UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 8(50)

Август 2018

Москва
2018

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Члены редакционной коллегии:

Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;

Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;

Винокурова Наталья Владимировна – канд. биол. наук;

Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

Яковишина Татьяна Федоровна, канд. с.-х. наук.

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 8(50). М.,
Изд. «МЦНО», 2018. – 44 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/8-50>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2018.50.8

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2018 г.

Содержание

Химические науки	4
Аналитическая химия	4
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА 2-НИТРОЗО-5-МЕТОКСИФЕНОЛА Сманова Зулайхо Асаналиевна Мадусманова Назира Кучкарбаевна Салихова Озода Абдуллаевна Таджимухамедов Хабибулло Сайфуллаевич	4
СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ Сманова Зулайхо Асаналиевна Жураев Илхом Икромович	7
Высокомолекулярные соединения	11
СИНТЕЗ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЛАТИНЖЕРА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ Сафаров Тойир Турсунович Мирзакулов Холтура Чориевич Бекназаров Хасан Сойибназарович	11
Коллоидная химия	15
ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КРАНТАУСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ Калбаев Алишер Максетбаевич Абдикамалова Азиза Бахтияровна Артикова Гульзор Нарбаевна	15
Неорганическая химия	19
СМЕШАННОАМИДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЬМИТАТОВ МАГНИЯ С АЦЕТАМИДОМ, КАРБАМИДОМ И ТИОКАРБАМИДОМ Холматов Дилшод Сотторжонович Азизов Тахир Азизович Ибрагимова Мавлуда Рузметовна	19
ОСОБЕННОСТИ КОМПСТИРОВАНИЯ НАВОЗА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА И ФОСФОРИТНОГО ШЛАМА С ДОБАВКОЙ ФОСФОГИПСА Темиров Уктам Шавкатович Ганиев Пирназар Худойназарович Намазов Шафоат Саттарович Усанбаев Нажимуддин Халмурзаевич	25
РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ ХЛОРАТ-ХЛОРИД МАГНИЯ-3-ОКСИПИРИДАЗОНАТ-6 МОНОЭТАНОЛАММОНИЯ-ВОДА Худойбердиев Фазлидин Исроилович Умиров Фарход Эргашович	33
ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА Алимджанова Джонон Исмаевна Шамуратова Шахида Мирсагатовна Косымов Умид Уролович	36

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА
2-НИТРОЗО-5-МЕТОКСИФЕНОЛА**Сманова Зулайхо Асаналиевна**

проф. кафедры аналитической химии
химического факультета Национального университета Узбекистана
100174, Узбекистан, Ташкент, Вузгородок, химический факультет
E-mail: smanova.chem@mail.ru

Мадусманова Назира Кучкарбаевна

преподаватель кафедры химической технологии факультета энергетики и машиностроения
Алмалыкского филиала Ташкентского политехнического университета, соискатель НУУз
100174, Узбекистан, Ташкент, Вузгородок, химический факультет
E-mail: nazira.imotova@mail.ru

Салихова Озода Абдуллаевна

доц. кафедры Технологии органического синтеза
Ташкентского химико-технологического института,
100174, Узбекистан, Ташкент, Вузгородок, химический факультет

Таджимухамедов Хабибулло Сайфуллаевич

доц. кафедры органической химии химического факультета
Национального университета Узбекистана
100174, Узбекистан, Ташкент, Вузгородок, химический факультет
E-mail: smanova.chem@mail.ru

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A NEW ANALYTICAL REAGENT
OF 2-NITROSO-5-METHOXYPHENOL**Zulaykho Smanova**

Doctor of Chemistry, Professor, Head of Analytical Chemistry Chair, Chemistry Department,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUUZ

Nazira Madusmanova

Lecturer, Tashkent State Politechnic University, Degree-seeking student, Chemistry Department,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUUZ

Ozoda Salixova

Associate Professor of the Department of Technology of Organic Synthesis
of Tashkent Chemical Technology Institute,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUUZ

Habibullo Tadjimuhamedov

Lecturer, Associate Professor, Head of Organic Chemistry Chair, Chemistry Department,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUUZ

Авторы выражают свою глубокую благодарность профессору М.Г. Мухамедиеву и д.х.н. Д.А. Гафуровой за предоставленные волокнистые сорбенты.

АННОТАЦИЯ

2-нитрозо-5-метоксифенол использован в качестве аналитического реагента на ионы железа (II). Строение синтезированного реагента и полученного комплекса изучено методами ПМР- и ИК-спектроскопии. Показана возможность его использования для иммобилизации на волокнистых носителях и применения в качестве специфического аналитического реагента для определения ионов металлов, в частности для определения ионов железа. Предложена простая, экспрессная методика определения железа (II) с помощью 2-нитрозо-5-метоксифенола. Реагент взаимодействует с железом в соотношении 1:1. Найдены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования. Найдены физико-химические свойства, результаты обработаны методом математической статистики и приведены данные по применению в анализе.

ABSTRACT

2-nitroso-5-methoxyphenol has been used as an analytical reagent for iron (II) ions. The structures of the synthesized reagent and the obtained complex have been studied by the methods of PMR and IR spectroscopy. The possibility of its use for immobilization on fibrous carriers and the application as a specific analytical reagent is shown to determine metal ions, in particular for the determination of iron ions.

A simple, rapid method to determine iron (II) using 2-nitroso-5-methoxyphenol is proposed. The reagent interacts with iron in a ratio of 1: 1. Optimal conditions for immobilization and complexation are found. The physicochemical properties are found, and the results are processed by the method of mathematical statistics, and data on the application in the analysis are given.

Ключевые слова: аналитический реагент, 2-нитрозо-5-метоксифенол, иммобилизация, сорбционная спектроскопия, ионы железа (II).

Keywords: analytical reagent, 2-nitroso-5-methoxyphenol, immobilization, iron (II)

В последнее время особую актуальность в аналитической химии приобретает задача экспрессного определения ионов тяжелых и токсичных металлов, что весьма просто и успешно решается оптическими методами с использованием органических реагентов, иммобилизованных на полимерных сорбентах [1-3]. Многокомпонентность объектов анализа, низкие концентрации металлических загрязнителей в рамках решения такого рода задач, обуславливают необходимость использования комбинированных методов анализа, включающих также и стадию концентрирования. Одним из перспективных методов определения металлов в сложных по природе объектах является сорбционно-фотометрический метод анализа, позволяющий совмещать концентрирование металлов с последующим их определением на твердой матрице [4], что и было использовано в данном сообщении для определения ионов железа.

Целью данной работы является целенаправленный синтез нового органического реагента на основе производных нитрозоароматических соединений, улучшение с их помощью метрологических характеристик оптических методик определения железа, иммобилизацией на волокнистых носителях и разработка на основе этих методик определения железа в различных природных объектах.

Методика проведения иммобилизации. Волокнистые сорбенты, модифицированные гексаметилендиамином, обладают хорошими кинетическими и ионообменными характеристиками и представляют собой тонкие материалы, устойчивые к агрессивным средам и механическим воздействиям, проявляя лучшую способность к набуханию. Их использовали в форме дисков диаметром 2 см и массой от 20-50 мг. Полученные диски промывали 50 мл 0,1 М HCl, затем 10 мл ацетона, далее диски погружали

на 4-10 мин. в стаканы с 10 мл раствора органического реагента с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-2}$ М, промывали 50 мл дистиллированной водой и хранили во влажном состоянии в чашках Петри. Влияние pH, концентрации металла, буферной смеси и содержание реагента в твердой фазе изучали при скорости потока раствора, равной 10 мл/мин.

Обсуждение результатов

Было синтезировано новое производное нитрозоароматических соединений по аналогии с работой авторов [5]. Индивидуальность вещества была доказана методом тонкослойной хроматографии на пластинке *Silufol* (ацетон, пары йода). R_f продукта реакции равен 0,80.

Строение синтезированного реагента доказано методами ПМР- и ИК-спектроскопии. В ПМР спектре 2-нитрозо-5-метоксифенола наблюдаются сигналы протонов 3,75; 9,83; 6,53; 6,62; 7,53 м.д., характерные для $\text{CH}_3\text{O}-$ и $\text{NO}-$ групп, и сигнал водорода, находящегося в орто-положении относительно $\text{NO}-$ группы.

В ИК-спектре наблюдаются сигналы частот 3200-3450, 1580-1770, 1510-1410, 1193-960, 1410, 1220, 1280, 800, 810, 900 и 920 cm^{-1} , характерные для $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{N}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-$ групп и для атома водорода, находящегося в орто- и мета- положении относительно $\text{NO}-$ группы, соответственно.

Синтезированный реагент 2-нитрозо-5-метоксифенол избирательно взаимодействует с ионами железа (II, III), меди, кобальта и хрома. Высокие коэффициенты распределения при оптимизированных условиях сорбции позволяют провести эффективное предварительное концентрирование и выделение следовых количеств определяемых элементов при слабых и нейтральных значениях pH среды.

Сорбцию реагента рассчитывали по формуле $a=(c-[c])v/m$ (моль/г), где c и $[c]$ – начальная и равновесная концентрации реагента в растворе, М; v – объём раствора, л; m – масса волокна, г. Максимальная сорбционная ёмкость реагента при подобранных оптимальных условиях сорбции железа равна 28,8 мг/гр.

Подбором оптимальных условий иммобилизации нитрозофтаола на полиакрилонитрильной матрице сохранены специфические аналитические свойства реагента. По данным ИК- и электронной спектроскопии установлены функционально-аналитических групп (ФАГ), реагирующие с ионами железа на носителе. Сравнение спектров иммобилизованного реагента и исходного органического реагента показало, что ФАГ, ответственные за комплексообразование в иммобилизованном и нативном реагенте

аналогичны, что указывает на то, что структура реагента сохраняется и в иммобилизованном состоянии.

Сопоставление ИК-спектров комплекса со спектром органического реагента показало, что в спектре комплекса появляется полоса при 598 см^{-1} , отсутствующая в ИК-спектре реагента и отнесённая согласно [6] к колебаниям, ответственным за валентные колебания связи $-O-Me$.

По полученным данным спектров отражения рассчитывали функцию Кубелки-Мунка F по формуле: $F=(1-R)^2/2R$ [7]. Найдено, что линейная зависимость наблюдается в интервале концентраций от 0,05 до 2,0 мг.

Для установления возможности сорбционно-спектроскопического метода определения железа(II) к анализу реальных объектов были составлены модельные смеси, результаты которых были проверены методом «введено- найдено» (табл. 2).

Таблица 2.

Результаты проверки методики определения железа(II) в модельных растворах ($n=5$, $P=0,95$)

Введено железа, мг/л	Найдено железа, мг/л	S	Sr
5,00	4,95	0,129	0,026
	4,98		
	5,02		
	4,94		
	4,97		

Примечание: n – число параллельных определений, P – доверительная вероятность, S – стандартное отклонение, Sr – относительное стандартное отклонение.

Таким образом, высокая избирательность синтезированных реагентов к иону железа (II), простота и скорость концентрирования в сочетании с инструментальными методами определения без десорбции

металла прямо на поверхности твердого волокнистого сорбента обуславливают экспрессность анализов и возможность их использования в практике химического анализа при определении ионов железа (II) в различных объектах.

Список литературы:

1. Запорожец О.А., Сухан В.В. // Успехи химии. 1997. Т 66, № 7, С. 702-712.
2. Саввин С.Б. // ЖАХ. 1996, Т.51, № 1, С. 49-56.
3. Кочигин О.В. //ЖАХ. 2006.Т.61. № 2. С. 120-124.
4. Марасанова Е.И., Великородный А.А., Никулин И.В. и др. // ЖАХ. 2000. Т 55. № 5. С. 539-545.
5. Климакова Я.И., Шпенель И., Беляев И.В., Селективные методы синтеза орто–нитро и нитрозофенолов. М.: 1990, С. 112 –116.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С.198-208.
7. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш.шк., 1971. С. 214-234.
8. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир 1971. 318 с.
9. Сманова З.А. Геворгян А.М. //Узб. хим. журн. 2008. № 2. с. 48-53.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ

Сманова Зулайхо Асаналиевна

проф. кафедры аналитической химии химического факультета
Национального университета Узбекистана
100174, Узбекистан, Ташкент, Вузгородок, химический факультет
E-mail: smanova.chem@mail.ru

Жураев Илхом Икромович

преподаватель кафедры химии Навоинского горного института,
соискатель химического факультета НУУз
100174, Узбекистан, Ташкент, Вузгородок, химический факультет,
E-mail: kimyo8585@mail.ru

THE SORPTIVE CONCENTRATION OF CUPRUM IONS

Zulaykho Smanova

Doctor of Chemistry, Professor, Head of Analytical Chemistry Chair, Chemistry Department,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUUz/

Ithom Juraev

Lecturer, Navoi State Politechnic institute, Degree-seeking student, Chemistry Department,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUUz

АННОТАЦИЯ

Синтезирован новый реагент 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфонокислый натрий, который использован в качестве аналитического реагента на ионы меди (II). Строение синтезированного реагента и полученного комплекса изучено методами ПМР- и ИК- спектроскопии. Показана возможность его использования для иммобилизации на волокнистых носителях и применения в качестве специфического аналитического реагента для определения ионов металлов, в частности для определения ионов меди. Предложена методика десорбции меди (II) с носителя. Найдены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования. Найдены физико-химические свойства, результаты обработаны методом математической статистики и приведены данные по применению в анализе.

