ON NATURE OF INTERACTION IN SILICA-POLYETHYLENIMINE COLLOIDAL SYSTEM

H. G. BALAYAN, M. S. AVETISSIAN and P. N. TOUMANIAN

Silica-polyethylenimine colloidal system has been investigated. A relationship between characteristic viscosity and components ratio at various pH values has been studied. It has been shown that in slightly acidified medium the strong aggregates are formed which do not disintegrate at marginal dilution of colloidal solution. In acid or base media the interaction is reversible.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Айлер Р.* — Химия кремнезема. М., Мир, 1982, ч. 2, 712 с.
2. *Lindquist G. M., Stratton R. A.* — J. Colloid Interf. Sci., 1976, v. 55, p. 45.
3. *Балаян Г. Г., Аветисян М. С., Туманян Н. П.* — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 12, с. 747.
4. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* — Структура макромолекул в растворах. М., Наука, 1964, 719 с.
5. *Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А.* — Полиэтиленимин. М., Наука, 1971, 203 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 24—28 (1990 г.)

УДК 666.1.02

ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ВАРКИ СТЕКЛА

М. С. МОВСИСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VII 1988

Проанализирован процесс варки традиционной и химически активированной шихты. Показано, что при варке традиционной шихты в температурном интервале 500 — 900° часть тепла расходуется на разложение отдельных компонентов шихты и на силикатообразование. На кривой ДТА традиционной шихты состава листового стекла имеются довольно интенсивные эндотермические эффекты при 550 и 845°, соответствующие реакциям силикатообразования, отсутствующим на кривой ДТА химически активированной шихты. Это означает, что в химически активированной шихте силикатообразование протекает в процессе её приготовления при низких температурах до 50—70°.

Указанное позволяет снизить температуру варки стекла, уменьшить удельный расход тепла и повысить производительность стекловаренных печей.

Рис. 1, библ. ссылок 5.

Интенсификация процесса варки стекла осуществляется в основном двумя путями: 1. усовершенствование стекловаренных печей и отдельных их узлов, конструкций горелок, дозировочного, смесительного и другого оборудования, а также автоматизация и компьютеризация всех узлов линии стекловарения; 2. усовершенствование процессов приготовления шихты, замена химически менее инертных компонентов более активными, разработка и внедрение в производство новых способов приготовления стекольных шихт, их гранулирование и т. п.

В последние годы широкое распространение получило второе направление, которое в основном делится на сухой и мокрый способы приготовления шихты. Сухой способ подготовки шихты основывается на обработке шихтообразующих компонентов (измельчение, просеивание, дозировка и т. п.) и их перемешивании в смесителях до получения в какой-то степени гомогенной массы. Мокрый способ основывается на обработке шихтообразующих компонентов, их перемешивании и получении готовой шихты в жидкой среде, или же осаждении из растворов шихты желаемого состава стекла.

В настоящее время во всем вире в стекольной промышленности широко применяется сухой способ подготовки шихты, несмотря на то, что он не может удовлетворить дальнейшее развитие указанной области, повысить производительность стекловаренных печей и культуру производства. Дело в том, что при сухом способе готовая стекольная шихта представляет собой механическую смесь сухих порошкообразных компонентов, в которой частицы находятся во взвешенном состоянии, в виде отдельных островков. При траспортировке и загрузке в печь эти частицы сепарируются, отделяются и располагаются по удельным массам—более тяжелые в нижнюю, а легкие—в верхнюю часть шихты, т. е. происходит процесс её расслаивания.

Для обеспечения общей гомогенности стекломассы в расплаве требуется увеличить время варки до 10—12 *ч*, а иногда до 16 *ч*, что приводит к увеличению удельного расхода топлива. Этот метод не в состоянии ощутимо сократить энергетические расходы и повысить производительность стекловаренных печей даже при идеальном варианте работы смесительного и другого оборудования, а также при замене менее активных компонентов более активными (замена карбоната натрия каустиком). Для выяснения необходимо проанализировать процесс варки традиционной шихты.

