMR spectra have been studied for alkaloids with similar structures.

Fig. 5. Maidine structures and conformational transitions

Conformational transitions are impossible in rigid maidine and iso-maidine (7S,3S,4R), but a structure with 7S,3R,4R configuration is flexible if C-15 and C-20 asymmetric atoms also have the same configuration, 15S,20S or 15R,20R.

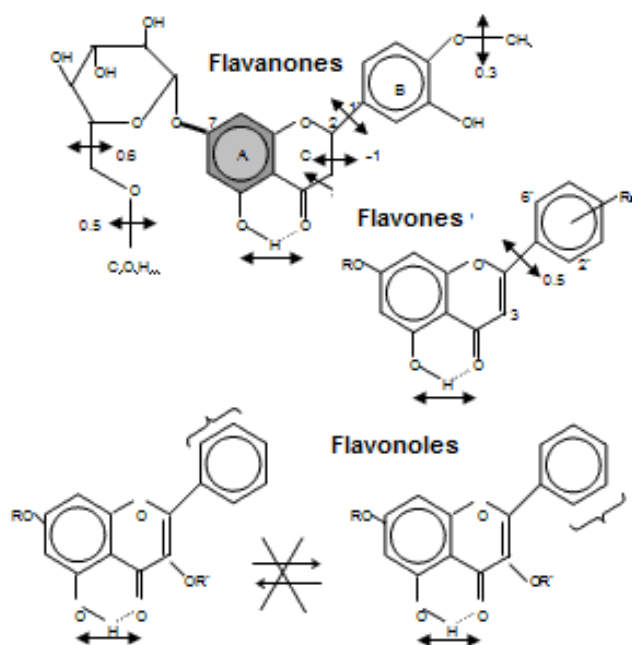
In addition to differences in chemical shifts, maidine and its counterpart iso-maidine show different picture of rotation for -O-CH₃ groups at aromatic rings. As usual, rotation of such fragments is free, but for C-11 position it is significantly hindered especially in a case of iso-maidine. Electronic factor in this case can be neglected, but the nature of possible spatial impact is not quite clear also.

Despite this ambiguity, one can take advantage of that fact to the assumption that a new maidine 7S,3R,4R structure is similar to iso-maidine in the fragment of six-member A carbohydrate conjugation with five-member heterocycle B. This consumption was made on a basis of ¹³C-3 and ¹³C-19 chemical shifts, as well as a picture of rotations.

In some cases, the possibility of movements within the molecule is complex and requires evidence, this picture holds for flavones and flavonoles.

Motion in flavanoides

Modeling of flavanoid structure shows nearly flat conjugation of cycles A and C, so bicycle AC can be considered as planar. Chemical bond between two carbon atoms, C-2 and C-1', lying in the same plain, is involved in the conjugation chain, so one can expect strong hindering of reorientations for the B cycle in order of bicycle around said bond. At the same time, spatial interaction of H-3 or of OR' with H-2' (or with H-6', or with substituting at C-2' or at C-6') prevents location of the cycle B on the plane AC. Thus, the electron conjugation of cycles has a partial character, that increases a probability of reorientations for the B cycle.



Experimental data indicate that in flavones without substitution at C-2' or at C-6' the cycle B is rotating with frequency approximately two times high than the frequency of rotation of molecule as a whole. In scale of microseconds the flavonoles are rigid non planar molecules, and there is a possibility of existence of two spatial isomers for ones asymmetrically substituted in the B cycle.

Fig. 6. Structure and intermolecular motions of flavonoids

Any rotation of the side chain in flavonoids is hindered, the strongest effect is observed for the C-1 atom and neighboring carbon atom of the sugar residue in position 7. Correlation times for their reorientations are nearly the same, as for aromatic carbons of the A cycle. It seems, that significant fragment of sugar is involved in conjugation with the aromatic ring, but another part and following residue can move.

Comparative study of the flavonoid compounds recombination with the DPPH radicals [6] show the highest reaction ability for flavonoles, while polarization of the carbonyl group causes the decrease in the reaction ability of flavones. It is shown that substitution at C-7 and in the cycle B has no influence on the reaction ability, while glycosylation at C-3 causes the decrease in the reaction ability in the case when a sugar residue has no possibility to establish two intramolecular H-bonds. The reaction ability of the flavonoidal phenol OH-groups is directly proportional to their number, except the OH-group at C-5.

References:

1. A. Abragam. Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, 1961.
2. N.Bloembergen, E.Purcell, R.Pound. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Physical Review*, 1948, v. 73, No 7, p. 679-746.
3. I.V.Alexandrov. Theory of Nuclear Magnetic Relaxation. Moscow, Nauka (in Russian), 1975.
4. G.C.Levy. Account. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 161-164.
5. M.O.Jagudaev, S.U.Unusov. Chem. Nat. Comp., 1980, No 2, p. 217-218.
6. E.P.Kemertelidze, V.G.Tsitsishvili, M.D.Alaniya, T.G.Sagareishvili. Structure-function analysis of the radioprotective and antioxidant activity of flavonoids. Chem. Nat. Comp., 2000, v. 36, No. 1, pp. 54-59.

შიდაგილეკულური მოძრაობა ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებში

ვლადიმერ ციციშვილი, ეთერ ქემერტელიძე*, მერი ალანია*, ვალენტინე ვაჩნაძე*

*იველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

მსხვილი ბიოლოგიურად აქტიური ორგანული ნაერთების ფარმაკოლოგიური მოქმედების მოლეკულური მექანიზმები განისაზღვრება ამ მოლეკულების სივრცული აგებულებით, ამასთან მსგავსი სტრუქტურის მქონე მოლეკულები ამჟღავნებენ ანალოგიურ მოქმედებას. არახისტი

მოლეკულების შემთხვევაში მოლეკულური სტრუქტურების მსგავსება ან მოლეკულური ფრაგმენტების მსგავსი განლაგება განისაზღვრება კონფორმაციული გადასვლების ან სხვა შიდამოლეკულური მოძრაობის განხორციელების შესაძლებლობით. მცენარეული ნედლეულიდან მიღებულ ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებში შიდამოლეკულური მოძრაობის შესწავლის მიზნით გამოყენებული იყო ^1H და ^{13}C ბირთვული მაგნიტური რელაქსაციის მეთოდები. გამოძღვენებულია დამუხრუჭებული ბრუნვის ეფექტები აზოტის, ჟანგბადისა და sp^2 -ნაშბირბადის ატომებთან შეერთებული მეთილის ჯგუფებისათვის, განხილულია ამ ეფექტების გამოწვევი ელექტრონული (აკუამინი) და სივრცული ფაქტორები. ეპი-ალო-აიმალიცინოიდებში და მაიდინის დიასტერეომერებში, აგრეთვე პოლიციკლურ (ფლავანონები) და მაკროციკლურ (ტალმინი, პლატიფილინი, d-ოტოსენინი, კარპაინი) ნაერთებში დაფიქსირებულია კონფორმაციული გადასვლები. მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების თანახმად, ფლავონებში შესაძლებელია B ციკლის თავისუფალი ბრუნვა, რომლის დერძი განლაგებულია AC ციკლის სიბრტყეზე; ფლავანონებში B ციკლის თავისუფალი ბრუნვის გარდა შესაძლებელია სწრაფი კონფორმაციული გადასვლები ციკლში C; მიკროწამების მასშტაბში ფლავონოლები წარმოადგენენ ხისტ არაბრტყელ სივრცულ მოლეკულებს, და არასიმეტრიულად ჩანაცვლებული B ციკლის მქონე ნაერთებისათვის გამოვლენილია სივრცული იზომერიის ახალი ტიპი. კარპაინში განხილულია შიდამოლეკულური მოძრაობის მთელი კომპლექსი: მეთილის ჯგუფების დამუხრუჭებული ბრუნვა, კონფორმაციული გადასვლები პიპერიდინის ციკლებში და მეთილენური ჯაჭვების ფსევდო-სეგმენტალური მოძრაობა.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

В.Цицишвили, Э.Кемертелидзе*, М.Алания*, В.Вачнадзе*

*Институт фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе

РЕЗЮМЕ

Молекулярные механизмы фармакологического действия крупных биологически активных органических соединений определяются их пространственной структурой, при этом молекулы с похожей структурой проявляют одинаковое действие. Сходство молекулярных структур или аналогичное расположение молекулярных фрагментов в случае нежесткой структуры определяются возможностями осуществления конформационных переходов и других внутримолекулярных движений. Для исследования внутримолекулярного движения в биологически активных соединениях, полученных на основе природного растительного сырья, были использованы методы ЯМР ^1H и ^{13}C релаксации. Были выявлены эффекты заторможенного вращения метильных групп при атомах азота, кислорода и sp^2 -углерода, рассмотрены вызывающие их электронные (акуамин) и пространственные факторы. В диастереоизомерах эпи-алло-аймалициноидов и майдина, а также в полициклических (флаваноны) и макроциклических (тальмин, платифилин, d-отосенин, карпаин) соединениях зафиксированы конформационные переходы. Согласно полученным экспериментальным данным, во флавонах цикл В наделён способностью свободного вращения, ось которого лежит в плоскости цикла AC, в то время как во флаванонах наряду со свободным вращением цикла В имеют место быстрые конформационные переходы в цикле С. В микросекундном масштабе флавонолы являются жесткими неплоскими пространственными молекулами, и для соединений с несимметрично замещенным циклом В определен новый тип пространственной изомерии. В карпаине рассмотрен целый комплекс внутримолекулярных движений, в том числе заторможенное вращение метильных групп, конформационные переходы в пиперидиновых циклах и псевдо-сегментальное движение метиленовых цепочек.