ABSTRACT

New reagent 1- (2-pyridylazo) -2-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid sodium salt was used as analytical reagent on copper (II) ions. Its structure was studied by the methods of PMR and IR spectroscopy. It is shown that it can be used for immobilization on fibrous carriers and as a specific analytical reagent for the determination of metal ions in particular for the determination of copper ions. A method for the determination of copper (II) in wastewater is proposed. The simple and express method of photometric determination copper (II) by using of 1- (2-pyridylazo)-2-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid sodium was proposed. Optimal conditions of copper (II) determination were determined. Physico-chemical parameters, obtained statistical results are presented. The elaborated method was used, to for analysis of copper (II) in industrial sample.

Ключевые слова: аналитический реагент, 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфонокислый натрий, иммобилизация, сорбционная спектроскопия, ионы меди (II).

Keywords: analytical reagent, sodium salt of 1-(2-pyridylazo)-2-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid, immobilization, sorption spectroscopy, copper (II) ions.

В аналитической химии хелатообразующие сорбенты находят применение, главным образом, для избирательного концентрирования ионов металлов. Концентрирование элементов является необходимой стадией перед их определением при анализе различных природных и промышленных объектов, пород, руд, морской и других типов вод [1; 2].

Широкое распространение получило сорбционное концентрирование, особенно в практике

неорганического анализа, где применяют различного типа комплексообразующие сорбенты [3; 4].

К настоящему времени получено и успешно используется для синтетических целей большое число реагентов на полимерных носителях, причем как ионных, так и ковалентных типов [5-7]. Такие реагенты, как правило, бывают сравнительно дорогими и поэтому важно, что полимеры такой природы могли быть легко синтезируемы и использованы

повторно. Тем не менее, нет сомнений в том, что реагенты на полимерных носителях в будущем будут значительно лучше изучены, поскольку они становятся более важными и необходимыми, для легкого выделения и их повторного использования.

На кафедре аналитической химии НУУЗ в последние годы ведутся исследования в области синтеза и использования волокнистых сорбентов с иммобилизованными на них различными органическими реагентами, для разделения и концентрирования ионов различных металлов [8-10].

В работе синтезирован реагент 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислый натрий (ПАР-соль), сочетанием диазотированного 2-аминопиридина с 2-оксинафталин-3,6-дисульфокислотой в ДМФА. Реагент очищали перекристаллизацией. Выход реагента составил 57,4 % от теоретически ожидаемого. Индивидуальность вещества была доказана методом тонкослойной хроматографии на пластинке *Silufol* (бутанол-хлоро-водородная кислота-вода (1:0,5:1) $R_f = 0,64$).

Структура синтезированного реагента была доказана данными ИК- и ПМР-спектроскопии. Изучение ИК-спектров реагента 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислого натрия показало, что в области $\nu_{C=O} = 3023,64 - 2886,82 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1585,46 - 1644,83 \text{ см}^{-1}$; $\delta_{N=O} = 1464,84 - 1621,56 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{C-N} = 1070,65 \text{ см}^{-1}$ – появляются валентные колебания, характерные для CO, ароматической C=C, N=O, интенсивная полоса C-N групп соответственно. Также наблюдаются колебания, характерные для ароматических оксимов в области $\nu = 1644,83 \text{ см}^{-1}$; при 875, 765 см^{-1} - колебания C-H связей 1,2,4-замещённых ароматических ядер и полосы $\nu_{CH} = 3003,64 - 3062 \text{ см}^{-1}$, характерные для аренов [13, 14].

В ПМР спектре 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислого натрия наблюдали 7 сигналов протонов 8,25 м.д. (1), 7,65 м.д. (2), 7,3 м.д. (3), 1,5 м.д. (4), 5,35 м.д. (5), 2,75 м.д. (6), 2,0 м.д. (7).

В данной работе проведено изучение сорбции меди (II) 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислым натрием, иммобилизованным на волокнистый сорбент, на основе полиакрилонитрила, имеющего в своем составе анионообменные группы. Иммобилизацию реагента на полимерный носитель проводили по методике [15].

Для возможности сорбции ионов меди на данной навеске полимера (0,1 г) из различных объемов раствора, содержащих 100 мкг/см³ меди (II), проводили изучение сорбции от объема следующим образом. В стакан вводили 10 см³ стандартного раствора меди (II) (100 мкг/см³), с исходным значением pH=5,20 и различные объемы воды. Сорбцию проводили при перемешивании на магнитной мешалке. После сорбции раствор отделяли от волокна и выпаривали, охлаждали и переносили в колбу на 100 см³. Из колбы брали аликвоту (5 см³) в делительную воронку, вводили 3 см³ ацетатного буфера с pH = 4,1 и диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе (6 см³), экстрагировали. Измеряли оптическую плотность органической фазы на КФК-3, l = 1 см, $\lambda = 440 \text{ нм}$. По данной методике можно проводить концентрирование ионов меди (II) из различных объемов воды.

Но некоторые расхождения в результатах зависят от неоднородности распределения функциональных групп в объеме полимера.

Изучены оптимальные условия проведения сорбции в статических и динамических условиях. При исследовании влияния pH на сорбцию меди (II) установлено, что иммобилизованный сорбент количественно извлекает медь (II) в широкой области pH от 3,0-7,7 до 96-97%. Для определения максимального значения COE по меди проведены эксперименты при постепенном увеличении содержания меди в растворе путем повышения его объема. Значение COE увеличивается с увеличением объема стандартного раствора меди (II) и насыщается, начиная с количества 50 мл стандартного раствора данных ионов. Максимальное значение COE по меди составляет 43,10.

Одним из наиболее важных моментов при изучении сорбционных процессов является правильный выбор элюентов. В качестве элюентов для исследования десорбции меди были испытаны растворы азотной кислоты, гидроксиды натрия и аммиака различной концентрации. Время десорбции 24 часа. Для проведения опытов использовали 0,05 М; 0,1 М; 0,5 М; 1 М; 5 М; 10 М растворы HNO₃, NH₄OH, NaOH. Объем приливаемых элюентов был постоянен - 5 см³. Концентрацию меди (II) в элюате определяли с помощью Pb (ДДТК) в CHCl₃ во всем объеме раствора, который предварительно переносили в колбу на 100 см³ и доводили до метки водой.

Установлено, что наиболее эффективно десорбция протекает при элюировании 0,5 М раствором HNO₃. Объем 5 см³ элюента обеспечил полноту десорбции меди.

Для прогнозирования применимости сорбента в той или иной области изучают его физико-химические свойства, из которых основными являются кислотно-основные свойства, сорбционная емкость, селективность сорбционного процесса, кинетические свойства сорбента, его набухаемость и возможность многократного применения.

Нами была изучена возможность многократного использования сорбента в динамических условиях.

В хроматографическую колонку диаметром 1,5 см помещали 0,5 г волокна. Высота столба волокна в колонке 3,5 см. Затем пропускали 20 см³ стандартного раствора меди (II) с концентрацией 100 мкг/см³. Параллельно заполняли 5 колонок. Концентрацию меди (II) до и после сорбции контролировали по водной фазе, используя реакцию меди (II) с диэтилдитиокарбаматом свинца в хлороформе экстракционно - фотометрическим методом. Содержание меди (II) в фазе сорбент находили по разности между исходной и равновесной концентрации меди (II) в водной фазе (таблица).

Полученные результаты показывают, что для десорбции ионов меди (II) с волокна пригодны как 0,5 М HNO₃, так и 0,1 М H₂SO₄; 0,1 М HCl. Десорбция идет на 90-100 %. В статических условиях изучена десорбция меди с взятых для десорбции растворов NH₄OH, HNO₃, NaOH самым эффективным де-

сорбентом оказалась 0,5 М растворов HNO_3 . Десорбция проходила на 100%. Максимальная сорбция по меди (II) достигает в статических условиях 43,10 мг/г или 0,67 ммоль/г.

При проверке возможности многократного использования, в динамических условиях, установлено, что 0,5 М HNO_3 , 0,1 М H_2SO_4 , 0,1 М HCl являются хорошими десорбентами ионов меди(II) с волокна, десорбция проходит на 90-100%. Следовательно, для регенерации сорбента, т. е. для возвращения отработанному волокну исходных качеств, требуется дополнительная обработка. Благодаря концентрированию предел обнаружения предлагаемого метода для последующего определения меди можно уменьшить на 2 - 3 порядка.

В оптимальных условиях сорбции величина объема анализируемого раствора до 1 дм³ и более не влияет на степень извлечения меди. Коэффициент

концентрирования с увеличением объема линейно увеличивается и равен 200 для 1 дм³ исходного раствора.

Эффективнее проводить концентрирование в динамическом режиме. Это позволяет концентрировать ионы меди из больших объемов. Методика концентрирования отличается простотой, экспрессностью и возможностью выполнения в полевых условиях. Степень извлечения ионов меди (II) 100%.

Таким образом, анализ данных показывает возможность избирательного извлечения меди, высокие коэффициенты распределения при сорбции, хорошие кинетические характеристики сорбентов дают возможность применять комплексобразующие сорбенты для концентрирования элементов из растворов сложного состава, для извлечения из больших объемов.

Таблица 1.

Регенерация волокна

(а) Регенерация волокна 0,5 М раствором HNO_3									
№	V, см ³	A _{сред.} после сорбции	C _{св} ²⁺ мкг в растворе	C _{св} ²⁺ мкг в сорбенте	R, % степень сорбции	V, см ³	A _{сред.} после десорбции	C _{св} ²⁺ мкг после десорбции	Y, % степень десорбции
1	1,5	0,405	853	1147	57,3	0,5	0,165	1100	95,9
2	1,0	0,490	1680	320	16	0,5	0,050	320	100,0
3	1,0	0,500	1700	300	15	0,5	0,045	280	93,3
(б) Регенерация волокна 0,5 М HNO_3 и раствором NaOH .									
1	1,0	0,100	320	1680	84,0	0,5	0,220	1100	90,5
2	1,0	0,050	170	1830	91,5	0,5	0,240	1660	90,7
3	1,0	0,125	400	1600	80,0	0,5	0,225	1524	95,3
5	1,0	0,140	470	1530	76,5	0,5	0,225	1524	99,6
6	1,0	0,165	560	1440	72,0	0,5	0,210	1420	98,6
7	1,0	0,180	610	1390	69,5	0,5	0,205	1400	100,9
(в) Регенерация волокна 0,1 М Na_2SO_4									
1	1,0	0,475	1630	370	18,5	0,5	0,050	340	91,6
2	1,0	0,100	2000	-	0,0	-	-	-	-
(г) Регенерация волокна 0,1 М H_2SO_4									
1	0,5	0,285	1920	80	4	1,0	0,235	80	100,0
2	1,0	0,580	1990	10	0,5	-	-	-	-
(д) Регенерация волокна 0,1 М HCl									
1	1,0	0,360	1220	780	61	1,0	0,220	760	97,4
2	0,5	0,300	2000	-	-	-	-	-	-

Список литературы:

1. Андреева И.Ю., Германова И.Ф., Поливанова Н.П., Данилова Е.Я. Групповое концентрирование ионов тяжелых металлов с помощью волокон - ионитов на основе полиакрилонитрила // ЛГУ. 1990, № 3 с. 57-61.
2. Малофеева Г.И., Петрухин О.Г. Половинкина Г.М. и др. Гетероцепные азотсодержащие полимеры в качестве сорбентов // Журнал аналитической химии. 1987, 42, № 7, с. 1204.
3. Саввин С.Б. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты. // Журн.аналит.химии. 1996, Т.51, № 1, С. 49-56.
4. Май До Тхюи, Михаленко И.И. Адсорбция красителей на углеродных материалах с нанесенными ионами серебра, меди и золота // Успехи в химии и химической технологии. Том XXVII. 2013. №6, С.54-57.
5. Запорожец О.А. Иммобилизация реагентов на поверхности носителей. О.А. Запорожец, О.М. Гавер, В.В. Сухан // Успехи химии. - 1997. Т 66, № 7, С. 702-712.