При загрузке шихты в стекловаренную печь в горячей печной атмосфере она подвергается изменению: удаляется свободная и связанная вода из кристаллогидратов; карбонаты, нитраты, сульфаты разлагаются на оксид металла и ангидриды (CO_2, NO_2, SO_2 и т. п.) с одновременным протеканием реакций силикатообразования, далее—стеклообразования. Все вышеуказанные реакции эндотермические и сопровождаются поглощением тепла, что видно из характера кривой ДТА традиционной шихты (рис., кр. 1), снятой до 1000°. Теплота разложения и силикатообразования (Q) равна сумме теплот всех реакций (q разл.+ q силик.), т. е. при наличии n число реакций $Q = \sum q_n$. Процессы разложения и силикатообразования протекают в температурном интервале 700—900°, для чего необходимо сжигание огромного количества топлива. Далее при повышении температуры свыше 1000° происходит размягчение силикатов и плавление общей массы, т. е. идет процесс стеклообразования.

Из вышесказанного следует, что в случае проведения силикатообразования в процессе подготовки шихты при низких температурах (до 100°) на варку такой шихты потребуются более низкие температуры, чем при традиционной шихте, или же при варке в одинаковых

температурных режимах ускорится процесс варки и повысится производительность стекловаренных печей. Такими свойствами обладают синтетические стекольные шихты, полученные соосаждением [1, 2], гидротермальная [3] и химически активированная шихты [4, 5].

Институтом общей и неорганической химии АН АрмССР совместно с Государственным институтом стекла (ГИС) была разработана совершенно новая, не имеющая в мире аналога, технология подготовки гранулированной химически активированной шихты состава листового стекла. Технология основана на растворении некондиционных кварцевых песков в содо-каустической среде с переводом SiO_2 породы в жидкую фазу, затем карбонизация щелочно-силикатного раствора, дошихтовка, фильтрация и отделение готовой шихты [4, 5].

В указанных шихтах, уже в процессе их приготовления в жидкой среде, происходит взаимодействие между шихтообразующими компонентами с образованием простых и сложных гидросиликатов, а также протекает частичное стеклообразование.

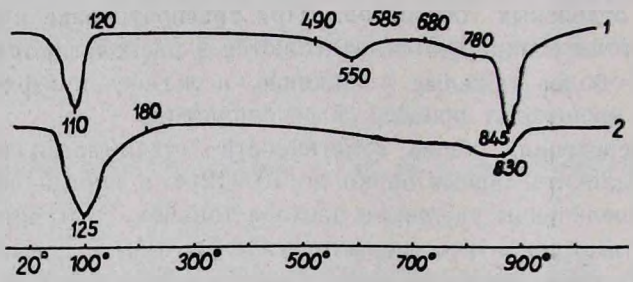

Рис. Кривые ДТА: 1 — традиционная шихта; 2 — химически активированная шихта.

На рисунке (кр. 2) приведена кривая ДТА химически активированной шихты. Как следует из кривых ДТА традиционной (кр 1) и химически активированной шихты (кр. 2), на кривой традиционной шихты имеются эндотермические эффекты при 110, 550, 845°, тогда как на кривой химически активированной шихты эндотермические эффекты в средних и высоких температурных областях отсутствуют или мало заметны. За счет этого уменьшается удельный расход топлива при варке химически активированной шихты.

На действующей линии Опытного завода ИОНХ АН АрмССР было получено около 400 *т* гранулированной химически активированной шихты состава листового стекла, а в ГИСе в лабораторных, полупромышленных и промышленных условиях проведено исследование и изучение варочных и других свойств указанной шихты. Исследования показали, что транспортировка гранулированной химически активированной шихты любым видом транспорта и на большие расстояния не приводит к изменению гранулометрического и химического составов шихты, а варка показала преимущество такой шихты перед традиционной.

Следует отметить, что разработанная технология [5] сложна по отношению к традиционной и включает ряд дополнительных операций.

Согласно экономическим расчетам на предпроектные проработки, сделанные в ГИПРОСТЕКЛО, себестоимость одной *т* гранулированной химически активированной шихты в 3—3,5 раза превышает себестоимость негранулированной традиционной шихты. Однако себестоимость одной *т* готовой продукции (стекломассы), полученной при варке химически активированной шихты, на 22 руб. ниже себестоимости стекломассы из традиционной шихты. Этот показатель был бы намного выше, если бы при расчете учитывался удельный съем стекломассы.

Промышленная варка химически активированной шихты показала: повышение производительности линии на 30—40%, увеличение КИС на 25—30% и удельного съема стекломассы на 8—12%, ликвидацию пыления и расслаивания шихты при транспортировке и варке, улучшение санитарных условий и культуры производства.