სილიციუმის მემბრანული კომპონენტი მემბრანის პრეპარატი

ომარ ლომთაძე, ლუდმილა ცხვედაძე*, ნუნუ შალვაშვილი,
მანანა ბურჯანაძე, ავთანდილ დოლიძე

*საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტის მეტალობის, მევენახეობის და მეღვინეობის ინსტიტუტი

შემუშავებულია სილიციუმის შემცველი ჰუმინური მკვებავი პრეპარატი “Si-გუმატი“, რომლითაც ჩატარდა ვაზებისა და ხეხილის (ვაშლი, ატამი) ნერგების ფესვური და ფოთლოვანი კვება. საველე გამოცდის შედეგებიდან გამომდინარე “Si-გუმატი“ დაბუხავების შედეგად ვაზებმა კარგად გადაიტანეს გვალვა და მაღალი ატმოსფერული ტემპერატურის ზემოქმედება, ხოლო ატმისა და ვაშლის საცდელი ნერგების ზრდა-განვითარება, საკონტროლოსთან შედარებით, საშუალოდ 15%-ით უკეთესია. ამასთანავე, დაბუხავებულ ნერგებზე არ აღინიშნა მავნებელ-დაავადებების განვითარება.

საქართველოს ეკონომიკის განვითარებისა და მოსახლეობის სოციალურ ეკონომიკური მდგომარეობის გაუმჯობესებისათვის დაგეგმილ ღონისძიებათა შორის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მიმართულებაა სასოფლო-სამეურნეო პროდუქციის წარმოების გაზრდა, მისი ხარისხობრივი მაჩვენებლების გაუმჯობესება საერთაშორისო მოთხოვნების შესაბამისად და წარმოებული პროდუქციის უსაფრთხოების ამაღლება თანამედროვე ეკოლოგიური მოთხოვნების გათვალისწინებით. აღნიშნული საკითხის წარმატებით გადაწყვეტისათვის აუცილებელია სასოფლო-სამეურნეო პროდუქციის მავნებლებისა და დაავადებებისგან დაცვის ეკოლოგიურად უსაფრთხო სისტემის შემუშავება. ასეთი სისტემის პრაქტიკული უზრუნველყოფის აუცილებელი პირობაა მავნებელ-დაავადებებთან საბრძოლველად ტრადიციული სინთეზური ქიმიური საშუალებების მაქსიმალურად შემცირება და მათ მაგივრად ეკოლოგიურად უსაფრთხო პრეპარატების გამოყენება.

უკანასკნელ წლებში სოფლის მეურნეობის სხვადასხვა სფეროში (მცენარეთა დაცვა, მეფრინველეობა, მეცხოველეობა) შეინიშნება დიდი ინტერესი სილიციუმის შემცველი პრეპარატების მიმართ. არსებული მონაცემებით ისინი განაპირობებენ მცენარის მდგრადობის მნიშვნელოვან ამაღლებას, როგორც ბიოტიკური (მავნებლები, სოკოვანი და ვირუსული დაავადებები), ისე აბიოტიკური (გვალვა, მაღალი და დაბალი ტემპერატურები, თავთავიანი კულტურების ჩაწოლა, ნიადაგების დამლაშება, ულტრაიისფერი გამოსხივება და სხვ.) სტრესების მიმართ [1-3]. მცენარისთვის სილიციუმის მიწოდება ხორციელდება, როგორც ნიადაგში სილიციუმის შემცველი მინერალების (დიატომიტი, ცეოლითები და სხვ.) შეტანით, ასევე ამორფული SiO₂-ის, ან მონო და ოლიგოსილიციუმსა და გამოყენებით მომზადებული თხევადი სილიციუმშემცველი პრეპარატებით შესხურების გზით [4,5].

საქართველოში სილიციუმშემცველი მინერალების - ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენებას სოფლის მეურნეობაში დიდი ტრადიცია აქვს, რომელსაც სათავე დაუდო გამოჩენილმა ქართველმა მეცნიერმა აკემიკოსმა გიორგი ციციშვილმა. ბუნებრივი ცეოლითების შეტანა ხდებოდა ნიადაგში, სადაც მინერალის SiO₂-ის ხსნადი ფორმა, ჰუმინურ ნივთიერებების საშუალებით, მიეწოდებოდა მცენარის ფესვთა სისტემას.

ჩატარებული მრავალწლიანი კვლევებით დადგინდა, რომ სილიციუმის მიწოდება მცენარისათვის თხევადი სილიციუმშემცველი პრეპარატების გამოყენებით უფრო ეფექტურია, ვინაიდან მცენარის მიერ სილიციუმის შთანთქმა ფოთლებით 30–40%-ია, მაშინ როდესაც ფესვთა სისტემის საშუალებით მხოლოდ 1–3% [6]. აღნიშნულიდან გამომდინარე აქტუალურია ბუნებრივი მინერალური ნედლეულიდან ხსნადი სილიციუმშემცველი პრეპარატების მიღება.

ბუნებრივი მინერალების წყალში ხსნადობა და შესაბამისდ რეაქციისუნარიან მონო და ოლიგოსილიციუმსა და ფორმაში გადასვლა, SiO₂-ის საკმაო მაღალი შემცველობის შემთხვევაშიც (დიატომიტი), საკმაოდ დაბალია (0.00520 ± 0.00022%). ამავე დროს დადგინდა, რომ მინერალების SiO₂-ის ხსნად ფორმაში გადასვლას ადგილი აქვს ნიადაგში ჰუმინური ნაერთების ზემოქმედების შედეგად [7]. აღნიშნულიდან გამომდინარე საინტერესოა ჰუმინური ნაერთებისა და

ბუნებრივი სილიციუმშემცველი მინერალების ურთიერთქმედების შედეგად ეფექტური სილიციუმშემცველი ჰუმინური პრეპარატის მიღება.

პრეპარატის მისაღებად გამოყენებულია ადგილობრივი ბუნებრივი ნედლეული კერძოდ, ჰუმინური ნაერთები მიღებულ იქნა ადგილობრივი ტორფიდან (ფოთი, მალთაყვის საბადო) კალიუმის ჰიდროქსიდით ექსტრაქციის შედეგად, ხოლო აქტიური SiO₂-ის შემცველი მინერალებიდან შერჩეულია დიატომიტი ქისათიბის (ახალციხის მუნიციპალიტეტი) საბადოდან. ტორფის ექსტრაქტი (ჰუმინური ნაერთების შემცველობა 10%, pH 11,5) და დიატომიტი, თანაფარდობით 10:1 თავსდება ლაბორატორიულ ბურთულებთან წისქვილში და 12 სთ-ის განმავლობაში ხდება მინერალის დისპერგაცია ე.წ. “სველი დაფქვის” მეთოდით. დამუშავების შედეგად მიღებული პროდუქტს დაფოვნების შედეგად ცილდება ნალექი, რომლის ნაწილაკების ზომაა არაუმეტეს 30 მკმ. მიღებული თხევადი ფაზა წარმოადგენს სილიციუმით გამდიდრებულ ჰუმინურ პრეპარატს, სილიციუმის დაახლოებით 0,6% შემცველობით.

შემუშავებული სილიციუმის შემცველი ჰუმინური პრეპარატის (Si-ჰუმატი) ეფექტურობა გამოიცადა სავსე პირობებში ვაზზე და ხეხილის (ვაშლი, ატამი) ნერგებზე.

უკანასკნელ წლებში გლობალური დათბობით განპირობებული განშირებულ გვალვიან ზაფხულში ვაზის კულტურის დაცვის შესაძლებლობის დადგენის მიზნით საქართველოს მევენახეობა-მელვინეობის უმნიშვნელოვანეს რეგიონში გურჯაანის მუნიციპალიტეტში Si-ჰუმატის ეფექტურობა გამოიცადა ვაზის ჯიშზე “საფერავი”. ვაზების წამლობა ჩატარდა, როგორც ფესვური, ისე ფოთლოვანი გამოკვების გზით (სურ. 1)



სურ. 1

საცდელი ვაზების პირველი წამლობა ჩატარდა ყვავილობის წინა პერიოდში, მეორე დაყვავილებისთანავე, მესამე – ყურძნის სიმწიფის დასაწყისში. საკონტროლოდ შერჩეული იქნა შეუსხურებელი ვაზები. ზაფხულის ხანგრძლივი გვალვისა და მაღალი ტემპერატურის (38-40⁰) მიუხედავად, საცდელი ვაზები გამოიყურებოდნენ უკეთესად საკონტროლოსთან შედარებით, არ აღინიშნებოდა ფოთლების ხშობა, მარცვლების დაპატარავება და ჭკნობა.

გამოცდის პროცესში დადგინდა Si-ჰუმატისა და ვაზის მავნებელ-დაავადებების საწინააღმდეგო პრეპარატების კარგი ურთიერთ შეთავსებადობა. არ ხდება მომზადებული ნაზავის განცალკავება ან სამუშაო ხსნარის აჭრა. კომბინირებული ნაზავის გამოყენებას არ გამოუწვევია ვაზის მწვანე ორგანოების ფიტოტოქსიკურობა (დაწვა). აღნიშნული უაღრესად მნიშვნელოვანია ვინაიდან კომბინირებული ნაზავების გამოყენებით მცირდება ვაზის წამლობების ჩატარების ჯერადობა და შესაბამისად პროდუქციის წარმოებაზე გაწეული ხარჯები.



გორის მონიციპალიტეტის სოფ. სკრაში, ფერმერ დ.კაკაშვილის სანერგეში, ორწლიან ვაშლის (ჯიში “გოლდენი”) და ატმის (ჯიში „კრიმჩაკი“) ნერგებზე, ჩატარდა 5-ჯერადი ფოთლოვანი კვება სილიციუმის შემცველი ჰუმინური პრეპარატით (Si-ჰუმატი) (სურ. 2).