6. Костенко Е.Е. Сорбційно-спектрофотометричне визначення Fe(III) с хромазуолом S // Укр. Хим. Журн. – 2009. – Т. 75, №4. – с. 107-112.
7. Амелин В.Г., Ганькова О.Б. Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2007. – Т. 62, №3. –С. 318-323.
8. Сманова З.А. Иммобилизация, как способ улучшения аналитических характеристик органических реагентов //Узб. хим. журн. 2009. №4. С.72-76.
9. Сманова З.А. Иммобилизованные реагенты для определения тяжелых и токсичных металлов //Доклады АН РУз. 2011. № 5, С. 58-60.
10. Yangibayev Azim, Yakhshieva Khurniso, Raximov Samariddin Chemism of complex formation of pyridine and anabasine dyes// Austrian Journal of Technical and Natural Sciences Scientific journal № 1–2 2017 (January–Febr), P. 132-134
11. Парпиев Н.А., Сманова З.А. Тест-методы определения металлов иммобилизованными азореагентами // Доклады АН РУз. 2009. № 5, С. 58-60.
12. Сманова З.А., Гафурова Д.А., Савчков А.В. 1-(2-пиридил-азо)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислый натрий иммобилизованный реагент для определения железа// ЖОХ. Санкт-Петербург, 2011. - № 4.-С. 648-651.
13. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир 1971. - 318 с.
14. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. шк., 1971. - С. 214-234.
15. Сманова З.А., Янгибаев А.Э., Жураев И.И. Сорбционно-спектрофотометрические методы определения меди и свинца с иммобилизованным реагентом // Вестник НУУз, 2016, № 3/2, с. 295-298.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СИНТЕЗ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЛАТИНЖЕРА
ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**Сафаров Тойир Турсунович**

канд. техн. наук, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32
E-mail: hasan74@mail.ru

Мирзакулов Холтура Чориевич

профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru

Бекназаров Хасан Сойибназарович

д-р техн. наук, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32
E-mail: hasan74@mail.ru

SYNTHESIS OF POLYACETYLENE ON CATALYSTS FROM INDUSTRIAL WASTE

Toir Safarov

cand. tech. sciences, Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32

Kholtura Mirzakulov

professor of Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32

Hasan Beknazarov

doctor of sciences, Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32

АННОТАЦИЯ

В статье изучен синтез полиацетилена из промышленных отходящих газов на катализаторах Латинжера. Установлено, что при синтезе полиацетилена природа растворителя, концентрация катализаторов не только сильно меняют выход продукта, но и отражаются на структуре и свойствах полимера. Выход полимера наибольший при мольном соотношении 1:4 $\text{NaBH}_4:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в среде диметилформамида.

ABSTRACT

The synthesis of polyacetylene from industrial waste gases on Lattice catalysts is studied in the article. It is established that in the synthesis of polyacetylene, the nature of the solvent, the concentration of catalysts, greatly change not only the yield of the product, but also affects the structure and properties of the polymer. The polymer yield is greatest at a 1:4 molar ratio of $\text{NaBH}_4:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a dimethylformamide medium.

Ключевые слова: ацетилен, синтез, полиацетилен, катализаторы Латинжера, диметилформамид.

Keywords: acetylene, synthesis, polyacetylene, Lattice catalysts, dimethylformamide.

Введение. Наличие активной ненасыщенной сопряженной связи в основной цепи полиацетилена позволяет ввести в его структуру различные галогенсодержащие, гидроксильные и солевые группы, что приводит к получению новых функционально

активных полимеров-хлоркаучуков, поливиниловых спиртов и эфиров, поверхностно-активных полчетвертичных солей и др. [4; 5].

В республике имеются большие мощности по производству ацетилена, и намечается их дальнейшее увеличение на основе продуктов нефти и угля, в связи с

этим встает вопрос разработки перспективных способов переработки ацетилен и ацетиленсодержащих выбросов. Исходя из этого, в работе исследована и разработана технология получения полиацетилена, процесс его дальнейшего хлорирования, позволяющий получить хлорированный полиацетилен, являющийся ценным сырьем для получения химостойких лаков и красок специального назначения.

Экспериментальная часть. Синтез полиацетилена проводили в реакционной колбе объемом 500 мл, снабженной газоподводной и газоотводной трубкой. При синтезе полиацетилена помещают в колбу 100 мл N-метилпирролидона (или диметилформамида), охлаждают его до температуры $-10-0^{\circ}\text{C}$. Очищенный ацетилен пропускается через реакционную колбу с растворителем в течение 1,5-2,0 часов. Затем добавляется соль азотнокислого кобальта с восстановителем в количестве 0,1% от общего объема раствора. Полученная суспензия фильтруется, промывается дополнительно с метилпирролидоном для удаления остатков ацетилена и катализаторов.

Ацетилен в лабораторных условиях получали в аппарате Киппа заряженным карбидом кальция и дистиллированной водой. До поступления в полимеризатор ацетилен очищали и сушили, последовательно пропуская через зерна карбида кальция, концентрированную серную кислоту, активированный уголь и щелочь.

Результаты и их обсуждение. Синтезу полиацетилена посвящены многочисленные работы, связанные прежде всего с высокими полупроводниковыми

и электропроводящими свойствами этих полимеров. Однако до настоящего времени отсутствует их производство в больших масштабах, что обусловлено специфичностью полученных полиацетиленов при обычных условиях переработки и хранения. В связи с этим было проведено исследование в ЦЗЛ АО «Навоiazot» по получению полиацетилена с заданными эксплуатационными свойствами.

Исходя из этого, синтез проводили под действием известных комплексов с переносом заряда, состоящего из солей металлов группы (VIII) и гидридного восстанавливающего агента, на катализаторах Латинжера. Ранее особенности этой низкотемпературной полимеризации всесторонне были исследованы Матнишяном А.А. с сотрудниками [1].

Было показано, что природа растворителя, концентрация катализаторов не только сильно меняют выход продукта, но и отражаются на структуре и свойствах полимера. Выход полимера наибольший при мольном соотношении $1:4 \text{ NaBH}_4:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в среде диметилформамида. При этом образуется полиацетилен преимущественно цис-структуры с молекулярной массой 100000 – 120000, и выход превышает 42 г/г катализатора.

Как показано в работе [2], ацетилен хорошо поглощается N- метилпирролидоном даже при относительно высоких температурах – около -20°C , эти данные приводятся в таблице 1.

Таблица 1.

Растворимость ацетилена в N-метилпирролидоне при различных температурах

Температура, $^{\circ}\text{C}$	0	5	10	15	25	50	75	100
Растворимость ацетилена	65,0	56,6	49,2	42,2	32,3	15,3	7,6	4,2

В лабораторных условиях синтез полиацетилена осуществляли следующим образом: для этой цели был использован аппарат Киппа, заправленный карбидом кальция и дистиллированной водой. Трехгорлая колба заполняется органическим растворителем и охлаждается до необходимой температуры ($-5-0^{\circ}\text{C}$). Затем добавляется катализатор из соли азотнокислого кобальта или никеля с восстановителем. В качестве катализатора могут быть использованы натрийборгидрид, литийборгидрид или литийалюмогидрид в количестве 0,1% от общего объема раствора (0,3% от количества ацетилена).

Очищенный от влаги и различных примесей пропусканием через раствор концентрированной серной кислоты и зерна карбида кальция, ацетилен подается в колбу с растворителем в течение 1,5-2 часов. Контроль поглощения ацетилена растворителем осуществляется проверочной емкостью по выделению

пузырьков газообразного метилена, а также по результатам выхода основного продукта – полиацетилена по совокупности результатов проведенных опытов. После этого температуру медленно поднимают до образования твердого геля – до $55 - 40^{\circ}\text{C}$.

Полученная суспензия фильтруется, промывается дополнительно с N-метилпирролидоном для удаления остатков ацетилена и катализаторов. Готовая паста полиацетилена в растворителе передается для дальнейшей обработки. Процесс повторяется дважды для очистки полученного продукта.

При выборе оптимальных условий синтеза нами было установлено, что наиболее подходящим растворителем при прочих равных условиях оказался N-метилпирролидон. В среде N-метилпирролидона количественный выход полимера достигается при более умеренной температуре (около 0°C), что, по-видимому, связано с легкостью поглощения ацетилена этим растворителем (табл. 2).

Таблица 2.

Условия проведения синтеза полиацетилена

Растворитель	Температура, °С	Соотношение катализаторов, г		Выход продукта, г/г катализатора	
		Co(NO ₃) ₂	LiBH ₄	лаб. усл.	пром. усл.
N-метилпирролидон	-5-0	0,1	0,025	45	38
		0,05	0,05	40	32
		0,025	0,1	29	22
ДМФА	-5-0	0,1	0,025	39	27
		0,05	0,05	26	17
		0,025	0,1	25	21
Диоксан	-5-0	0,1	0,025	8	3
		0,05	0,05	3,6	1,9
		0,025	0,1	1,8	0,7

Использование в качестве растворителя N-метилпирролидона выгодно отличается с точки зрения его практичности, т. к. этот растворитель широко используется в процессе выделения ацетилена в производственных условиях АО «Навоiazот».

Как видно из таблицы 2, полимеризация ацетилена в среде такого малополярного органического растворителя, как диоксан, не имеет практического значения.

Было установлено, что замена растворителя, кроме увеличения выхода продукта, не приводит к изменению основных физико-химических свойств полиацетилена.

Таким образом, при условии полимеризации ацетилена при температуре 0°С в среде N-метилпирролидона и каталитической системы Co(NO₃)₂:LiBH₄ выход основного продукта составил 44-45 г/г катализатора. Этот факт очень важен с точки зрения технологического оформления процесса и экономии энергии при охлаждении реакторов.

В результате проведенных исследований было установлено также, что наилучшим и оптимальным восстановителем в данных системах является LiBH₄. При этом реакция протекает более равномерно с наилучшим выходом, кроме этого предлагаемый восстановитель вырабатывается в заводских условиях на АО «Навоiazот». В настоящее время в АО «Навоiazот» сжигается около 400 м³/час отходящих

газов в сутки, выбросы которых постоянно отравляют атмосферный воздух. Состав этой сложной газовой смеси приводится в таблице 2. Из таблицы видно, что основными составляющими этой смеси являются ацетилен (до 83%) и винилхлорид (до 10%), другие компоненты присутствуют в сравнительно малых количествах. С целью выделения ацетилена из ацетиленсодержащих газов в промышленных условиях пропускали через N-метилпирролидон при температуре около 0°С и методом газовой хроматографии проследили за процессом поглощения составляющих газов растворителем (табл. 3).

Как показывают результаты поглощения растворителя, в основном протекает процесс насыщения ацетиленом, а доля винилхлорида в смеси выходящего газа постоянно увеличивается и количество других компонентов практически не изменяется. Через 2 часа поглощения *реакционная* смесь была подвергнута полимеризации. Было установлено, что выход полиацетилена снижается, однако следует отметить тот факт, что присутствующие другие введенные в результате поглощения примеси, такие как ацетальдегид, хлоропрен, синильная кислота и другие вещества, не полностью подавляют работоспособность каталитической системы. Выделенный полиацетилен был подвергнут хлорированию, процесс образования хлорполиацетилена прошел без особых осложнений.

Таблица 3.

Изменение состава газовой смеси в результате пропускания ее через N-метилпирролидон

Наименование газов	до насыщения %	через 1 час поглощения %	через 2 часа поглощения %	через 3 часа поглощения %
Винилхлорид	10,1	12,26	13,6	13,6
Винилацетилен	0,2	0,16	0,14	0,16
Ацетальдегид	0,05	0,04	0,03	0,04
Хлоропрен	0,5	0,34	0,39	0,60
Синильная кислота	1,8	0,40	0,44	1,5
НАК	0,7	0,13	0,15	0,4
Ацетилен	82,9	80,47	79,26	78,8
Азот	7,2	1,55	1,55	1,21

Следует отметить, что внесенные положительные изменения в способе получения полиацетилена не повлияли на основные физико-химические свойства получаемых полимеров и их свойства в основном идентичны с литературными данными [3], а самое главное – эти полимеры свободно хлорируются подобно соответствующим, ранее синтезированным полиацетиленам.

Выводы. При изучении синтеза полиацетилена из отходов промышленных газов установлено, что природа растворителя, концентрация катализаторов не только сильно меняют выход продукта, но и отражаются на структуре и свойствах полимера. Выход полимера наибольший при мольном соотношении 1:4 $\text{NaBH}_4:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в среде диметилформамида.