ԱՊԱԿՈՒ ԵՓՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԻՆՏԵՆՍԻՖԻԿԱՑԻԱՅԻ ՈՒՂԻՆԵՐԸ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Անալիզի է ենթարկված տրադիցիոն և քիմիապես ակտիվացված բովախառնուրդի եփման պրոցեսը։ Ցույց է տրված, որ տրադիցիոն բովախառնուրդի եփման ընթացքում ջերմության մի մասը ծախսվում է բովախառնուրդի առանձին բաղադրանյութերի քայքայման և սիլիկատագոյացման վրա ջերմաստիճանների 500—900° միջակայքում։ Տրադիցիոն բովախառնուրդի ԴԹԱ կորի վրա թերթավոր ապակու բաղադրությունը ունի բավականին ինտենսիվ էնդոթերմիկ էֆեկտ 550 և 845°-ում սիլիկատագոյացման ռեակցիային համապատասխանող, որոնք բացակայում են քիմիապես ակտիվացված բովախառնուրդի ԴԹԱ կորի վրա։ Դա նշանակում է, որ քիմիապես ակտիվացված բովախառնուրդում սիլիկատագոյացումը ընթանում է նրա պատրաստման պրոցեսում ցածր ջերմաստիճաններում մինչև 50—70°։ Վերը նշածը թույլ է տալիս իջեցնել ապակու եփման ջերմաստիճանը, պակասեցնել ջերմության տեսակարար ծախսը և բարձրացնել ապակու եփման վառարանների արտադրողականությունը։

WAYS OF INTENSIFICATION OF GLASS WORK PROCESS

M. S. MOVSISSIAN

The glass work process of traditionally and chemically activated batches has been analysed. It has been shown, that some heat is spent for decomposition of certain batch components and for silicate formation during traditional glass work at 500—900°C. On DTA diagram of traditional batch composition of sheet glass the intensive endo—thermic effects at 550—845°C are present, corresponding to silicate formation reactions, which are absent on DTA diagram of chemically activated batch. It is implied, that in the chemically activated batch silicate formation takes place during the process of its preparation at low temperatures up to 50—70°C. It makes possible to lower the glass work temperature, decrease the specific heat consumption and increase the yield of glass work furnaces.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Roy R.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1969, v. 52, № 6, p. 52.
2. Разработка технологии производства соосажденных шихт для стекол оптического качества. Сб. НИР и ОКР химии и хим. технологии, 1981, № 8, с. 15.
3. *Г. С. Мелконян*—Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «каназит» на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван, Айастан, 1977.
4. Авт. свид. 1255590 (1986), СССР/*Мовсисян М. С., Киракосян Р. М.*— Бюлл. изобр., 1986, № 33.
5. *Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц.* — Стекло и керамика, 1987, № 3, с. 10.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 28—32 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.446+547.551+547.571

РЕАКЦИИ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ С ХЛОРАЛЕМ

С. Г. АГБАЛЯН, Г. С. МИКАЕЛЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 II 1989

Установлено, что взаимодействие шиффовых оснований с хлоралем приводит к образованию α(N-формиланилино)-β,β-дихлорстиролов или их гидрохлоридов.

Табл. 3, библ. ссылок 7.

Хлораль используется для N-формилирования некоторых аминов [1] и π-электронно-избыточных гетероциклических соединений, причем установлено, что формильная группа вступает в положение с наибольшей электронной плотностью [2]. Известно также, что хлораль взаимодействует с замещенными этиленами по концевому ненасыщенному углеродному атому, образуя хлороспирты [3].

Исходя из изложенных фактов было интересно исследовать поведение хлораля по отношению к шиффовым основаниям—субстратам, содержащим C=N связь.

Нами установлено, что при сплавлении (120—140°) или кипячении в ледяной уксусной кислоте шиффовых оснований с хлоралем образуются соединения, которые, согласно данным элементного анализа, являются аддуктами 1:1. Можно предположить, что хлораль атакует атом азота шиффовых оснований, т. е. положение с наибольшей электронной плотностью. Образовавшийся биполярный ион II способен образовать продукт N-формилирования-C-трихлорметилирования III, гидрохлорид дихлоразиридина IV или изомерную ему соль V.