სურ. 2.

საკონტროლოდ აღებული იყო შეუსხურებელი ნერგები. გამოცდის შედეგები მოტანილია ცხრილებში 1 და 2.

ცხრილი 1. Si-ჰუმატით ატმის ნერგების ფოთლოვანი კვების გავლენა ზრდა-განვითარებაზე

ნერგების ჯგუფი	საცდელი ნერგები (შესხურებელი)			საცდელი ნერგები (შეუსხურებელი)		
	ნერგების სიმაღლე მ-ში					
1.	1,70	1,82	1,89	1,51	1,55	1,47
2.	1,78	1,88	1,77	1,49	1,65	1,55
3.	1,72	1,87	1,90	1,39	1,70	1,68
4.	1,90	1,80	1,79	1,53	1,74	1,75
5.	1,95	1,85	1,80	1,57	1,66	1,59
საშუალო სიმაღლე	1,82			1,58		
*საცდელი ნერგების მატებამ სიმაღლეში, შეუსხურებელ ნერგებთან შედარებით, შეადგინა – 24 სმ						

ცხრილი 2. Si-ჰუმატით ვაშლის ნერგების ფოთლოვანი კვების გავლენა ზრდა-განვითარებაზე

ნერგების ჯგუფი	საცდელი ნერგები (შესხურებელი)			საცდელი ნერგები (შეუსხურებელი)		
	ნერგების სიმაღლე მ-ში					
1.	1,93	1,83	1,79	1,55	1,63	1,58
2.	1,87	1,78	1,75	1,50	1,71	1,71
3.	1,70	1,84	1,74	1,38	1,69	1,67
4.	1,77	1,86	1,79	1,49	1,64	1,52
5.	1,68	1,81	1,84	1,47	1,53	1,45
საშუალო სიმაღლე	1,80			1,57		
*საცდელი ნერგების მატებამ სიმაღლეში, შეუსხურებელ ნერგებთან შედარებით, შეადგინა – 24 სმ						

აღრიცხვის მონაცემების მიხედვით ატმისა და ვაშლის საცდელი ნერგების საშუალო სიმაღლე შესაბამისად არის 1,82 მ და 1,80 მ, ხოლო საკონტროლოსი 1,58 მ და 1,57 მ. ამდენად Si-ჰუმატის დადებითი ზემოქმედება ატმის და ვაშლის ნერგების ზრდა-განვითარებაზე გამოიხატება საცდელი ნერგების სიმაღლეში მატებით, რამაც შესაბამისად შეადგინა 0,24 მ და 0,23 მ. ანუ საშუალოდ 15 %. ამავე დროს უნდა აღინიშნოს ის ფაქტი, რომ Si-ჰუმატით დამუშავებულ ნერგებზე არ შეინიშნებოდა მავნებელ-დაავადებების გავრცელება, ცალკეულ საკონტროლო ნერგებზე კი აღინიშნებოდა კლასტეროპორიოზის განვითარების ნიშნები.

ჩატარებული კვლევებით დასტურდება შემუშავებული მეთოდით მომზადებული სილიციუმშემცველი ჰუმინური პრეპარატის ეფექტურობა და აღნიშნული მიმართულებით ფართომასშტაბიანი კვლევების ჩატარების მიზანშეწონილობა.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Liang Y, Sun W, Zhu Y-G, Christie P. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: a review. Environmental Pollution 2007. 147: 422–428.
2. Heather A. Currie, Carole C. Perry. Silica in Plants: Biological, Biochemical and Chemical Studies. Ann Bot. 2007 December; 100(7): 1383–1389.

3. Fauteux, F. et al. Silicon and plant disease resistance against pathogenic fungi. FEMS Microbiol. Lett. 2005; 249, 1-6.
4. А.Х. Куликова. Влияние высококремнистых пород как удобрений сельскохозяйственных культур на урожайность и качество продукции. Агрехимия, 2010, № 7, с. 18–25
5. Г.Г. Панова, Л.М. Аникина и др. Кремнийсодержащие хелатные микроудобрения в повышении устойчивости растений к действию стрессовых факторов //Ж. Агрофизика, 2012, № 3(7), с. 31-40.
6. Матыченков В.В. Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва-растение //Автореферат дис. ... д.б.н. - Пушкино, 2008, 34с.
7. Е.Н. Офицеров, Г.К. Рябов, Ю.А. Убаськина и др. Кремний и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве// Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 13, №4(2), 2011, с. 550-557.

SILICON-CONTAINING HUMIC NUTRIENT

Omar Lomtadze, Ludmila Tskhvedadze*, Nunu Shalvashvili,
Manana Burjanadze, Avtandil Dolidze

**Institute of Horticulture, Viticulture and Oenology of Georgian Agrarian University*

SUMMARY

The silicon-containing humic nutrient «Si-humate" has been developed and used for treatment by root and foliar feeding grapes vines and seedlings of fruit (apple, peach). Based on the results of field trials treated Si-humate vineyards well tolerated drought and high atmospheric temperature (38-40°C), and experienced apple and peach seedlings on average 15% superior growth and development controls. It should be noted so that the treated seedlings were not found to harmful disease.

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЙ ГУМИНОВЫЙ ПИТАТЕЛЬНЫЙ ПРЕПАРАТ

О.Г.Ломтадзе, Л.П.Цхведадзе*, Н.И.Шалвашвили, М.Н.Бурджанадзе, А.В.Долидзе

**Грузинский аграрный университет, институт садоводства, виноградарства и виноделия*

РЕЗЮМЕ

Разработан кремнийсодержащий гуминовый питательный препарат «Si-гумат» которым методом корневой и внекорневой подкормки были обработаны лозы винограда и саженцы фруктовых (яблоня, персик). Во время полевых испытаний обработанные Si-гуматом виноградники хорошо перенесли засуху и высокую атмосферную температуру (38-40°C), а опытные яблоневые и персиковые саженцы в среднем на 15%-ов превосходят по росту и развитию контрольные; на обработанных саженцах не обнаружено развития вредных заболеваний.

Dedicated to the memory of Giorgi V. Tsitsishvili

SPIN RELAXATION WITHIN LIGHT-HOLE EXCITON IN QUANTUM DOTS

E.Tsitsishvili

Georgian Technical University, V.V.Chavchanidze Institute for Cybernetics, 5 S.Euli, 0186, Tbilisi, Georgia

I. INTRODUCTION

Epitaxially grown structures of semiconductor self-assembled quantum dots (QDs), which are considered as candidate building blocks for quantum technologies, attract a great interest during the last decade. In particular, epitaxial QDs can act as triggered sources of single [1] and entangled photons [2]. Extensive experimental studies have identified the main features of the exciton fine structure in self-organized QD's. It is commonly accepted that the ground states of the heavy-hole (hh) and light-hole (lh) exciton in typical QDs are well separated, as a consequence of (intrinsic) strain and confinement in the growth direction of a QD, and the hh exciton has the lowest energy. Systems with the light-hole ground state, known until recently, refer to nanostructures with a large height/base ratio resembling vertical nanorods [3, 4, 5]. Quite recently in Ref.[6] the creation of the excitonic ground state of the lh type by applying elastic stress to an initially unstrained QD with the hh exciton ground state was reported. The obtained self-assembled GaAs QDs are characterized by a high optical quality and the respective micro-photoluminescence spectra, which show three orthogonally polarized bright optical transitions, are fully consistent with a behavior of the lh exciton. Obviously, the spin effects in such systems can be of interest. For the spin relaxation in this case one can expect some important peculiarities due to a different "spin" structure in comparison with the hh exciton in conventional QDs. Our main aim here is to discuss these features.

The electron and the light hole have the same (z -projection) angular momentum $|j_z| = |s_z| = \frac{1}{2}$ and form therefore the pair states $|s_z, j_z\rangle$ of the total momentum $F_z = 0, \pm 1$. The resulting four basis states are mixed and, consequently, split by the electron-hole exchange interaction [7], as is shown in Fig.1. Below at numerical calculations we treat the exchange-induced splittings as parameters with values taken from Ref.[6]. The upper state $|0^U\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|0^+\rangle + |0^-\rangle]$ ($|0^\pm\rangle = |\pm\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}\rangle$) contributes to the optical transition, which is polarized in

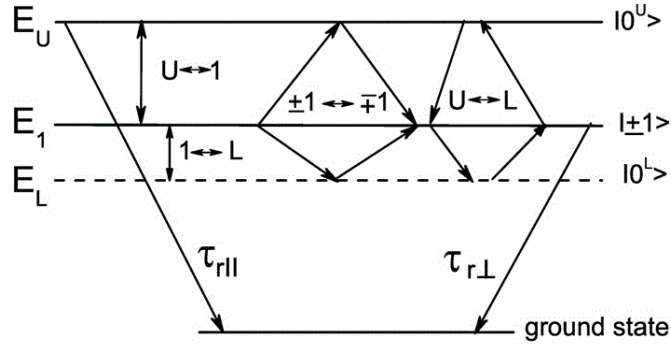


FIG. 1: The light-hole exciton spin states and the exciton-bound single-particle spin-flip transitions in a quantum dot with a ground state of the light-hole type; $\tau_{r||}$ and $\tau_{r\perp}$ are the radiative lifetimes.

the z growth direction. Below is located the $|\pm 1\rangle = |\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$ optically active doublet, which is circularly (σ^+ and σ^- , respectively) polarized. The doublet states can be slightly split (due to the in-plane anisotropy of the confinement potential) on the two linearly polarized states (labeled $|X\rangle$ and $|Y\rangle$) with dipole moments along the two nonequivalent in-plane QD axes. The lower state $|0^L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|0^+\rangle - |0^-\rangle]$ is optically forbidden [8]. Hence for the lh exciton ground state, there are three bright recombination channels associated with the $|\pm 1\rangle$ (or $|X\rangle$ and $|Y\rangle$) states and the $|0^U\rangle$ state, respectively. These states are characterized by different radiative lifetimes $\tau_{r\perp} = 3\tau_r$ and $\tau_{r||} = 3\tau_r/2$, respectively, where τ_r is the radiative lifetime of the hh exciton [9]. The phonon-assisted transitions, in which an independent spin-flip of the exciton-bound electrons or light holes occurs, are possible between the states with $F_z = 0$ and $F_z = \pm 1$. Consequently, such processes are available between the $|0^U\rangle$ ($|0^L\rangle$) state and the $|\pm 1\rangle$ states - the $U \leftrightarrow 1$ and $1 \leftrightarrow L$ transitions shown in Fig.1. Two other transitions in Fig.1, the $U \leftrightarrow L$ and $\pm 1 \leftrightarrow \mp 1$ transition, require a participation of two phonons and involve the intermediate states [10].