Список литературы:

1. Матнишян А.А., Рашидян Л.Г., Аванзян Ш.К., Аракелова Э.Р., Вагансарян А.С., Влияние растворителя на структуру и свойства полиацетилена // Арм. хим. журн., Т.41.- N 8.- 1988. - С. 501.
2. Сафаров Т.Т. Исследование особенностей полимеризации ацетилена катализаторами Латенжера // Тезисы докладов научно-теоретической конференции, ТХТИ, Ташкент, 1993, - С. 112.
3. Темкин О.Н., Шестаков Т. К., Тресер Ю.А. Ацетилен. Химия и механизмы реакций ацетилена // М.: Химия, 1991, - С. 415.
4. Benedict A. San Jose, Kazuo Akagi. Liquid crystalline polyacetylene derivatives with advanced electrical and optical properties // J. Polymer Chemistry, 2013, Issue 20, Page 5131 to 5370.
5. Patent: USA 2014/0288243 A1 Garry L. Fields. Polyacetylene and chlorinated polyacetylene and production processes thereof. 2014.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КРАНТАУСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Калбаев Алишер Максетбаевич

студент Химико-технологического факультета,
Каракалпакский государственный университет,
230112, Каракалпакстан, г. Нукус, ул. Ч. Абдирова 1
E-mail: alisher.kalbaev.98@gmail.com

Абдикамалова Азиза Бахтияровна

доктор (PhD) философии по техническим наукам,
ассистент кафедры Общей и неорганической химии,
Каракалпакский государственный университет,
230112, Каракалпакстан, г. Нукус, ул. Ч. Абдирова 1
E-mail: aziza.abdikamalova@mail.ru

Артикова Гульзор Нарбаевна

ассистент кафедры Общей и неорганической химии,
Каракалпакский государственный университет,
230112, Каракалпакстан, г. Нукус, ул. Ч. Абдирова 1

THE INVESTIGATION OF BENTONITE CLAYS OF KRANTAUS DEPOSIT

Alisher Kalbayev

Student of Chemical-Engineering Department, Karakalpak State University,
230112, Karakalpakstan, Nukus, Ch. Abdirov Street, 1

Aliza Abdikamalova

Doctor of Philosophy (PhD) on Technical Sciences,
Assistant of General and Inorganic Chemistry Chair,
Karakalpak State University,
230112, Karakalpakstan, Nukus, Ch. Abdirov Street, 1

Gulzor Artikova

Assistant of General and Inorganic Chemistry Chair,
Karakalpak State University,
230112, Karakalpakstan, Nukus, Ch. Abdirov Street, 1

АННОТАЦИЯ

Изучены закономерности модифицирования бентонита Крантауского месторождения и разработаны практические основы производства бентопорошка для буровых растворов.

ABSTRACT

Regularities of modifying the bentonite of Krantaus deposit have been studied, and practical bases to produce bent powder for drilling muds have been developed.

Ключевые слова: рентгенография, термогравиметрия, ионообменный комплекс.

Keywords: X-ray analysis; thermogravimetric analysis; ion-exchange complex

На сегодняшний день принадлежащие к числу важнейших неметаллических полезных ископаемых бентониты широко используются в различных отраслях промышленности. Глины представляют собой водные алюмосиликаты и их наиболее важные коллоидно-химические и технологические свойства зависят от минералогического и химического составов [6].

Добыча и производство бентонитовых глин в Каракалпакстане в настоящее время значительно отстаёт от потребностей промышленности. Развитие базы высококачественного бентонитового сырья и разработка технологий подготовки природного сырья с учетом области применения готовой продукции, особенностей их химико-минералогического состава,

коллоидно-химических свойств является важной научной и практической задачей.

Качество глин месторождений Каракалпакстана по разведанным промышленным категориям сравнительно невысоко. Большинство месторождений представлены щелочноземельными бентонитами с примесью различных веществ. Однако проблема получения бентонитов с заданными свойствами может быть решена при использовании физико-химических методов обогащения и модифицирования.

Крантауское месторождение бентонитов по объему запасов является одним из крупнейших расположенных в центральных районах Республики Каракалпакстан. Утвержденные запасы бентонита 5 млн. т. Бентонит данного месторождения вследствие недостаточной изученности их физико-химических свойств, пока не нашел широкого применения. В этой связи исследование бентонита Крантауского месторождения, получение на его основе бентопорошков для различных целей, в том числе разработка способов приготовления глинистых буровых растворов являются актуальной задачей.

Основной целью данной работы является определение закономерностей модифицирования бентонита Крантауского месторождения и разработка практических основ производства бентопорошка для буровых растворов.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить комплекс исследований химико-минералогического состава и физико-химических свойств бентонита и исследовать закономерности изменения состава и свойств бентонита в процессе модифицирования.

Крантауское месторождение глин расположено на правом берегу реки Амударья, в Нукусском районе. Глины бентонитовые верхнего горизонта (K1) серого цвета, плотные, комковатые. Глины нижнего горизонта (K2) имеют мощность свыше 20 м и по сравнению с глинами верхнего горизонта более обогащены органическим углеродом. В составе бентонита (табл. 1) присутствуют оксиды кремния, алюминия, железа, титана, щелочных и щелочноземельных металлов.

Удаление крупнозернистых включений при обогащении, приводит к перераспределению массовой доли компонентов в составе глины. За счет удаления кварца, количество оксида кремния снижается в составе K1 и K2 до 61,4 и 56,4 %, соответственно, а содержание оксидов алюминия, натрия, кальция и магния увеличивается, что вызывает возрастание обменной ёмкости глин (табл. 2). Отмечается увеличение содержания монтмориллонита [1; 3].

В результате комплексного исследования качественного минерального состава бентонита рентгенодифракционными методами [2] и термогравиметрии обнаружилось, что основным минералом бентонита является монтмориллонит. Минералогический состав глины K1 представлен кальциевой формой монтмориллонита, о чем свидетельствуют рентгеновские дифрактограммы, содержащие линии, характерные для последних (1,63; 0,450; 0,4493; 0,2424; 0,1740; 0,169; 0,1512 нм). Кроме того, дифрактограмма содержит еще ряд линий, характерных для иллита (1,0281; 0,4493; 0,2978; 0,1659; 0,1512 нм), каолинита (0,714; 0,4493; 0,258; 0,1512 нм), кальцита (0,3037; 0,213; 0,2019; 0,1915; 0,1862; 0,1619 нм), кварца (0,334; 0,1820; 0,1546 нм), гидрослюда (0,2838; 0,2527; 0,2018; 0,1959; 0,148 нм), полевого шпата (0,5953; 0,3236; 0,2607; 0,1915; 0,1740 нм). Интенсивность этих линий сравнительно низкая. В межпакетных позициях монтмориллонит преимущественно содержит катионы кальция и магния.

Образец глины K2 содержит в основном натриевый монтмориллонит (1,5450; 1,2923; 0,4484; 0,2592; 0,2489; 0,1767; 1,502 нм). Линии, характерные для монтмориллонита, весьма интенсивны, так как он в данном случае является основным породообразующим минералом. Кроме линий монтмориллонита, существуют также линии, характерные для иллита (1,0091; 0,4484; 0,3795; 0,3236; 0,2971; 0,1639; 0,1502 нм), каолинита (0,7161; 0,4484; 0,2592; 0,1502 нм), гидрослюда (0,4566; 0,3607; 0,2592; 0,1767; 0,1559 нм), полевого шпата (0,3236; 0,2330; 0,1731). О том, что в глине K2 монтмориллонит представлен натривой формой, свидетельствует рефлекс $d_{001} = 1,236$ нм.

Таблица 1.

Химический состав природных, обогащенных и модифицированных бентонитовых глин

Глина		Содержание, % на сухое вещество										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CO ₂	п.п.п
Природный	K1	64,2	14,9	4,7	2,3	3,5	1,1	0,6	0,2	0,4	0,6	7,9
	K2	60,3	16,8	6,6	1,1	1,9	3,6	2,4	0,2	0,3	0,1	6,7
Обогащенный	K1	61,4	15,6	4,9	2,8	3,5	1,8	0,7	0,2	0,4	0,6	8,5
	K2	56,4	18,8	6,7	1,7	1,6	3,9	2,1	0,3	0,3	0,1	8,1
Модифицированный серной кислотой	K1	67,1	13,8	2,9	2,4	3,2	0,9	0,7	0,1	0,3	0,4	8,2
	K2	65,2	15,2	3,6	1,2	1,6	3,1	2,1	0,1	0,3	0,1	7,5
Модифицированный карбонатом натрия	K1	58,1	17,2	6,9	1,1	1,5	3,8	1,7	0,4	0,6	0,9	7,8
	K2	56,1	18,7	7,8	0,5	1,1	4,8	1,2	0,5	0,6	0,4	8,3

На дифференциально-термических кривых бентонита обнаруживается ряд термических эффектов. При температурах 90-110 °С наблюдается интенсивный эндотермический эффект, обусловленный выделе-

нием адсорбционной и межслоевой молекулярной воды. Наличие дополнительного эффекта при температурах с максимумом 500-520 °С вызвано удалением структурной воды.

Таблица 2.

Состав ионообменного комплекса природных и модифицированных бентонитовых глин

Катионы	Содержание катионов, ммоль/100 г сухого вещества							
	природные		обогащенные		модифицированные			
	K1	K2	K1	K2	серной кислотой		карбонатом натрия	
					K1	K2	K1	K2
Na ⁺	8,6	14,1	9,6	17,2	2,1	5,8	37,3	41,1
K ⁺	10,3	13,1	6,1	8,4	0,4	1,1	1,5	2,3
Ca ²⁺	12,3	7,8	14,5	9,8	12,1	7,4	3,4	2,8
Mg ²⁺	9,8	5,6	11,8	7,4	3,4	4,3	4,7	2,2
Суммарно	41	40,6	42	42,8	18	18,6	46,9	48,4

Ионообменный комплекс бентонита представлен ионами натрия, калия, кальция и магния (табл. 2). Суммарное содержание катионов в ионообменном комплексе бентонита K1 и K2 составляет 19,2 и 23,2 ммоль/100 г. Ввиду преобладания катионов кальция и магния в составе K1, ионообменный комплекс бентонита относится к щелочноземельному, а K2 наоборот к щелочному типу.

Кислотная обработка приводит к частичному разрушению глинистых минералов. Количество оксида кремния увеличивается до 67,1 и 65,2 % для K1 и K2, соответственно. В ходе замещения обменных ионов металлов на ионы водорода и переход ионов алюминия из структурных позиций в обменные способствует приобретению поверхности бентонитовых глин кислых свойств.

Дисперсность глин играет важную роль при приготовлении буровых растворов [4; 5]. Частицы глин коллоидных размеров, ввиду высокой их активности, оказывают большое влияние на реологические свойства и седиментационную устойчивость буровых растворов. Величина набухания является фактором, определяющим выход бурового раствора и считается одним из критериев выбора того или иного глинистого сырья для приготовления тиксотропных буровых растворов. Результаты исследований, иллюстрирующие влияние модификатора на дисперсность и набухания бентонитовых глин и на технологические свойства приготовленных на их основе буровых растворов, представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Реологические и фильтрационные свойства 10 %-суспензий, приготовленных с использованием модифицированных глин

Наименование глины	Плотность, г/см ³	Пластическая вязкость, Мпа*с	Условная вязкость, с (ВБР-2)	Водоотдача, см ³ /мин.	Толщина корки, мм	СНС1/СНС10, мгс/см ²	Суточный отстой, %
K1	1,07	19,8	34	16	1	45/52	0
K2	1,065	24,5	45	10	1	54/87	0

Так, удаление крупнозернистых включений и обработка кальцинированной содой заметным образом увеличивают дисперсность, коллоидальность и набухаемость бентонита.

Таким образом, проведенные исследования химико-минералогического состава и физико-химических свойств природных и модифицированных форм бентонитовых глин Крантауского месторождения показали, что, используя методы обогащения и модифицирования, можно получать набор глинопорош-

ков с заданными свойствами. Полученный в лабораторных условиях экспериментальный материал позволяет авторам рекомендовать глинопорошки к производственным испытаниям в качестве основы глинистых буровых растворов для сооружения скважин на объектах ООО «Устьюртское управление разведочного бурения» на долю которых приходятся основные количества буровых работ на полезное ископаемое

Список литературы:

1. Абдикамалова А.Б., Хамраев С.С. Новые рецептуры комбинированных составов реагентов для создания ингибирующих глинистых буровых растворов на основе бентонитов Каракалпакстана // Бурение и нефть. – 2016. - № 5. – С. 30-32.
2. Абдикамалова А.Б., Хамраев С.С. Химико минералогические аспекты возможности применения некоторых бентонитовых глин Каракалпакстана в качестве основы для получения эффективных глинистых буровых растворов // Бурение и нефть. – 2016. - № 5. – С. 56-59.
3. Абдикамалова А.Б., Хамраев С.С. Химико–минералогический анализ бентонитовых глин Крантауского месторождения и возможности повышения эффективности их применения как сырья для получения глинистых буровых растворов // Узбекский химический журнал. – 2015. - № 5. – С. 32-35.
4. Булатов А.И., Макаренко П.П., Проселков Ю.М. Буровые промывочные и тампонажные растворы – М.: Недра, 1995. – 424 с.
5. Городнов В.Д. Буровые растворы – М.: Недра, 1985. – 206 с.
6. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. – М.: ГЕОС, 2013. – 578 с.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СМЕШАННОАМИДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЬМИТАТОВ
МАГНИЯ С АЦЕТАМИДОМ, КАРБАМИДОМ И ТИОКАРБАМИДОМ*Холматов Дилишод Сотторжонович**докторант, Наманганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: Hol.d.Co.ltd@mail.ru**Азизов Тахир Азизович**д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии АН РУз
Республика Узбекистан, г. Наманган**Ибрагимова Мавлуда Рузметовна**ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии АН РУз
Республика Узбекистан, г. Наманган*MIXED-AMIDE COORDINATION COMPOUNDS OF MAGNESIUM PALMITATE WITH
ACETAMIDE, CARBAMIDE AND THIOCARBAMIDE*Dilshod Kholmatov**Namangan State University, doctorant,
Uzbekistan, Namangan**Takhir Azizov**Ac.Sci. RUz Institute of general and inorganic chemistry, doctor of chemical sciences, professor,
Uzbekistan, Namangan**Mavluda Ibragimova**Ac.Sci. RUz Institute of general and inorganic chemistry, senior scientific researcher,
Uzbekistan, Namangan*

АННОТАЦИЯ

Разработаны условия синтеза, выделены в твердом состоянии два смешанноамидных координационных соединений пальмитата магния с ацетамидом, карбамидом и тиокарбамидом. Состав и индивидуальность синтезированных соединений установлены методами элементного и рентгенофазового анализа. Методами колебательной спектроскопии, термического анализа доказаны способы координации органических лигандов, пальмитатного фрагмента, молекул воды и термическое поведение полученных комплексных соединений.

ABSTRACT

It was defined optimal conditions of synthesis and isolated in solid state of mixed-amide coordination compounds of magnesium palmitate with acetamide, carbamide and thiocarbamide. Composition and individuality of compounds was determined by ultimate and X-ray phase analyses. Coordination of organic ligands of palmitate fragment, water molecules and thermic characteristic of obtained compounds were proved by the use of oscillation spectroscopy and thermic analysis.

Ключевые слова: комплексные соединения, механохимический способ, магний пальмитат, ацетамид, карбамид, тиокарбамид, элементный анализ, методы анализов, ИК-спектры поглощения, рентгенофазовый анализ, термолиз.

Keywords: complex compound, mechanochemical method, magnesium palmitate, acetamide, carbamide, thiocarbamide, ultimate analysis, IR-spectrum of absorption, X-ray phase analysis, thermolysis.

Введение. Актуальной задачей современной химии является поиск новых экологически чистых методов синтеза химических соединений и на их основе

материалов. Одним из таких методов является механохимический, который не требует использование дефицитных растворителей как на стадии синтеза, так

и случаях при выделении основного продукта. Помимо того, что механохимическая активация при отсутствии растворителей на стадии синтеза, вырабатываемая механическая энергия приводит к разрыву связей и образование некоторых промежуточных продуктов, которые не могут образовываться в наличие раствора, поэтому зачастую в результате механохимических реакций образуются новые соединения, которые невозможно получить в условиях использования растворителей.

Вещества, содержащие в своем составе донорные атомы, например, амиды алифатических, карбоновых, пиридинкарбоновых кислот, в частности, ацетамид, карбамид и тиокарбамид способствуют образованию координационных соединений с ионами металлов. Анионы органических и неорганических кислот (уксусной, бензойной, стеариновой, олеиновой, пальмитиновой, никотиновой, азотной и др.) в зависимости от условий синтеза, природы металлов и состава комплексов проявляют многообразные

способы координации. Многочисленные работы по исследованию координационных соединений p, d и f-металлов с амидами кислот посвящены комплексам с однородными лигандами [1-5].

Экспериментальная часть. Синтез проводили механохимическим способом, растиранием смеси пальмитат магния:ацетамид:карбамид и пальмитат магния:ацетамид:тиокарбамид в мольном соотношении 1:1:1, соответственно в течение 30 минут при комнатной температуре в шаровой мельнице с рабочими телом (объем мельницы 100 мл). Все смешаноамидные комплексы магния с амидами получены по вышеприведенному способу. [6].

Соединение состава $Mg(C_{15}H_{31}COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 4H_2O$ синтезировано путем интенсивного перемешивания 0,5892 г (0,001 моль) тригидрата пальмитата магния с 0,0591 г (0,001 моль) ацетамида и 0,0601 г (0,001 моль) карбамида в шаровой мельнице при комнатной температуре в течение 30 минут.

Комплексное соединение состава $Mg(C_{15}H_{31}COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$ получено путем интенсивного перемешивания 0,5892 г (0,001 моль) тригидрата пальмитата магния с 0,0591 г

(0,001 моль) ацетамида и 0,0761 г (0,001 моль) тиокарбамида в шаровой мельнице при комнатной температуре в течение 30 минут.

Анализ синтезированных соединений на содержание магния проводили согласно [7]. Азот определяли по методу Дюма [8], углерод и водород сжиганием в токе кислорода (таблица 1). Для установления индивидуальности синтезированных соединений снимали рентгенограммы на установке ДРОН-2,0 с Cu-антиматодом [9]. Для расчета межплоскостных расстояний использовались таблицы [10, 11], а относительная интенсивность линии I/I₁ определялась в процентах от наиболее сильно выраженного

рефлекса в максимуме. ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрометре ИК Фурье System-2000 фирмы «Perkin Elmer» с применением методики прессования образцов с KBr.

Термический анализ проводили на дериватографе системы F.Paulik-J.Paulik-L.Erdey [12] со скоростью 9 град/мин, и навеской 0,076-0,094 г при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-200, ДТА, ДТГ-1/10. Запись осуществляли в атмосферных условиях. Дериватометром служил платиновый тигель диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа смешанноамидного координационного соединения пальмитата магния

$\text{Mg}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$									
Mg, %		S, %		N, %		C, %		H, %	
Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.
3,41	3,35	-	-	5,66	5,79	58,04	57,88	11,04	10,96

Таблица 2.

Результаты элементного анализа смешанноамидного координационного соединения пальмитата магния

$\text{Mg}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$									
Mg, %		S, %		N, %		C, %		H, %	
Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.
3,28	3,36	4,51	4,43	5,93	5,80	57,91	58,03	10,80	10,71

Результаты и их обсуждение. Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей ацетамида, карбамида, тиокарбамида, тригидрата пальмитата магния и новых комплексных соединений составов $\text{Mg}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и

$\text{Mg}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показало, что новые координационные соединения отличаются между собой, от подобных им исходных соединений. Следовательно, синтезированные координационные соединения имеют индивидуальные кристаллические решетки (Таблица 3, 4, 5, 6, 7).

Таблица 3.

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий свободной молекулы ацетамида

CH_3CONH_2									
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
20,21	6	4,51	4	2,84	83	2,05	1	1,581	6
18,05	8	4,26	2	2,67	11	2,03	1	1,490	1
16,60	10	4,03	1	2,56	3	1,984	1	1,427	10
14,69	9	3,95	1	2,52	2	1,942	5	1,390	1
12,24	3	3,85	1	2,49	2	1,887	1	1,311	1
11,42	2	3,70	1	2,36	1	1,849	1	1,259	4
6,13	5	3,62	1	2,30	7	1,805	3	1,246	1
5,58	100	3,55	3	2,26	2	1,753	45		
5,26	8	3,49	13	2,22	3	1,707	2		
5,01	6	3,25	13	2,15	49	1,611	1		
4,78	5	3,14	4	2,10	1	1,591	2		

Таблица 4.

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий свободной молекулы карбамида

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$									
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
17,21	2	4,37	2	3,02	12	2,20	4	1,770	2
16,08	3	3,98	100	2,80	27	2,15	2	1,736	1
15,29	3	3,56	10	2,49	42	2,01	1	1,660	5
13,86	2	3,25	2	2,46	5	1,980	18	1,557	1
12,59	1	3,14	3	2,33	1	1,827	6		

Таблица 5.

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий свободной молекулы тиокарбамида

CS(NH ₂) ₂									
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
4,76	1	3,00	37	2,27	5	1,835	8	1,602	8
4,44	6	2,88	13	2,17	2	1,799	15	1,546	6
4,30	100	2,78	14	2,12	8	1,773	8	1,486	3
4,13	17	2,69	9	2,07	3	1,745	11	1,411	2
3,70	54	2,48	8	2,00	2	1,725	6	1,357	3
3,39	59	2,42	33	1,894	2	1,665	2	1,316	
3,06	52	2,35	15	1,884	4	1,623	5		

Таблица 6.

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий комплексного соединения пальмитата магния с ацетамидом и карбамидом

Mg(C ₁₅ H ₃₁ COO) ₂ ·CH ₃ CONH ₂ ·2CO(NH ₂) ₂ ·3H ₂ O									
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
15,85	38	4,32	8	2,92	5	2,12	3	1,643	2
12,24	4	4,17	12	2,85	6	2,09	4	1,626	2
9,63	2	4,05	14	2,80	4	2,01	2	1,616	2
9,38	1	3,94	7	2,75	2	1,972	2	1,568	1
8,02	12	3,79	100	2,69	3	1,955	2	1,543	1
7,45	6	3,68	7	2,61	4	1,912	2	1,533	1
6,92	5	3,58	5	2,56	3	1,890	3	1,519	1
6,31	6	3,43	4	2,47	2	1,864	2	1,493	1
5,98	19	3,29	4	2,44	7	1,847	2	1,478	1
5,59	3	3,20	2	2,39	4	1,768	5	1,472	1
5,34	7	3,13	5	2,28	9	1,731	2		
4,81	9	3,18	8	2,19	28	1,708	2		
4,51	81	3,00	7	2,13	4	1,677	2		

Таблица 7.

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий комплексного соединения пальмитата магния с ацетамидом и тиокарбамидом

Mg(C ₁₅ H ₃₁ COO) ₂ ·CH ₃ CONH ₂ ·CS(NH ₂) ₂ ·3H ₂ O									
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
17,21	36	4,61	76	3,04	4	2,35	1	1,928	2
10,70	1	4,38	12	3,01	5	2,31	9	1,906	2
9,89	2	4,26	10	2,99	5	2,21	27	1,837	2
9,38	1	4,05	6	2,95	2	2,18	2	1,782	12
8,26	9	3,86	100	2,90	5	2,15	3	1,744	2
7,66	3	3,73	6	2,85	3	2,14	3	1,722	2
7,12	3	3,64	3	2,79	3	2,11	5	1,690	2
6,51	4	3,58	6	2,71	3	2,07	1	1,667	1
6,18	14	3,48	4	2,62	3	2,04	1	1,644	2
7,01	3	3,34	2	2,57	5	2,02	2	1,620	1
5,44	6	3,20	17	2,51	6	2,00	2	1,600	1
5,12	2	3,15	8	2,46	6	1,979	1	1,576	1
4,91	9	3,08	5	2,42	3	1,946	1		
4,79	4								

ИК-спектр свободной молекулы ацетамида характеризуется полосами (см^{-1}) при 3377- $\nu(\text{NH}_2)$, 3191- $2\delta(\text{NH}_2)$, **1670- $\nu(\text{C}=\text{O})$** , 1612- $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CO})$, **1394- $\nu(\text{CN})$** , 1354- $\delta(\text{CH}_3)$, 1150- $\rho(\text{NH}_2)$, 1047- $\rho(\text{CH}_3)$, 1005- $\nu(\text{C}-\text{C})$, 872- $\nu(\text{C}-\text{C})$, 582- $\delta(\text{NCO})$ и 465- $\delta(\text{CCN})$.

ИК-спектр некоординированной молекулы карбамида имеет частоты при 3448- $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, 3348 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, 3263- $2\delta(\text{NH}_2)$, **1679- $\nu(\text{C}=\text{O})$** , $\delta(\text{NH}_2)$, 1623- $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CO})$, **1466- $\nu(\text{CN})$** , 1153, 1061- $\rho(\text{NH}_2)$, 1005- $\nu(\text{CN})$, 788- $2\delta(\text{NH}_2)$, 583- $\delta(\text{NCO})$ и 557- $\delta(\text{NCN})$.

ИК-спектр свободной молекулы тиокарбамида характеризуется полосами (см^{-1}) при 3365- $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, 3260- $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, 3167- $2\delta(\text{NH}_2)$, 1631- $2\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{HNC})$, **1431- $\nu(\text{CS})$** , 1093- $\nu(\text{CN})$, 780- $\rho(\text{NH}_2)$, **730- $\nu(\text{CS})$** , **631- $\nu(\text{CS})$** , $\delta(\text{NCS})$, 485- $\delta(\text{NCN})$ и 459- $\delta(\text{NCS})$.

В таблицах 7, 8 приведены значения характеристических частот (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения свободных молекул ацетамида, карбамида, тиокарбамида и их координационных соединений с пальмитатом магния (Таблица 8,9).

Таблица 8.