II. THE MODEL

For the GaAs QDs from Ref.[6], which are characterized by large enough (in-plane) sizes, the spin-orbit-phonon coupling is probably most likely and below we restrict our model calculations of the lh exciton spin lifetimes to the spin-orbit (SO) interaction in the conduction and the light-hole valence subband. A way to calculate the spin-flip transitions within the lh exciton fine structure is, formally, similar to that for the hh exciton developed in Ref.[12]. Here we formulate shortly some necessary statements and pay more attention to the features typical for the lh exciton. The main assumptions and definitions are the following. The spin-flip transitions are driven by the \vec{k} -linear part of the SO interaction (in the conduction and light-hole valence band) and the piezoelectric type of the carrier-phonon interaction. The confinement along the growth direction is assumed to be stronger than both the lateral quantum dot and the Coulomb potentials. For the QDs in a weak confinement regime, the relative electron-hole motion and the motion of the exciton center of mass are separated and only the exciton center of mass motion is affected by the lateral confinement assuming to be a harmonic potential $V(\vec{R}) = M\Omega^2 R^2/2$, where $M = m_e + m_{lh\perp}$ is the translational mass of the lh exciton and $m_{lh\perp}$ is the light hole mass in the (x, y) direction [13]. For electrons in the Γ_6 conduction band the SO interaction is given by [14]

$$H_{SO}^e = \beta_e(\sigma_y k_y - \sigma_x k_x) , \tag{1}$$

where $\vec{k}_\perp = \{k_x, k_y\}$ is the (in-plane) momentum operator, $\vec{\sigma}$ are the Pauli matrices, and the strength of a SO coupling β_e depends on the material and the high of the QD, $\beta_e = \gamma_c \langle k_z^2 \rangle \sim l_z^{-2}$ with γ_c the Dresselhaus constant [15]. This term arises from the cubic- \vec{k} term in the electron Hamiltonian describing the removal of the spin degeneracy of the conduction-band states in a bulk semiconductor without the inversion symmetry [16]. It is called usually the Bulk Inversion Asymmetry term, or sometimes the Dresselhaus term. For the light holes, we consider the \vec{k} -linear term similar to that for the heavy holes, which in the light-hole basis has a form [12, 17]

$$H_{SO}^{lh} = \beta_h(\sigma_x k_y + \sigma_y k_x) , \tag{2}$$

where the strength β_h is of a relativistic origin.

III. DECAY RATES, RESULTS AND DISCUSSION

A. One-phonon processes

For the spin-flip transition accompanied by an emission of a single phonon, the relaxation rate calculated from Fermi's golden rule is given by

$$\frac{1}{\tau_{i \rightarrow j}^{(e,h)}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{q}} |M_{\vec{q}}^{e,h}|^2 [N_{\vec{q}} + 1] \delta(E_i - E_j - \hbar\omega_{\vec{q}}), \quad (3)$$

where $\tau_{i \rightarrow j}^{(e)}(\tau_{i \rightarrow j}^{(h)})$ determines the relaxation due to the spin-flip of the (exciton-bound) electron (hole) and the notation $i(j)$ stands for the initial (final) state with the energy $E_i(E_j)$. The matrix element $M_{\vec{q}}^{e,h} = \langle \Psi_i | H_{\vec{q}}^{e,h} | \Psi_j \rangle$, where the electron (hole)-phonon interaction $H_{\vec{q}}^{e,h}$ is calculated in first order of the SO-coupling strength $\beta_e(\beta_h)$, and $N_{\vec{q}}$ is the thermal (acoustic) phonon distribution function. Considering the (in-plane) symmetrical QD, the resulting transition rates have a form

$$\frac{1}{\tau_{U \rightarrow 1}^{(e,h)}} = \frac{1}{\tau_{|0^U\rangle \rightarrow |+1\rangle}^{(e,h)}} = \frac{1}{\tau_{|0^U\rangle \rightarrow |-1\rangle}^{(e,h)}} = w_{U1} \left(\frac{m_{e,h\perp}}{M} \right)^2 \beta_{e,h}^2 (N_{U1} + 1), \quad (4)$$

$$\frac{1}{\tau_{1 \rightarrow L}^{(e,h)}} = \frac{1}{\tau_{|+1\rangle \rightarrow |0^L\rangle}^{(e,h)}} = \frac{1}{\tau_{|-1\rangle \rightarrow |0^L\rangle}^{(e,h)}} = w_{1L} \left(\frac{m_{e,h\perp}}{M} \right)^2 \beta_{e,h}^2 (N_{1L} + 1), \quad (5)$$

$$w_{nm} = \frac{(eh_{14})^2}{70\pi\rho\hbar^3 s^5} \frac{E_n - E_m}{\hbar} \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar\Omega} \right)^2 \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar\Omega + E_n - E_m} \right)^2 I(E_n - E_m), \quad (6)$$

where $N_{nm} = (e^{(E_n - E_m)/k_B T} - 1)^{-1}$ and $\hbar\Omega \approx \hbar^2/2Ma^2$ is the occupation factor and the lateral quantization energy with a the dot diameter [12]. The first factor in Eq.(6) contains the piezotensor component h_{14} , the crystal mass density ρ , and the sound velocity $s^{-5} = s_t^{-5} + 4s_l^{-5}/3$. The envelope integral $I(E_n - E_m)$ limits to unity for a small energy transfer $(E_n - E_m) < \hbar s/a$, whereas results in a decrease of the relaxation rate at a large energy transfer due to a contribution of the short-wave phonons. For the spin-flip transition accompanied by an absorption of a single phonon, the respective relaxation rate $\tau_{j \rightarrow i}^{-1} = \tau_{i \rightarrow j}^{-1} e^{-(E_i - E_j)/k_B T}$. According to the above results, relative contribution of the (exciton-bound) electron and hole to the spin-relaxation times depends on the masses, the spin-orbit parameters, and the high of the QD (we will remind that the SO strength $\beta_e = \gamma_c \langle k_z^2 \rangle \sim l_z^{-2}$), $\tau^{(e)} = \tau^{(h)}(m_{lh\perp}/m_e)^2(\beta_h/\beta_e)^2$. With typical parameters for GaAs $\gamma_c = 24.5 \text{ eV } \text{\AA}^3$ [16], $|\beta_h| = 11 \text{ meV } \text{\AA}$ [18], $m_e = 0.067m_0$ and $m_{lh\perp} = 0.2m_0$ [19], the (exciton-bound) light hole spin-relaxation significantly dominates since $\tau^{(h)} \sim 0.01\tau^{(e)}$ at $l_z \approx 8 \text{ nm}$ (reported

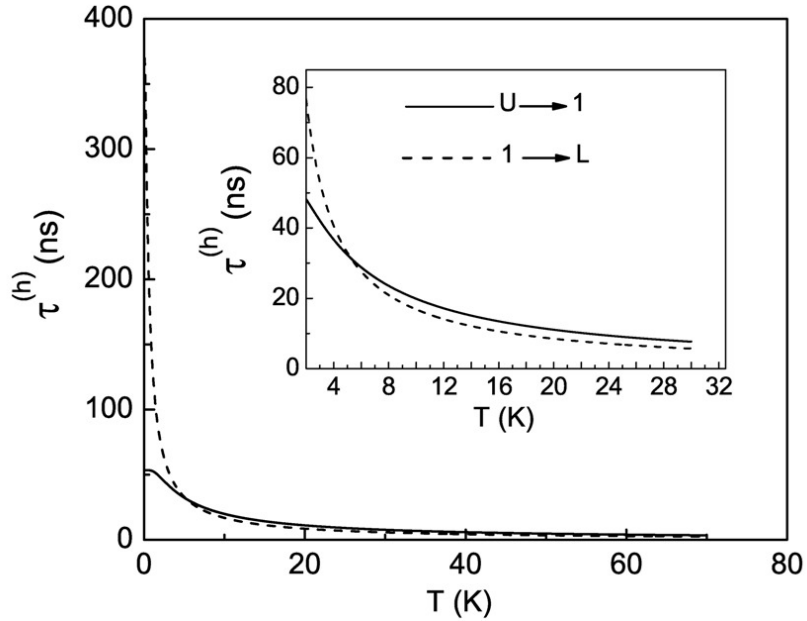


FIG. 2: The one-phonon relaxation times within the fine structure of the light-hole exciton ground state as a function of temperature. For the parameters and details see the text.

in Ref.[6]). For both the (exciton-bound) electron and hole, the relaxation rates $\tau_{U \rightarrow 1}^{-1}$ and $\tau_{1 \rightarrow L}^{-1}$ differ by the energy splitting between the involved states.