Значения характеристических частот (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения координационных соединений пальмитата магния с ацетамидом и карбамидом

$\text{Mg}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$								
АА		К		ТК		$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	H_2O
(CO), см^{-1} 1670	$\nu(\text{CN})$, см^{-1} 1394	$\nu(\text{CO})$, см^{-1} 1679	$\nu(\text{CN})$, см^{-1} 1466	$\nu(\text{CS})$, см^{-1} 730	$\delta(\text{CS})$, см^{-1} 631	1500-1600 см^{-1}	1300-1420 см^{-1}	3200-3500 см^{-1}
2	3	4	5	6	7	11	12	14
1667	1414	1667	1471			1545	1385	3350, 3430

Таблица 9.

Значения характеристических частот (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения координационных соединений пальмитата магния с ацетамидом и тиокарбамидом

$\text{Mg}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$								
АА		К		ТК		$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	H_2O
(CO), см^{-1} 1670	$\nu(\text{CN})$, см^{-1} 1394	$\nu(\text{CO})$, см^{-1} 1679	$\nu(\text{CN})$, см^{-1} 1466	$\nu(\text{CS})$, см^{-1} 730	$\delta(\text{CS})$, см^{-1} 631	1500-1600 см^{-1}	1300-1420 см^{-1}	3200-3500 см^{-1}
2	3	4	5	6	7	11	12	14
1664	1412			718	626	1561	1385	3318, 3397, 3395

Как видно из приведенных данных в ИК - спектрах синтезированных соединений в координированных молекулах ацетамида и карбамида частота валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ группы понижается на 3-6 см^{-1} соответственно, а частота поглощения $\text{C}-\text{N}$ группы повышается на 20-18 см^{-1} , что указывает на координацию ацетамида с центральным ионом через атом кислорода карбонильной группы. При переходе в координационное состояние в молекуле карбамида частота валентного колебания связи $\text{C}=\text{O}$ понижается на 12 см^{-1} , а частота валентного колебания связи $\text{C}-\text{N}$ повышается на 5 см^{-1} и это свидетельствует о координации карбамида через атом кислорода карбонильной группы.

В свободной молекуле тиокарбамида полосы при 1394 см^{-1} следует отнести преимущественно к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{N}$. Изменение положения частоты 1412 см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{S})$ не удается наблюдать, так как она перекрывается широкой полосой $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ пальмитатной группы. Частота валентных колебаний $\text{C}-\text{S}$ группы в тиокарбамиде при переходе в координированное состояние понижается на 12 см^{-1}

и 4 см^{-1} соответственно. Это является свидетельством координации центрального атома через атом серы.

Разность частот $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ - $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ в смешанно-амидных комплексных соединениях составляет соответственно 160 и 184 см^{-1} , что характерно для монодентатной координации пальмитатной группы. Таким образом, координационный узел иона магния в новых координационных соединениях, соответствует четырехкоординационным комплексным соединениям.

На кривой нагревания комплексного соединения $\text{Mg}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обнаружены девять эндотермических эффектов при 67, 130, 220, 362, 418, 442, 675, 732, 830 $^{\circ}\text{C}$ и восемь экзотермических эффектов при 207, 263, 339, 381, 433, 461, 499, 549 $^{\circ}\text{C}$. Появление первого и второго эндотермического эффекта обусловлено удалением трёх молекул воды. Потеря массы в интервале температур 53-155 $^{\circ}\text{C}$ составляет 8,06%. Природа последующих термоэффектов сопровождается ступенчатым распадом безводного соединения. В температурных интервалах 155-210, 210-240, 240-293, 293-347, 347-370, 370-410, 410-424, 424-435, 435-450, 450-467,

467-530, 530-582, 582-713, 713-765 и 765-840°C потеря массы составляет 4,63; 5,79; 4,21; 6,32; 8,03; 16,05; 10,00; 6,45; 8,29; 8,16; 6,32; 1,32; 0,92; 0,53; 0,40 %. Общая убыль массы в диапазоне температур 53-840°C по кривой термогравиметрии составляет 93,46%.

На кривой нагревания комплексного соединения $Mg(C_{15}H_{31}COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$ обнаружены девять эндотермических эффектов при 102, 127, 208, 240, 280, 413, 445, 627, 690°C и семь экзотермических эффектов при 338, 372, 470, 515, 587, 748 и 803°C. Появление первого и второго эндотермического эффекта обусловлено удалением трёх молекул воды. Потеря массы в интервале температур 102-127°C составляет 7,09%. Природа последующих термоэффектов сопровождается ступенчатым распадом безводного соединения. В температурных интервалах 165-218, 218-258, 258-315, 315-360, 360-383, 383-430, 430-460, 460-479, 479-520, 520-608, 608-647, 647-705, 705-782 и 782-853°C потеря массы составляет 1,72; 3,09; 4,34; 4,57; 8,00; 19,20; 15,20; 11,20; 12,34; 1,60; 0,57; 0,31; 0,91; 0,69%. Общая убыль массы в диапазоне температур 85-853°C по кривой термогравиметрии составляет 90,83%.

Заключение. Разработаны условия синтеза, выделены в твердом состоянии два смешанноамидных

координационных соединений пальмитата магния с ацетамидом, карбамидом и тиокарбамидом. Установлены состав, индивидуальность, способы координации молекул амидов и воды, термические свойства полученных координационных соединений. На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что молекулы ацетамида и карбамида, анион пальмитиновой кислоты координируются через атом кислорода. Молекула тиокарбамида координируется, через атом серы тиокарбонильной группы. Пальмитатные анионы проявляют монодентатную координацию.

Методом дериватографического анализа установлено термическое поведение синтезированных соединений. Получены промежуточные продукты термолитиза и установлен состав соединений. Эндотермические эффекты, наблюдаемые при нагревании, могут вызываться такими физическими явлениями, как плавление, испарение, изменение кристаллической структуры, либо химическими реакциями дегидратации, диссоциации. Превращения, которые при нагревании сопровождаются экзотермическими эффектами, встречаются значительно реже: это процессы окисления и некоторые структурные превращения.

Список литературы:

1. Kozlevcar B., Lah N., Leban I., Turel I., Segedin P., Petric M., Pohleven F., White A., Williams D., Giester G. Fatty Acid Copper (II) Carboxylates with Nikotinamide – Characterization and Fungisidal Activity. Crystal Structures of Two Heptanoate Forms and Nonanoate // *Croatica Chemica acta*. – 1999.-72. –P. 427-441.
2. Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Кокозей В.Н. и др. Прямой синтез координационных соединений. - К.: Вентури. 1997.-176с.
3. Азизов О.Т. Комплексные соединения пальмитатов, олеатов, стеаратов ряда 3d-металлов с некоторыми амидами: дисс....канд. хим. наук.- Ташкент: 2006. – 168 с.
4. Азизов О.Т. Комплексные соединения пальмитата цинка с некоторыми амидами // *фарм. журн.*, - Ташкент, 2004.-№3- С. 42-44.
5. Дьяченко Е.К., Обозова Л.А., Любомирова К.Н., Разукрантова Н.В. Синтез и биологическая активность комплексных соединений бензо-2,1,3- селенадиазола и его производных с медными солями жирных кислот // *Хим.-фарм. журн.*-1991.-Т.25.-№4.-С. 37-40.
6. Прямой синтез координационных соединений. Под ред. акад. НАН Украины Скопенко В.В. Киев: Вент, 1997, - 175 с.
7. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа. –Минск: Новое знание, 2011. -542 с
8. Баженова Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений. –Екатеринбург: 2008. 356 с.
9. Якимов И.С., Дубинин П.С. Количественный рентгенофазовый анализ. –К.: ИПК СФУ, 2008. -25 с.
10. Накомато К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1966. - 268 с.
11. Кузьмичева Г.М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении. –М: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005. – Ч.1. -90 с.
12. Gabbott P.(ed.) Principles and Applications of Thermal Analysis. –Singapore: Wiley-Bleckwell, 2008. -480 p.
13. Шульгин В.Ф., Сотник С.А., Конник Щ.В. Синтез спейсерированных трехъядерных комплексов на основе тримезината меди (II) // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия»*. –Симферополь. -2010. –Т. 23(62). -№2. –С. 263-269.

ОСОБЕННОСТИ КОМПСТИРОВАНИЯ НАВОЗА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА И ФОСФОРИТНОГО ШЛАМА С ДОБАВКОЙ ФОСФОГИПСА

Темиров Уктам Шавкатович

базовый докторант,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
100170, Узбекистан, Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а
E-mail: temirov-2012@mail.ru

Ганиев Пирназар Худойназарович

младший научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
100170, Узбекистан, Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а
E-mail: ahmed_ram@mail.ru

Намазов Шафоат Саттарович

заведующий лабораторией,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
100170, Узбекистан, Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а
E-mail: igic@ramler.ru

Усанбаев Нажимуддин Халмурзаевич

старший научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
100170, Узбекистан, Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а
E-mail: igic@ramler.ru

PECULIARITIES THE COMPOSTING OF CATTLE MANURE AND PHOSPHORITE SLUDGE WITH PHOSPHOGYPSUM ADDITIVE

Uktam Temirov

PhD student,
Institute of general and inorganic chemistry AN RUZ,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek St., 77-a

Pirnazar Ganiyev

Junior research Scientist,
Institute of general and inorganic chemistry AN RUZ,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek St., 77-a

Shafoat Namazov

Head of laboratory,
Institute of general and inorganic chemistry AN RUZ,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek St., 77-a

Najimuddin Usanbaev

Senior research Scientist,
Institute of general and inorganic chemistry,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek St., 77-a

АННОТАЦИЯ

Изучены процессы получения фосфорногумусовых удобрений путем компстирования навоза крупного рогатого скота (КРС) с шламовым фосфоритом (ШФ) Центральных Кызылкумов с добавкой фосфогипса (ФГ) при массовых соотношениях Навоз : ШФ : ФГ = 100 : 10 : (2-20). Показано, что в изученных соотношениях, чем больше массовой доли ФГ в смеси и чем больше время компстирования, тем выше степени превращения органической части навоза в гумусовые вещества и перехода неусвояемой формы фосфора фосфатного сырья в

усвояемую для растений форму. Показано, что с повышением содержания фосфогипса в компосте от 2 до 20 % потеря азота снижается от 14,68 % до 9,89 %, а органических веществ от 18,65 % до 11,08 %.

ABSTRACT

Studied the processes of obtaining phosphorus-humic fertilizers by composting cattle manure (CM) with slurry phosphorite (SP) of the Central Kyzyl Kum with phosphogypsum (PG) at mass ratios. Manure: SP: FG = 100: 10: (2-20). It is shown that in the studied ratios, the greater the mass fraction of FG in the mixture and the longer the composting time, the higher the degree of conversion of the organic part of the manure to humic substances and the transition of the unassembled phosphorus form of phosphate raw material into the form that is assimilated for plants. It is shown that with the increase in phosphogypsum content in the compost from 2 to 20% nitrogen loss decreases from 14.68% to 9.89%, and organic substances from 18.65% to 11.08%.

Ключевые слова: навоз, шламовый фосфорит, компостирование, фосфор, гумусовые вещества, фосфогипс, фосфорногумусовое удобрение.

Keywords: manure, slime phosphorite, composting, phosphorus, humic substances, phosphogypsum, phosphoric humic fertilizer.

Введение. Главная перспектива развития сельского хозяйства связана с повышением урожайности за счет внедрения новейших технологий, обработки почвы, создания высокоурожайных сортов сельскохозяйственных культур и комплексного применения минеральных и органических удобрений. Благодаря применению минеральных удобрений обеспечивается в среднем 40-50% прироста урожая сельскохозяйственных культур. Поэтому во всем мире наблюдается рост производства минеральных удобрений. В Узбекистане создана отрасль химической промышленности, работающая на сельское хозяйство. Три завода производят азотные удобрения, три завода - фосфорсодержащие и один завод - калийные удобрения.

В 2017 г. промышленность Узбекистана произвела 942,72 тыс. тонн азотных удобрений, 148,42 тыс. тонн фосфорных и 183,0 тыс. тонн калийных в расчете на 100 % питательных компонентов. А потребность сельского хозяйства Республики составляет 839,58 тыс. тонн в год азотных удобрений, 525,21 тыс. тонн фосфорных и 278,92 тыс. тонн калийных. Отсюда видно, что промышленность удовлетворяет потребность сельского хозяйства Республики только по азотным удобрениям, а по калийным удобрениям всего лишь на 65%. В ближайшее время заработает на полную мощность вторая очередь Дехканабадского калийного завода, и он будет производить уже 360 тыс. тонн K_2O в год, тем самым, будет удовлетворена потребность сельского хозяйства в калийсодержащих удобрениях. Как видно, фосфорными удобрениями, промышленность удовлетворяет потребность сельского хозяйства только на 28%. Это связано с нехваткой обогащенного фосфатного сырья.