In order to evaluate numerically the (light-hole) spin relaxation rates from the obtained equation we take $E_U - E_1 = 0.4$ meV, $E_1 - E_L = 0.04$ meV, and $a = 25$ nm. For other parameters we use $|\beta_{\hbar}| = 11$ meV \AA [18], $M = 0.3m_0$, $m_{lh\perp} = 2.3m_0$, $\hbar\Omega = 0.1$ meV, $\rho = 5$ g/cm³, and $eh_{14} = 1.2 \times 10^7$ eV/cm [19]. In Fig.2 we show the temperature dependence of the spin lifetimes $\tau_{U \rightarrow 1}^{(h)}$ (solid line) and $\tau_{1 \rightarrow L}^{(h)}$ (dashed line) in a wide temperature range. Separately, at low and moderate temperatures these relaxation times are shown in the inset in Fig.2. It is seen in Fig.2 that at low temperature both the $|0^U\rangle$ and $|\pm 1\rangle$ bright states decay with the relaxation time on the order of a few tens of nanoseconds. At very low temperature the $1 \rightarrow L$ transition, which is characterized by a small energy transfer, is noticeably slower than the $U \rightarrow 1$ transition, while both processes are characterized by similar rates already at the temperatures of a few Kelvins, as is seen in the inset in Fig.2. At moderate temperature these processes show the relaxation times on the order of a few nanoseconds and therefore compete with a radiative decay, which for typical (hh exciton) QDs occurs usually on the nanoseconds scale [20].

B. Two-phonon processes.

Consider first the two-phonon processes contributing to the exciton spin relaxation within the in-plane polarized radiative doublet of the light-hole exciton ground state, so-called longitudinal spin relaxation. For a symmetrical dot, a direct (single-phonon) relaxation between these states is absent at all because of zero density of the phonon states involved, so that the indirect channel is of paramount importance. Let us begin with the "indirect" process in which the dark state serves as the intermediate state, see Fig.1. The respective relaxation rate calculated from Fermi's golden rule is given by

$$\frac{1}{\tau_{|+1\rangle \rightarrow |-1\rangle}^{(e,h)}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} |M_{\vec{q}, -\vec{q}'}^{e,h}|^2 \delta(E_{+1} - E_{-1} + \hbar\omega_{\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}'}) N_{\vec{q}} (N_{\vec{q}'} + 1). \quad (7)$$

The effective matrix element involved in Eq.(7) contains transitions from one of the bright states to dark state with the emission of a phonon and than back to the other (orthogonally polarized) bright state with the absorption of a phonon, see Fig.1. The exciton spin is changed in both the first and second transition. The resonant part of the transition matrix element has a form [21, 22]

$$M_{\vec{q}, -\vec{q}'}^{e,h} = \frac{\langle -1 | H_{\vec{q}}^{e,h} | 0^L \rangle \langle 0^L | H_{\vec{q}'}^{e,h} | +1 \rangle}{E_{-1} - E_L - \hbar\omega_{\vec{q}} + i\hbar/2\tau_L}, \quad (8)$$

where τ_L is the dark state lifetime with respect to all allowed destroying processes. Using the expression $|1/(\varepsilon + i\Gamma_L/2)|^2 = (2\pi/\Gamma_L) \delta(\varepsilon)$, where $\Gamma_L = \hbar/\tau_L$ is the dark state width, from Eq.(7) one immediately obtains

$$\frac{1}{\tau_{|+1\rangle \rightarrow |0^L\rangle \rightarrow |-1\rangle}^{(e,h)}} = \frac{1}{\tau_{|+1\rangle \rightarrow |0^L\rangle}^{(e,h)}} \frac{\tau_L}{\tau_{|0^L\rangle \rightarrow |-1\rangle}^{(e,h)}}, \quad (9)$$

where the factor $\tau_L/\tau_{|0^L\rangle \rightarrow |-1\rangle}^{(e,h)}$ can be viewed as the conditional probability that the lh exciton being in the dark state relaxes just to the $|-1\rangle$ bright state by means of the electron (hole) spin flip. Similarly, for the relaxation via the $|0^U\rangle$ bright state, see Fig.1, one obtains

$$\frac{1}{\tau_{|+1\rangle \rightarrow |0^U\rangle \rightarrow |-1\rangle}^{(e,h)}} = \frac{1}{\tau_{|+1\rangle \rightarrow |0^U\rangle}^{(e,h)}} \frac{\tau_0}{\tau_{|0^U\rangle \rightarrow |-1\rangle}^{(e,h)}}. \quad (10)$$

Here τ_0 is the total lifetime of the z -polarized bright state. Supposing that the hole spin relaxation dominates, the total relaxation rate is given by (we recall that for symmetrical

QDs the equality $\tau_{|+1\rangle\leftrightarrow|0^L(U)\rangle} = \tau_{|-1\rangle\leftrightarrow|0^L(U)\rangle} = \tau_{1\leftrightarrow L(U)}$ holds)

$$\frac{1}{\tau_{|+1\rangle\rightarrow|-1\rangle}^{(h)}} = \frac{1}{\tau_{1\rightarrow L}^{(h)}} \frac{\tau_{nr}}{\tau_{L\rightarrow 1}^{(h)} + 2\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_{1\rightarrow U}^{(h)}} \frac{\tau_{r\parallel}}{\tau_{U\rightarrow 1}^{(h)} + 2\tau_{r\parallel}}, \quad (11)$$

where τ_{nr} is the dark exciton nonradiative lifetime. As expected, the relaxation rate Eq.(11) tends to zero at a zero temperature since one of the sequential transitions is assisted by the absorption of a phonon.

Consider now the spin-flip transition from the z -polarized bright to dark state. Although both of these states are characterized by the same total momentum $F_z = 0$, direct (thermally activated) transition between the symmetric $|0^U\rangle$ and antisymmetric $|0^L\rangle$ superposition of the basis states is, evidently, absent. Moreover, the desirable transitions are not relevant for ideal QDs with no splitting of the in-plane polarized bright states [23], which, in principle, can serve here as intermediate states, as is shown in Fig.1. Introducing a slight hybridization of the $F_z = \pm 1$ states, we suppose that the respective anisotropic splitting Δ_{xy} is small as compared to the energy transfer in both sequential transitions. Supposing that both intermediate states are characterized by the same lifetime $\tau_{|+1\rangle} = \tau_{|-1\rangle} = \tau_1$, for the considered transition (governed by the hole spin flip) one obtains

$$\frac{1}{\tau_{U\rightarrow L}^{(h)}} = \frac{\Delta_{xy}^2}{\Delta_{xy}^2 + \Gamma_1^2} \frac{4}{\tau_{|0^U\rangle\rightarrow|+1\rangle}^{(h)}} \frac{\tau_1}{\tau_{|+1\rangle\rightarrow|0^L\rangle}^{(h)}}, \quad (12)$$

where the factor $\tau_1/\tau_{|+1\rangle\rightarrow|0^L\rangle}^{(h)}$ is the conditional probability that the lh exciton being in the intermediate state relaxes just to the dark state by means of the hole spin flip. Note that from the above expression the obvious relation $\tau_{L\rightarrow U}^{(h)} = \tau_{U\rightarrow L}^{(h)} e^{(E_L - E_U)/k_B T}$ follows. Hence for the relaxation Eq.(12) the correlation between the intermediate level separation Δ_{xy} and the width $\Gamma_1 = \hbar/\tau_1$ is important [24]. In the low temperature regime, the lifetime of the in-plane polarized bright (lh exciton ground) state can be approximated by

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{r\perp}} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \sum_{i=e,h} \frac{1}{\tau_{|+1\rangle\rightarrow|0^L\rangle}^{(i)}} + \sum_{i=e,h} \frac{1}{\tau_{|+1\rangle\rightarrow|0^U\rangle}^{(i)}}, \quad (13)$$

where $\tau_{r\perp}$ is the respective radiative lifetime. Believing as before that the hole spin-relaxation dominates, that is $\tau^{(e)} \gg \tau^{(h)}$, the relaxation rate Eq.(12) reduces to (at $\tau_{r\perp} \ll \tau_{nr}$)

$$\frac{1}{\tau_{U\rightarrow L}^{(h)}} = \frac{\Delta_{xy}^2}{\Delta_{xy}^2 + \Gamma_1^2} \frac{4 \tau_{r\perp} e^{(E_U - E_L)/k_B T}}{[\tau_{1\rightarrow L}^{(h)} \tau_{1\rightarrow U}^{(h)} + \tau_{r\perp} (\tau_{1\rightarrow L}^{(h)} + \tau_{1\rightarrow U}^{(h)})]}. \quad (14)$$

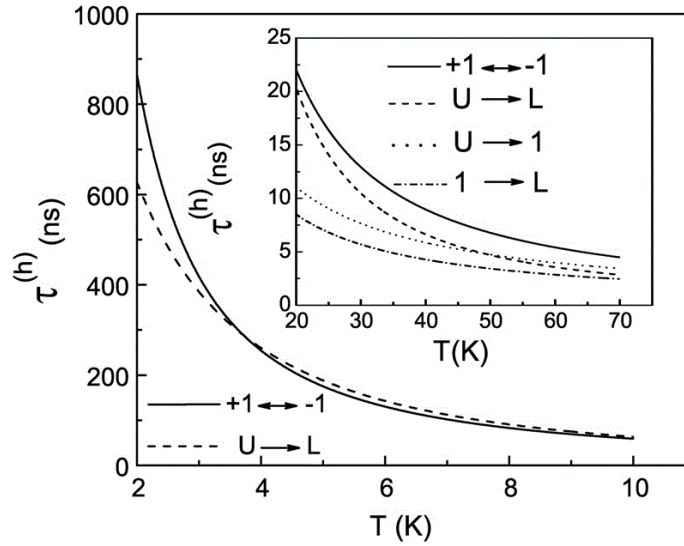


FIG. 3: The two-phonon relaxation times within the fine structure of the light-hole exciton ground state as a function of temperature. Inset: The one- and two-phonon relaxation times. For the parameters see the text.

As follows from Eqs.(11) and (14), the relaxation rates of the considered two-phonon processes are determined by the competition between different decay channels of the intermediate states. If the intermediate states contribute mainly to a radiative and nonradiative decay, the "indirect" relaxation is strongly suppressed in comparison with the involved single-phonon transitions. When the spin-flip processes strongly dominate, which can happen at elevated temperatures, the "indirect" relaxation is governed by a single-phonon transitions.

In order to estimate the above relaxation rates, we use the same parameters as in Fig.2 and we take $\Delta_{xy} = 3\mu\text{eV}$, $\tau_{nr} = 10$ ns, and $\tau_r = 0.5$ ns (we recall that the involved radiative lifetimes $\tau_{r\perp} = 3\tau_r$ and $\tau_{r\parallel} = 3\tau_r/2$). In Fig.3 we show the dependence of the (hole) spin lifetimes $\tau_{|+1\rangle\rightarrow|-1\rangle}^{(h)}$ and $\tau_{U\rightarrow L}^{(h)}$ on the temperature at a low (the main panel) and moderate (the inset) temperature. For comparison, the one-phonon relaxation times $\tau_{U\rightarrow 1}^{(h)}$ and $\tau_{1\rightarrow L}^{(h)}$ are also presented in the inset. In Fig.3 is seen that both considered "indirect" processes, being very slow at low temperature, are significantly accelerated with a growth of temperature. The respective decay times are about one microsecond at 2 K and decrease to a couple of nanoseconds at 70 K. In the inset in Fig.3 is also seen that at a high enough temperature the two- and one-phonon transitions are characterized by the similar decay times, as expected.

Hence, according to the obtained numerical estimates (with the splitting parameters reported in Ref.[6] for the GaAs QDs of the light-hole type), for the radiative triplet of the

lh exciton ground state the main decay channel at low temperature is a radiative decay, whereas at moderate temperature the spin-flip transitions become also important. In this case a radiative decay of the z -polarized exciton is limited by the spin-flip transition to the below located bright doublet, while the thermalization process to the dark state is still suppressed. Similarly, a radiative decay of the in-plane polarized bright state at moderate temperature is limited by a decay to the dark state and the (z -polarized) bright state as well, while the longitudinal relaxation is much less important.

IV. CONCLUSION

In summary, for (strained) quantum dots with the light-hole exciton ground state, scenario of the phonon-induced exciton spin relaxation is more various than for similar (unperturbed) quantum dots with the heavy-hole exciton ground state. Generally, for the light-hole subband, which transforms according to the same spinor representation as the electron subband, additional sources of spin flips appear in comparison with the heavy-hole subband. Besides, for the light-hole exciton, there are additional channels of the spin relaxation. Within the fine structure of the heavy-hole exciton the main thermally activated spin-flip process is a decay of a bright state to dark states, which can limit the generation of single photons from a dot. Similar transitions between the in-plane polarized bright states and the dark state are presented for the light-hole exciton as well. Here, however, an additional spin-flip transition - a decay of the z -polarized bright to in-plane polarized bright state - is relevant. Moreover, for the z -polarized bright state, the above process is the main decay channel at low temperature. A decay of this state to the dark state becomes important only at high enough temperatures. The obtained numerical estimates allow to believe that the exciton spin relaxation in the light-hole quantum dots, as in the case of similar conventional quantum dots, is most likely quenched over (at least) tens of nanoseconds at low temperature.

V. ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge H. Kalt for helpful discussions.

References:

- [1] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W.V. Shoenfeld, P.M. Petroff, Lidong Zhang, E. Hu, A. Imamoglu, *Science* **290**, 2282 (2000).
- [2] Oliver Benson, Charles Santori, Matthew Pelton, and Yoshihisa Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2513 (2000).
- [3] L. H. Li, M. Mexis, P. Ridha, M. Bozkurt, G. Patriarche, P. M. Smowton, P. Blood, P. M. Koenraad and A. Fiore, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 221116 (2009).
- [4] P. Ridha, L.H. Li, M. Mexis, P.M. Smowton, J. Andrzejewski, G. Sek, J. Misiewicz, E.P. O'Reilly, G. Patriarche, A. Fiore, *IEEE J. Quantum Electron.* **46**, 197 (2010)
- [5] V. Troncale, K.F. Karlsson, E. Pelucchi, A. Rudra, and E. Kapon, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 241909 (2007).
- [6] Y.H. Huo, B.J. Witek, S. Kumar, J.R. Cardenas, J.X. Zhang, N.Akopian, R. Singh, E. Zallo, R. Grifone, D. Kriegner, R. Trotta, F. Ding, J. Stangl, V. Zwiller, G. Bester, A. Rastelli and O.G. Schmidt, *Nature Physics* **10**, 46, (2014).
- [7] A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, and M. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- [8] Actually, both the $|0^+\rangle$ and $|0^-\rangle$ basis states emit linearly polarized photons in the z growth direction and are characterized by the same oscillator strength. Consequently, the antisymmetric superposition of these states forms the dark state.
- [9] A.L. Efros, *Phys. Rev. B* **46**, 7448 (1992).
- [10] In asymmetrical QDs, the $X \leftrightarrow Y$ transition assisted by a single phonon can be driven by a combined effect of the electron-hole exchange interaction and the deformation potential interaction, similarly to the case of the hh exciton. This mechanism gives a slow relaxation on the order of 10^{-5} s in the InAs-type QDs [11].
- [11] E. Tsitsishvili, R. v. Baltz, and H. Kalt, *Phys. Rev. B* **67**, 205330 (2003).
- [12] E. Tsitsishvili, R. v. Baltz, and H. Kalt, *Phys. Rev. B* **72**, 155333 (2005).
- [13] The in-plane effective masses of the heavy and light hole are given by $m_{hh\perp} = m_0/(\gamma_1 + \tilde{\gamma})$ and $m_{lh\perp} = m_0/(\gamma_1 - \tilde{\gamma})$, where γ_1 and $\tilde{\gamma} = (\gamma_2 + \gamma_3)/2$ are the Luttinger parameters [J.M. Luttinger and W. Kohn, *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955)] taken in the so-called axial approximation [M. Altarelli, *Heterojunctions and Semiconductor Superlattices* (Springer-Verlag, Berlin, 1985)].

- [14] M.I. D'yakonov and V. Yu. Kachorovskii, *Fiz. Tekh. Poluprovodn. (S.-Peterburg)* **20**, 178 (1986) [*Sov. Phys. Semicond.* **20**, 110 (1986)].
- [15] G. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **100**, 580 (1955).
- [16] E.L. Ivchenko and G.E. Pikus, *Superlattices and Other Heterostructures: Symmetry and Optical Phenomena* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [17] G.L. Bir and G.E. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors* (Wiley, New York, 1974).
- [18] M. Cardona, N.E. Christensen, and G.Fasol, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2831 (1986).
- [19] Landolt-Börnstein, in *New Series*, edited by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Group III, Vols.17(a) and 17(b).
- [20] M. Paillard, X. Marie, P. Renucci, T. Amand, A. Jbeli, and J.M. Gérard, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1634, (2001).
- [21] V.F. Gantmakher and Y.B. Levinson, *Carrier Scattering in Metals and Semiconductors* (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [22] E. Tsitsishvili, H. Kalt, *Phys. Rev. B* **82**, 195315 (2010).
- [23] For details see E. Tsitsishvili, *Phys. Rev. B* **91**, 155434 (2015) .
- [24] At a radiative decay of $\tau_{r\perp} \sim 1$ ns, the linewidth $\Gamma_1 \sim 1\mu\text{eV}$, while the anisotropic splitting Δ_{xy} of a few microelectronvolts is reported in Ref.[6].

СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ С ОСНОВНЫМ СОСТОЯНИЕМ ЭКСИТОНА, АССОЦИИРОВАННОГО С ЛЕГКОЙ ДЫРКОЙ

Е.Г.Цицишвили

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

РЕЗЮМЕ

Дано теоретическое исследование процессов экситонной спиновой релаксации в одиночных нестандартных квантовых точках. Изменение ориентации (переворот) спина происходит в пределах тонкой структуры основного состояния экситонного квартета, образованного электроном в зоне проводимости и легкой дыркой в валентной зоне. Экспериментальная реализация таких нестандартных самоорганизующихся квантовых систем, представляющих собой новые объекты для квантовых коммуникационных технологий, была успешно осуществлена сравнительно недавно. Изучаемый экситонный квартет полностью расщеплен обменным взаимодействием. Верхнее состояние и ниже расположенный (слабо расщепленный) дублет участвуют в оптических переходах,

которые поляризованы в направлении роста и в плоскости системы, соответственно. Нижнее состояние оптически активным не является. Процессы релаксации между этими состояниями могут управляться спин-орбитальным и обменным взаимодействием и происходят с участием акустических фононов. Согласно теоретико-групповому рассмотрению, возможные релаксационные процессы делятся на два типа – однофононные и двухфононные переходы, протекающие с испусканием (или поглощением) одного или двух фононов, соответственно. Непосредственные численные расчеты, основанные на полученных здесь аналитических результатах и опубликованных экспериментальных данных, показывают, что экситонная спиновая релаксация в рассматриваемых квантовых точках, как и в случае стандартных самоорганизующихся квантовых систем, сильно подавлена при низких температурах. Рассчитанные (низкотемпературные) времена жизни спина экситона, порядка нескольких десятков наносекунд, по крайней мере на порядок превышают их радиационные времена жизни.