Предприятия, производящие фосфорные удобрения, фосфатным сырьем обеспечивает Кызылкумский фосфоритовый комбинат. Для этого комбинат осуществляет многостадийное обогащение зернистых фосфоритов Кызылкумского месторождения: дробление, сухое обогащение с получением рядовой фосфоритовой муки, отмывку фосфоритовой муки от хлора, сушку и обжиг для удаления CO_2 . Таким образом, комбинат ежегодно выпускает 716 тыс. тонн (или 186,16 тыс. тонн P_2O_5) мытого обожженного фосфоконцентрата. При этом объем добываемой сырой фосфоритной руды составляет 1 млн. 650 тыс. тонн (287,1 тыс. тонн P_2O_5) со средним содержанием 17,4%

P_2O_5 . При обогащении происходят большие потери фосфора. Валовый выход P_2O_5 в фосфоконцентрат составляет всего ~ 65% от исходного сырья. При сухой сортировке руды из процесса обогащения выводится забалансовая руда, так называемая минерализованная масса (12-14% P_2O_5). А при промывке фосфоритовой муки от хлора образуется шламовый фосфорит (8-12%), который также выбрасывается в отвал. А на стадии обжига отмытой фосфоритовой муки выделяется пылевидная фракция (18-20% P_2O_5). В общем случае с ними ежегодно теряется 100,94 тыс. тонн P_2O_5 .

В условиях снижения доступности для сельского хозяйства концентрированных фосфорных удобрений представляет большой интерес вовлечение отходов обогащения фосфоритов, как источника фосфора. Так как традиционные методы переработки фосфоритов-азотно-, соляно- и сернокислотные, для некондиционных фосфоритов не приемлемы.

Эффективным способом использования некондиционных фосфоритов для получения фосфорсодержащих удобрений является компостирование их с отходами животноводческих ферм- навозом крупного рогатого скота или птичьим пометом. Навозно-фосфоритные компосты позволяют наиболее эффективно использовать некондиционные фосфориты, как источник фосфора. При компостировании навоза с фосфатным сырьем повышается скорость гумификации органического вещества навоза, сокращаются потери из него органических веществ и азотных соединений, к тому же, за счет взаимодействия с гуминовыми веществами фосфор фосфатного сырья переходит из неусвояемой в усвояемую форму [1].

В работе [2] приведены основные принципы компостирования по которому основной научный принцип компостирования заключается в том, что после его завершения необходимо достигнуть: максимальной степени гумификации; наименьших потерь органического вещества; максимального сохранения питательных веществ N, P, K и минимальных их потерь; максимальной гибели семян сорняков; максимальной стерилизации компоста от патогенной флоры и гельминтофауны. Основными условиями, которые обеспечивают нормальный процесс компостирования, являются: влажность, кислотность, соотношение C/N, плотность смеси, равномерность

перемешивания, температура окружающей среды, аэрация, микробиологические и биохимические факторы.

Для создания вышеуказанных условий в компостах и получения высококачественного удобрения, сбалансированного по элементам питания, с минимальной потерей органических веществ и аммиачного азота, а также для интенсификации процессов гумификации при приготовлении компостов кроме фосфатов также вводятся различные добавки. Одной из таких добавок является промышленный отход - фосфогипс. Введение фосфогипса необходимо для поддержания pH, также он способствует сокращению потерь органических веществ и азота при взаимодействии навоза с фосфогипсом в котором содержится сернокислый кальций. Значительная часть аммиака навоза превращается в сернокислый аммоний. Органические кислоты образуют нерастворимые соли кальция.

Мировая практика производства фосфорных удобрений показывает, что во всех странах мира, где осуществляется переработка природных фосфоритов и апатитов в качестве многотоннажного отхода образуется фосфогипс. При получении 1 тонны фосфорной кислоты образуется 3,6- 6,2 тонн фосфогипса в пересчете на сухое вещество или 7,5- 8,4 т влажного фосфогипса. Только на Алмалыкском АО «Аммофос-Максам» в отвалах скопилось свыше 65 млн. тонн фосфогипса.

Несмотря на многочисленные исследования и разработки по его утилизации, широкомасштабного использования в народном хозяйстве он ещё не получил. В сельском хозяйстве фосфогипс используется главным образом для мелиорации природных солонцов, ликвидации вторичного осолонцевания орошаемых почв, повышения плодородия солонцеватых почв и уменьшения кислотности почв нечерноземной зоны в смеси с карбонатом кальция [3-5].

Необходимо отметить, что в целях получения высоких урожаев из сельскохозяйственных культур интенсивно используются орошаемые почвы Республики, применяются большие нормы минеральных удобрений, химические средства защиты растений и т. д. В связи с этим почвенный покров орошаемых почв претерпевает большие изменения. Это связано с ухудшением структуры пахотного слоя, изменением ее гранулометрического и валового составов, соотношения микро- и макроагрегатов, аэрации, водоудерживающей способности, повышением плотности, снижением содержания запасов питательных и гумусовых веществ. Все эти процессы способствуют снижению плодородия почвы и урожайности сельскохозяйственных культур. В тоже время в Республике, как и другие отрасли, развивается и животноводство. В настоящее время поголовье крупного рогатого скота (КРС) достигло до 11,5 млн. голов. Известно, что одним из высокоценных органических ресурсов для получения органических и органоминеральных удобрений путем компостирования, является навоз КРС. Полученные органические и органоминеральные удобрения путем компостирования навоза КРС широко используются для мелиорации и восстановления экологических функций почвенного

покрова во многих странах мира. Также в настоящее время на много эффективнее проявила себя подготовка сложных компостов. Для этого используются отходы животноводства, а также сельскохозяйственных и промышленных производств (навоз КРС, растительные остатки и фосфогипс).

В работе [6] показано, что в процессе компостирования органических отходов (навоз, осадки сточных вод и др.) с различными минеральными добавками (фосфогипс, отходы производства калийных удобрений и др.) вредные микроорганизмы погибают за счет колебания реакции среды и действия высоких температур (экзотермические реакции разложения), в результате чего компостируемый материал становится непригодной средой для обитания микроорганизмов – патогенов. Известны результаты эксперимента со спорами сибирской язвы, способные сохраняться в почве до 100 лет. По данным Knoll К.Н. (1964), при влажности 40–60 % и аэробном разложении бациллы сибирской язвы в компосте погибают уже через 17 дней. Иными словами, в процессе компостирования органических и минеральных отходов происходит обеззараживание органических отходов, обладающих опасными свойствами, с образованием субстрата, пригодного для дальнейшего использования без риска для здоровья населения.

В работе [7] запатентован способ утилизации отходов животных. В состав средства входят 50-90% CaSO_4 ; 3-10% Na_2CO_3 или NaHCO_3 2-10% очищенного мела; 1-10% целлюлозосодержащих веществ; 2-10% глинистых минералов, а также добавки и микроэлементы. В качестве сульфата кальция рекомендовано использовать гипс или ангидрит, а в качестве глинистых минералов – бентонит. Экскременты животных смешивают с 1-10 % указанного средства и далее используют для получения удобрений.

Согласно способу [8] органоминеральный компост получают следующим образом. В летний период в условиях среднесуточных температур смешивают фосфогипс, свиной навоз, осадки сточных вод и навоз крупного рогатого скота при следующем их соотношении (мас.%): фосфогипс - 10-13, свиной навоз - 11-13, осадки сточных вод - 6-8, навоз крупного скота – остальное. Затем ежемесячно перемешивают в течение 3 месяцев до созревания. Свойства сложного компоста были сравнены с органическим удобрением (навозом КРС). При компостировании навоза КРС совместно со свиным навозом, осадками сточных вод (органическая составляющая) и фосфогипсом (минеральная составляющая) удобрение приобрело ряд положительных качеств. Использование в компосте фосфогипса pH 5,0-5,5 способствовало нейтрализации щелочной реакции среды органических отходов (pH 7,5-8,0). На момент созревания сложного компоста реакция среды составила от 6,5 до 7,5. При хранении чистого навоза КРС отмечены большие потери в нем азота (до двух третей и больше от первоначального его содержания) и органического вещества. При совместном компостировании навоза крупного рогатого скота, свиного навоза, осадков сточных вод с фосфогипсом потеря сокращалась до 40% за счет поглощения аммиака в

связи с обменом катионов фосфогипса на ионы аммония. Вместе с азотной частью в сложном компосте также сохранялись и органические вещества в силу агрегирования фосфогипса с органической составляющей. Использование в компосте фосфогипса способствовало обеззараживанию органической составляющей. Это связано с влиянием серной, фосфорной и других кислот фосфогипса на гельминты, которые в кислой среде погибают в связи с мацерацией их оболочки. Использование данного компоста на опытных полях повлияло на агрофизические характеристики почвы: по сравнению с контрольным вариантом (без внесения компоста) на 12% увеличилось содержание мелкодисперсных фракций ($\leq 0,005$ мм); плотность почвы снизилась на 20%; пористость почвы увеличилась на 15-19, а влагоемкость – на 40-45%. Это приводит к улучшению структуры корнеобитаемого слоя почвы, что в свою очередь создает благоприятные условия для интенсивного роста и развития сельскохозяйственных культур. Процесс агрегирования почвы при внесении органоминерального компоста, полученного с добавкой фосфогипса, усиливал стабильность органического вещества в почве, поскольку основным центром аккумуляции органического азота и углерода являются микроагрегаты, представляющие собой комплексы коллоидных частиц фосфогипса с органическими коллоидами почвы и органических отходов (навоза КРС, свиного навоза, осадков сточных вод). Совмещение органических минеральных составляющих сложного компоста благоприятствует улучшению аэрации почвы, обогащению ее кислородом, повышению порозности и снижению плотности, активному поглощению и более экономному расходованию влаги. На опытном участке, где вносился данный компост, повысилось содержание дождевых червей и энхитреид – важнейших производителей гумуса, которое связано с повышением в почве органического вещества и продуктивной влаги. Увеличение численности популяции дождевых червей говорит о благоприятных условиях питания и развития при совместном внесении в почву сложного компоста. Так, численность дождевых червей на контроле составила 2, на опытном участке – 65 экз/м³, а энхитреид соответственно – 115 и 227 экз/м³. Через год после внесения органоминерального компоста в дозе 60 т/га также наблюдалось снижение содержания подвижных форм тяжелых металлов. Это обусловлено усилением сорбционного потенциала состава испытываемого органоминерального компоста и, следовательно, связыванием подвижных форм тяжелых металлов в труднодоступные для растений соединения.

Также известен способ [9] получения органоминерального удобрения, включающий компостирование безподстильного навоза крупного рогатого скота, внутрифермерских отходов, почвы, соломы и отхода химического производства – фосфогипса. Согласно которому, указанные компоненты послойно укладывают на уплотнённой глиняной площадке с заглубленным днищем при следующем соотношении (мас. %): безподстильный навоз КРС – 65-70, почва – 5-8, внутрифермерские отходы – 2-5, фосфогипс – 15-

20, а остальное – солома. Ежемесячно в течение 4-4,5 месяцев до созревания осуществляют перемешивание. Опытный компост приготовили на глиняной площадке объёмом 600 м³ с заглубленным днищем на 0,4 м (высота компоста – 2,0 м, ширина площадки 5 м, длина площадки – 50 м), предусмотренной для 500 т органоминерального удобрения из расчета 0,8-0,9 т/м³. Безподстильный навоз КРС, как основной органический компонент, размещали послойно с почвой, внутрифермерскими отходами и фосфогипсом на соломенную подушку со следующей последовательностью и толщиной: 1) солома – 25-30 см, 2) безподстильный навоз КРС – 25-25 см, 3) почва – 5-10 см, 4) фосфогипс – 10-15 см, 5) безподстильный навоз КРС – 25-25 см, 6) почва – 5-10 см, 7) фосфогипс – 10-15 см, 8) безподстильный навоз КРС – 25-25 см, 9) почва – 5-10 см, 10) внутрифермерские отходы – 25-35 см, 11) фосфогипс – 10-15 см, 12) солома – 15-25 см. Компосты опытного (смешанного) и контрольного вариантов созданы одновременно; период их созревания 4,0-4,5 месяцев (с середины апреля до середины сентября). Перемешивание смеси опытного варианта и их контроль осуществлялись через 1,5 месяца после закладки с целью улучшения аэрации во всей массе в обоих вариантах в одно время (в конце мая). Далее ежемесячно проводилось перемешивание компоста. В сентябре проанализированы и сравнены некоторые физические и агрохимические характеристики полученных удобрений. Основным физическим показателем явилась агрегированность составляющих компонентов удобрений. По сравнению с контролем уровень агрегированности увеличился на 15% при одновременном улучшении аэрации и поддержания увлажненности около 40%, а также снижении потерь органического вещества и азота. В фосфогипсе емкость катионного обмена представлена минеральной частью, а в навозе в основном – органической. При компостировании чистого навоза без минеральной добавки (фосфогипса) в нем отмечены большие потери азотных соединений, особенно аммиака, а также органического вещества. Сохранение азота в навозе является важной практической и экологической задачей и поэтому представленная технология направлена на использование приемов, предупреждающих его бесполезные потери. Установлено, что потери азота в смеси без использования фосфогипса достигают двух третьих и больше его первоначального содержания. При чередовании слоев навоза КРС и остальных сельскохозяйственных отходов с фосфогипсом происходило поглощение аммиака в связи с обменом катионов фосфогипса на ионы аммония. В расчете на 100 т навоза в сложной органоминеральной смеси (сельскохозяйственные – отходы + промышленный отход – фосфогипс) сохраняется до 500 кг азота. Высокая емкость катионного обмена фосфогипса и органических веществ сельскохозяйственных отходов определяет поглощение большей части аммония и его закрепление. Сумма поглощённых оснований фосфогипса составляет от 30 до 40 мг-экв./100 г; при замещении 30% емкости поглощения фосфогипсом в смеси удерживается аммония в среднем 12-15 мг-экв./100 г субстрата

или 120-150 кг на 1 т фосфогипса. Вместе с азотной частью в удобрении с фосфогипсом сохраняются органические вещества (потери сокращаются до 40%) из-за его агрегирования с навозом.