კვანტურ წერტილებში მსუბუქი სპინთან ასოცირებული ექსიტონის სპინური რელაქსაცია

ე.ციციშვილი

*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, ვლადიმერ ჭავჭავანიძის კიბერნეტიკის ინსტიტუტი
რეზიუმე*

წარმოდგენილია ცალკეულ არასტანდარტულ კვანტურ წერტილებში ექსიტონური სპინური რელაქსაციის თეორიული გამოკვლევა. სპინის ორიენტაციის შეცვლა მიმდინარეობს გამტარობის ზონის ელექტრონისა და სავალენტო ზონის მსუბუქი ხვრელის მიერ წარმოქმნილი ექსიტონური კვარტეტის ძირითადი მდგომარეობის ფაქიზი სტრუქტურის ჩარჩოში. ამგვარი არასტანდარტული თვითორგანიზებადი კვანტური სისტემები კვანტური საკომუნიკაციო ტექნოლოგიების ახალ ობიექტს წარმოადგენს, და მათი ექსპერიმენტული რეალიზაცია განხორციელდა სულ ცოტა ხნის წინ. შესწავლილი ექსიტონური კვარტეტი სრულად გახლეჩილია მიმოცვლითი ურთიერთქმედებით; უმაღლესი ენერჯიის მდგომარეობა და ქვემოთ განლაგებული (სუსტად გახლეჩილი) დუბლეტი მონაწილეობას ღებულობენ ოპტიკურ გადასვლებში, რომლებიც პოლარიზებულია, შესაბამისად ზრდის მიმართულებით და სისტემის სიბრტყეში; ქვედა მდგომარეობა არ არის ოპტიკურად აქტიური. აღნიშნულ მდგომარეობებს შორის რელაქსაციის პროცესები შეიძლება მართავდეს სპინ-ორბიტალური და მიმოცვლითი ურთიერთქმედებით, და მიმდინარეობს აკუსტიკური ფონონების მონაწილეობით. თეორიული განხილვის თანახმად, შესაძლებელია როგორც ერთფონონიანი, ისე ორფონონიანი რელაქსაციური პროცესების განხორციელება, შესაბამისად ერთი ან ორი ფონონის გამოსხივებით (ან შთანთქმით). განხორციელებული კვლევისას მიღებული ანალიტიკური შედეგებისა და გამოქვეყნებული ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე ჩატარებული გამოთვლების თანახმად, ექსიტონური სპინური რელაქსაცია დაბალ ტემპერატურებზე მნიშვნელოვნად არის ჩახშობილი როგორც განხილულ კვანტურ წერტილებში, ისე სტანდარტული თვითორგანიზებადი კვანტური სისტემების შემთხვევაში. ექსიტონური სპინების სიცოცხლის გათვლილი (დაბალტემპერატურული) ხანგრძლივობა შეადგენს რამოდენიმე ათეულ ნანოწამს, რაც ერთი რიგით მაინც აღემატება მათი რადიაციული სიცოცხლის დროს.

ЦЕОЛИТЫ – ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОВЕДЕННЫХ В ГРУЗИИ КАНДИДАТСКИХ И ДОКТОРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ

Нанули Долаберидзе, Владимир Цицишвили, Марина Суладзе, Нато Мирдзвели

Представлен краткий обзор кандидатских и докторских диссертаций, выполненных в Грузии, объектом которых являются цеолиты. Диссертационные работы, в основном, посвящены выявлению цеолитов, их синтезу и модифицированию, а также исследованию их физико-химических свойств и многостороннему применению. Показан большой вклад и заслуги грузинских ученых в развитии химии и геолого-минералогии цеолитов. Намечены направления диссертаций, выполненных в области исследования цеолитов. Приведены статистические данные, описывающие по годам динамику защищенных диссертаций, выполненных при непосредственном участии и руководстве грузинских ученых.

История цеолитов – микропористых кристаллических алюмосиликатов – насчитывает более 250 лет. Интерес к цеолитам возрос после того, как в 1925 году известные ученые Вайгель и Штейнгофф обнаружили молекулярно-ситовую природу цеолитов [1].

Исследовательско-поисковые работы в Грузии, связанные с проблемой цеолитов, интенсивно начались с 50-х годов XX века. Проведенные грузинскими учеными в этом направлении исследования, известны в разное время, в разных журналах в виде статей, монографий, сборников и других публикаций. Цеолиты также стали объектами исследований многих, выполненных в Грузии, кандидатских и докторских диссертаций.

Научно-исследовательские работы протекали как в области добычи природных цеолитов, получения их аналогов путем модифицирования, создания новых типов и форм цеолитов, аналогов которых нет в природе, а также в области применения и изучения физико-химических свойств природных и синтетических цеолитов.

С первой половины XX века с целью обнаружения распространенных на территории Грузии природных цеолитов, установления петрологических свойств и с целью выявления главных месторождений, важнейшие научно-исследовательские работы провели известные ученые геологи-минерологи: А.А.Твалчрелидзе, Г.С.Дзоценидзе, Г.В.Гвахария, Н.И.Схиртладзе и др.[2].

В 1971 году под руководством академика АН ГССР, профессора Г.С. Дзоценидзе была защищена кандидатская диссертация на тему: «Позднеэоценовая вулканизация Ахалцихской депрессии». В 1969 году В.Г.Гогичшвили была присвоена степень доктора геолого-минералогических наук, тема диссертационной работы: «Гидротермально измененные породы северозападной части Сомхитско-Карабахской зоны (Малый Кавказ). Формирование месторождений малых глубин».

С 50-х годов прошлого века индустриальные потребности развитых стран больше не удовлетворялись только природными цеолитами, что и вызвало потребность в расширении ассортимента цеолитов и получения таких синтетических цеолитовых материалов, у которых был бы минералогический характер природных цеолитов, но улучшенные физико-химические свойства и характеристики.

В области синтеза цеолитов работы в Грузии начались в Институте физической и органической химии АН ГССР в лаборатории физической химии под руководством доктора химических наук, академика АН Грузии, профессора Г.В Цицишвили. Выполненная в этой области первая кандидатская и первая докторская диссертации (автор А.Ю Крупенникова) касались получения цеолитов из природных алюмосиликатов и их применения в качестве адсорбентов, катализаторов, ионообменников, целевое назначение которых было определено их практическим применением. Достиженные в этой области достижения были представлены в лице защищенных 10 кандидатских и 3 докторских диссертаций [3].

В Грузии в этом направлении работы проходили в Институте кавказского минерального сырья им. А.Твалчрелидзе под руководством О.Мдивнишвили. Он же в 1986 году с успехом защитил докторскую диссертацию на тему: «Физико-химические основы регулирования свойств природных сорбентов».

Огромен вклад грузинских ученых в области исследования адсорбционных свойств цеолитов. Грузинская школа адсорбции под руководством академика Г.В. Цицишвили успешно проводила экспериментальные исследования адсорбционных, хроматографических, магнитных свойств и других поверхностных явлений на алюмосиликатах цеолитной природы. С 60-х годов XX века изучены статика, кинетика и энергетика адсорбционных процессов. Результаты этих исследований, как на синтетических так и на природных цеолитах, были широко применены при характеристике особенностей пористости твердых тел, роли внутренней и внешней диффузии и энергетического рельефа поверхности. В области исследования цеолитов большой вклад был вложен научными сотрудниками Института физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили АН Грузии, а также сотрудниками кафедры физической химии Тбилисского государственного университета им. Ив.Джавахишвили [3].

Предложенный кафедрой физической химии Тбилисского государственного университета механизм адсорбции на цеолитах различной структуры на основе микрокалориметрического изучения энергетического рельефа высоко- и сверхвысококремнеземных цеолитов (углеводорода, диоксида углерода, аммиака и др. молекул), а также результаты изучения дифференцированных теплот адсорбции паров воды и другие вопросы нашли отражение в кандидатских и докторских диссертациях, выполненных сотрудниками той же кафедры [4]. В кандидатских диссертациях также нашли отражение: природа и механизм формирования адсорбционных центров цеолитов типа L, омега эрионита и офретита методом ИК-спектроскопии [4], результаты изучения методом ядерно-магнитного резонанса положения водородных группировок в водородных, декатионированных и катионзамещенных цеолитах типа фожазита, методом электронно-парамагнитного резонанса характер распределения атомов кремния и алюминия в шестичленных кольцах цеолитов типа A, X, Y и др. [4].

Изучению адсорбционных и других поверхностных явлений, вопросам теоретического описания молекулярных движений в неоднородных средах, в том числе и в цеолитах, посвящена докторская диссертация В.Г.Цицишвили на тему: «Ядерно-магнитная релаксация в гетеродинамических системах».

Использованием метода адсорбционной очистки фракций нефтепродуктов, разделением междистиллятных фракций нефтепродуктов, как природными, так и синтетическими цеолитами руководила заслуженный деятель наук, доктор химических наук, профессор Э.М.Бенашвили. На эту тему защищены две кандидатские диссертации. Э.М.Бенашвили была первая в Грузии, которая в своих исследованиях использовала синтетические цеолиты и в 1970 году защитила докторскую диссертацию на тему: "Исследования в области разделения углеводов и их термokatалитических превращений".

Особое внимание уделялось возможности использования синтетических и природных цеолитов в практике газовой хроматографии. Работы осуществлялись в лаборатории хроматографии Института физической и органической химии под руководством академика Т.Г.Андроникашвили.

Примечательно, что первая кандидатская диссертация на цеолитах в Грузии была выполнена грузинским ученым Т.Г.Андроникашвили в 1958 году на тему: «Адсорбционное разделение $C_3 - C_7$ насыщенных углеводов на природных адсорбентах». Для разделения углеводов он впервые использовал природные цеолиты, в частности натролит и десмин. А в 1972 году, также впервые в Грузии, защитил докторскую диссертацию, которая была посвящена изучению методом хроматографии свойств катионзамещенных форм синтетических цеолитов. Большие работы проведены в области изучения хроматографических свойств природных цеолитов, расположенных на территории Грузии: клиноптилолита, морденита, филлипсита. Выполненные академиком Т.Г.Андроникашвили и его сотрудниками фундаментальные исследования в сфере

исследования хроматографических свойств природных цеолитов широко освещены в научной литературе, на эту тему защищено 17 кандидатских и 4 докторских диссертаций [4].

Интересные работы выполнены в области приготовления и изучения цеолитовых катализаторов. В частности, изучением в реакции дегидратации изопропилового спирта цеолитов типа фожазита и эрионита и водородных форм клиноптилолита, установлена определенная связь между структурой цеолита и ее активностью. Исследованием окислительного превращения метанола охарактеризованы активные центры в декационированных цеолитах. Работы осуществлялись в лаборатории физической химии и катализа Института физической и органической химии и на кафедре физической химии Тбилисского государственного университета в тесном сотрудничестве с кафедрой органического катализа Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова и лабораторией исследования катализаторов Института органической химии им. Н.Д.Зелинского.

В области исследования каталитических свойств цеолитов в 1973-2005 годах под руководством и консультацией Г.В.Цицишвили, Х.И.Арешидзе, Г.О.Чивадзе защищено 18 кандидатских и 2 докторских диссертации [4].

В 80-90 годах прошлого столетия в Грузии под руководством академика Г.В.Цицишвили разрабатывались различные темы, по которым были защищены кандидатские диссертации, в том числе – «Квантово-химические вычисления адсорбционных процессов, протекающих на различных катионных формах» (Д.Хурушвили, в сотрудничестве с Новосибирским институтом катализа) и «Исследование процессов капсулирования газов цеолитами различных типов» (Н.Мучаидзе, в сотрудничестве с Институтом физической химии АН СССР).

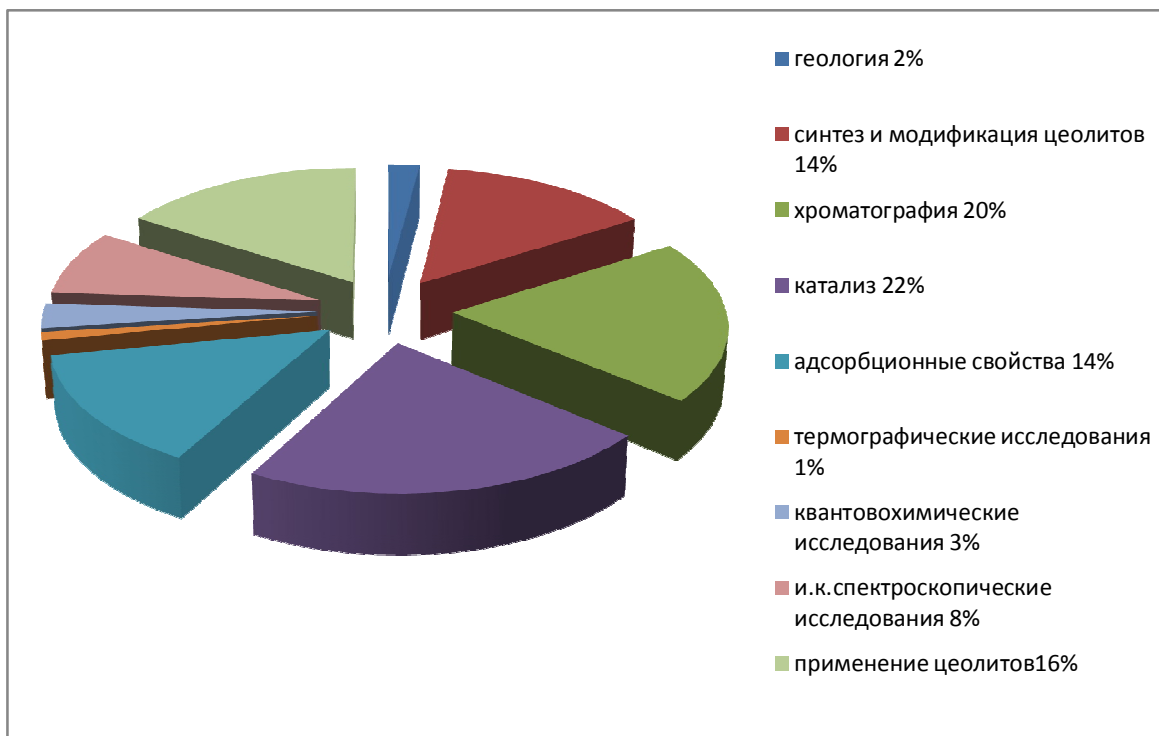
Большинство выполненных в Грузии научными сотрудниками, кандидатских и докторских диссертаций имеют применение в практике – это использование природных цеолитов в сельском хозяйстве и промышленности; особенно интересны работы, касающиеся применения природных цеолитов в растениеводстве, земледелии, животноводстве и рыбоводстве. Выполненные в Грузии эти труды являются одними из первых работ в мировой практике, и выполнялись в 1980-1990-х годах под руководством и консультацией академиков Г.В.Цицишвили.

Много научно-исследовательских работ внедрено в промышленность, они касались очистки и сушки газообразных и жидких фракций и их смесей, выявлены преимущества природных клиноптилолитов в качестве холодильных агентов. Этой сферы касаются 2 кандидатские диссертации.

Известно профилактическое и лечебное влияние цеолитов при вирусной пневмонии и при дизентерии и гастроэнтероните среди животных. В Институте экспериментальной морфологии им.А.Н.Натишвили выполнена кандидатская диссертация, в которой показан стимулирующий эффект цеолитовой диеты на крысах, ее антиоксическое действие при гриппе, что и является аргументацией возможности использования цеолитов в качестве защиты животных от различных инфекций.

В итоге, под руководством и при непосредственном участии грузинских ученых, в области обнаружения, изучения применения цеолитов, 1958-2005 годах защищено 86 кандидатских и 16 докторских диссертаций. Выполненная Т.Г.Андроникашвили в 1958 году кандидатская диссертация положила начало исследованиям цеолитов в Грузии. Учитывая исследования цеолитов, объем проведенных работ достиг пика в период 1978-87 г.г., что и отразилось на высоком показателе в этот период защищенных кандидатских диссертаций. В эти годы защищено 38 кандидатских диссертаций, что превышает число кандидатских диссертаций, защищенных в другие годы.

В 2006 году, когда в Грузии в последний раз состоялись присуждения учёных степеней, по цеолитной тематике были защищены 3 кандидатские и 2 докторские диссертации.



რის. 2. მიმართულებები კანდიდატის დისერტაციების შესახებ ცეოლიტების შესახებ საქართველოში.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. O.Weigel, E.Steinhoff, Z.Kristallog., 61, 125, 1925.
2. Н.Схиртладзе. Генетические группы грузинских цеолитов. Их главные месторождения и проявления. Тбилиси. ТГУ. 1997, стр. 170.
3. Г.Цицишвили. Библиография. Тбилиси. Мецниереба, 1997, стр.170
4. М.Суладзе. Об истории изучения и применения цеолитов в Грузии. Диссертация, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук. Тбилиси, 2005, стр.149.

ცეოლითები – საქართველოში შესრულებული საკანდიდატო და სადოქტორო დისერტაციების კვლევის ობიექტები

ნანული დოლაბერიძე, ვლადიმერ ციციშვილი, მარინა სულაძე, ნატო მირძველი

რეზიუმე

წარმოდგენილია საქართველოში შესრულებული საკანდიდატო და სადოქტორო დისერტაციების მოკლე მიმოხილვა, რომელთა კვლევის ობიექტები ცეოლითებია. სადისერტაციო სამუშაოები ძირითადად მიძღვნილია ცეოლითების გამოვლენისადმი, ცეოლითების სინთეზის, მოდიფიცირების, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევის და მრავალმხრივი გამოყენებისადმი. ნაჩვენებია ქართველი მეცნიერების დიდი წვლილი და დამსახურება ცეოლითების გეოლოგია-მინერალოგიისა და ქიმიის განვითარებაში. აღნიშნულია, ცეოლითების კვლევის დარგში შესრულებული დისერტაციების მიმართულებები. მოცემულია სტატისტიკური მონაცემები, რომელიც აღწერს ქართველი მეცნიერების უშუალო მონაწილეობით და ხელმძღვანელობით შესრულებული დისერტაციების დინამიკას წლების მიხედვით.

ZEOLITES – OBJECTS OF RESEARCH FOR CANDIDATE AND DOCTORAL THESES PREPARED IN GEORGIA

Nanuli Dolaberidze, Vladimir Tsitsishvili, Marina Suladze, Nato Mirdzveli

SUMMARY

Provides a brief overview of candidate's and doctoral theses, executed in Georgia in a frame of zeolite science. Dissertational work has been mainly focused on the identification of zeolites and their synthesis and modification, as well as the exploration of their physico-chemical properties and multilateral applications. Review shows a great contribution and merit of Georgian scientists in the development of chemistry and geology-mineralogy of zeolites, develops lines of theses performed in the research of zeolite. Statistics describing the year dynamics of theses performed with the direct involvement and leadership of Georgian academics are given.