В работе [10] показано, что применение органоминерального компоста, полученного на основе навоза КРС и фосфогипса, способствует улучшению физико-механических свойств выщелоченного чернозема, структурности почвы, увеличивает содержание устойчивых агрономически ценных микроагрегатов в среднем на 8-10%, повышает их водоустойчивость, уменьшает плотность почвы. Это существенно повышает ее пористость, улучшает ее влагоемкость, структуру, способствует поддержанию влаги и улучшает в целом условия развития растений кукурузы. Внесение органоминерального компоста способствует повышению количества органического вещества, увеличивает биологическую активность почвы, существенно изменяет популяционный состав микроорганизмов. В условиях применения органоминерального компоста значительно увеличивался урожай зерна кукурузы – на 39,6%, при этом заметно повышается качество урожая, увеличивается содержание белка в зерне и масса зерен.

Все вышеперечисленные особенности показывают перспективность использования фосфогипса в качестве добавки при приготовлении компостов на основе отходов животноводческих ферм.

Целью настоящего исследования явилось изучение влияния совместного компостирования навоза КРС, ШФ с ФГ на состав получаемых органоминеральных удобрений.

Методология. В качестве исходного сырья была взята ШФ состава (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 11,57; $P_2O_{5\text{усв.}}$ – 4,43; $P_2O_{5\text{усв.}} : P_2O_{5\text{общ.}}$ = 38,29; CaO – 41,08; Al_2O_3 – 1,84; Fe_2O_3 – 1,42; MgO – 0,61; CO_2 – 20,91; F – 1,52, навоз КРС состава (вес. %): влага – 72,74; зола – 4,19; органические вещества – 23,07; гуминовые кислоты – 2,24; фульвокислоты – 2,77; водорастворимые органические вещества – 2,11; гумусовые вещества – 7,12; P_2O_5 – 0,21; N – 0,48; K_2O – 0,74; CaO – 0,41 и ФГ состава (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 1,59; $P_2O_{5\text{усв.}}$ – 1,48; $P_2O_{5\text{водн.}}$ – 1,12; $CaO_{\text{общ.}}$ – 37,47; $CaO_{\text{усв.}}$ – 19,08; $CaO_{\text{водн.}}$ – 11,26; $SO_{3\text{общ.}}$ – 54,49; $SO_{3\text{усв.}}$ – 27,4; $SO_{3\text{водн.}}$ – 16,88; $SO_{3\text{водн.}} : SO_{3\text{общ.}}$ = 31,0%.

Компосты приготовили при массовых соотношениях Навоз : ШФ : ФГ = 100 : 10 : (2-20). В приготовленную смесь добавили воду до содержания влаги 70%. Смесь помещали в полиэтиленовый сосуд емкостью 0,5 л. Чтобы условие приготовления компоста приближалось к естественному, сверху компост покрывался тонким слоем почвы. После чего сосуды помещали в термостат и выдерживали при 25 °C в течение трёх месяцев. Через каждые 15 дней отбирали из них пробы для определения состава. В отобранных пробах содержание различных форм

P_2O_5 определяли согласно известной методике [11]. Зольность определяли по ГОСТ 26714-85, влажность по ГОСТ 26712-85, органическую часть по ГОСТ 27980-80. Водорастворимую фракцию органических веществ извлекали из продуктов водой, отфильтровывали и её количество определяли путем выпаривания фильтрата в водяной бане и высушиванием твердого остатка до постоянного веса, с последующим его сжиганием для определения зольности и её вычитания. Гуминовые кислоты выделяли обработкой продуктов 0,1 н раствором щелочи и подкислением раствора соляной кислотой. Твердая фаза после отделения из нее щелочерастворимых органических веществ представляет собой остаточную органику. Её тщательно промывали дистиллированной водой, затем высушивали до постоянного веса и определяли выход на органическую массу. Разница между количествами щелочерастворимых органических веществ и гуминовых кислот дает нам содержание фульвокислот в компосте.

Результаты. В таблице 1 приведены результаты изменения в компостах содержания общей и относительной усвояемой формы P_2O_5 в зависимости от весовых соотношений исходных компонентов и продолжительности компостирования. Из неё видно, чем продолжительнее период компостирования навоза с фосфатным сырьем, как без добавки фосфогипса, так и с добавкой, тем выше в смеси степень перехода неусвояемой формы фосфора в усвояемую. Так, если при массовом соотношении навоз : ШФ = 100 : 10, то есть без добавки фосфогипса через 45 дней выдерживания в компосте относительное содержание $P_2O_{5\text{усв.}}$ увеличивается с исходного 38,29% до 55,93% в продукте, то после 60 дней – до 68,56%, а после 90 дней уже – до 72,03%, то есть в 1,9 раза. С добавлением фосфогипса в компостах содержание $P_2O_{5\text{общ.}}$ меняется в сторону увеличения от 1,181 до 1,197 %. С увеличением времени компостирования в сложной компостной смеси от 15 до 90 дней содержание $P_2O_{5\text{усв.}}$ по отношению к общей его форме повышается: при соотношении навоз : ШФ : ФГ = 100 : 10 : 2 от 44,18 до 72,37%, при 100 : 10 : 10 от 46,80 до 73,76% и при 100 : 10 : 20 от 49,50 до 74,87%.

Установлено, что как шламовый фосфорит, так и фосфогипс при компостировании увеличивает в навозе содержание гуминовых кислот, фульвокислот и водорастворимых органических веществ (таблицы 2-4). Причем с увеличением количества добавки фосфогипса их содержание неуклонно растёт. Так, если в компостах без добавок фосфогипса через 90 дней содержание гуминовых кислот, фульвокислот и водорастворимых органических веществ составляет 3,49%, 4,17% и 3,26 %, то с 2 %-ной добавкой ФГ – 3,78%, 4,22% и 3,38%, а с 10 %-ной добавкой – 3,72 %, 4,19% и 3,30% соответственно.

Таблица 1.

**Изменение усвояемых форм фосфора компостов в зависимости от времени выдержки
и массовых соотношений навоз: ШФ : ФГ**

Навоз: ШФ : ФГ	P ₂ O ₅ общ. , %	P ₂ O ₅ усв. / P ₂ O ₅ общ (%) в образцах компостов, выдержанных в течение, сутки					
		15	30	45	60	75	90
100 : 10 : 0	1,181	40,68	47,46	55,93	63,56	68,64	72,03
100 : 10 : 2	1,183	44,18	52,47	59,1	64,07	69,04	72,37
100 : 10 : 5	1,186	45,3	54,21	60,82	65,44	70,06	73,03
100 : 10 : 10	1,190	46,8	55,9	62,71	67,26	71,16	73,76
100 : 10 : 15	1,194	48,15	57,33	63,98	68,1	71,9	74,12
100 : 10 : 20	1,197	49,5	58,9	65,79	69,55	72,99	74,87

Таблица 2.

**Изменение содержания гуминовых кислот в компостах в зависимости от времени выдержки
и массовых соотношений Навоз: ШФ : ФГ**

Навоз: ШФ : ФГ	Содержание гуминовых кислот в компостах на общую массу %, сутки					
	15	30	45	60	75	90
100 : 10 : 0	2,16	2,45	2,81	3,15	3,37	3,49
100 : 10 : 2	2,12	2,52	2,97	3,40	3,67	3,78
100 : 10 : 5	2,07	2,46	2,92	3,35	3,61	3,72
100 : 10 : 10	1,99	2,38	2,83	3,26	3,52	3,63
100 : 10 : 15	1,92	2,31	2,75	3,17	3,43	3,54
100 : 10 : 20	1,86	2,25	2,69	3,11	3,37	3,48

Таблица 3.

**Изменение содержания фульвокислот в компостах в зависимости от времени выдержки
и массовых соотношений Навоз: ШФ : ФГ**

Навоз: ШФ : ФГ	Содержание фульвокислот в компостах на общую массу %, сутки					
	15	30	45	60	75	90
100 : 10 : 0	2,61	2,93	3,38	3,77	4,02	4,17
100 : 10 : 2	2,57	2,96	3,41	3,84	4,11	4,22
100 : 10 : 5	2,51	2,91	3,37	3,81	4,08	4,19
100 : 10 : 10	2,43	2,84	3,31	3,76	4,03	4,15
100 : 10 : 15	2,34	2,76	3,23	3,69	3,96	4,08
100 : 10 : 20	2,27	2,70	3,18	3,64	3,93	4,05

Таблица 4.

Изменение содержания водорастворимых органических веществ в компостах в зависимости от времени выдержки и массовых соотношений Навоз: ШФ : ФГ

Навоз: ШФ : ФГ	Содержание водорастворимые органические вещества в компостах на общую массу, %					
	Время выдержки, сутки					
	15	30	45	60	75	90
100 : 10 : 0	2,01	2,29	2,65	2,96	3,14	3,26
100 : 10 : 2	1,98	2,31	2,70	3,06	3,29	3,38
100 : 10 : 5	1,94	2,27	2,66	3,03	3,25	3,35
100 : 10 : 10	1,87	2,21	2,60	2,98	3,20	3,30
100 : 10 : 15	1,81	2,14	2,53	2,90	3,13	3,22
100 : 10 : 20	1,75	2,08	2,47	2,84	3,07	3,16

А Массовое соотношение Навоз : ШФ : ФГ

Б Массовое соотношение Навоз : ШФ : ФГ

Рисунок 1. Потеря азота (А) и органических веществ (Б) в компостах в зависимости от времени выдержки и массовых соотношений Навоз: ШФ : ФГ

На рисунках 1 приведены изменения общего содержания органических веществ и азота в компостах в зависимости от весовых соотношений навоз : ШФ : ФГ. Так, при весовом соотношении навоз : ШФ : ФГ=100 : 10 т. е. без добавки фосфогипса при продолжительности 90 суток потеря органических веществ и азота в газовую фазу составляет 18,65 и 14,68 %, а с добавкой фосфогипса при соотношении навоз : ШФ : ФГ=100 : 10 : 20 потеря органических веществ и азота составляет 11,08 и 9,89 %, т. е. с увеличением содержания фосфогипса в компосте потеря органических веществ и азота в газовую фазу уменьшается.

При изучаемых соотношениях Навоз : ШФ : ФГ (100 : 10 : 20) были получены фосфорногумусовые удобрения, содержащие (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ от 1,19; $P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ 74,87; гуминовые кислоты 3,48; фульвокислоты 4,05; водорастворимые органические вещества 3,16.

Заключение

Изучен состав фосфорногумусовых удобрений, приготовленных на основе компостирования навоза

КРС и ШФ с добавкой ФГ, в зависимости продолжительности и от массовых соотношений исходных компонентов. Показано, что при добавлении к навозу фосфатного сырья и фосфогипса в нем повышается концентрация фосфора, усиливаются микробиологические процессы и ускоряется гумификация навоза. Под влиянием органических кислот, образующихся при разложении навоза, фосфор, входящий состав фосфатного сырья, становится доступным растениям. Чем продолжительнее период компостирования, тем интенсивнее происходят эти процессы. Фосфогипсная добавка к навозно-фосфоритной смеси значительно интенсифицирует процесс гумификации навоза, то есть, в фосфорногумусовых удобрениях увеличивает содержание гуминовых кислот, фульвокислот и водорастворимых органических веществ, причем с увеличением его количества их содержание неуклонно растет.

Список литературы:

1. Мамченков И.П. Компосты, их приготовление и применение – М.: Сельхозиздат, 1962. – С. 22-23.
2. Медведева С.А. Биодegradация гидролизного лигнина микробной ассоциацией / С.А. Медведева, Е.Л. Имранова, И.В. Волчатова, Тен Хак Мун // Сибирский экологический журнал. - 2004. - № 2. - С. 167-172.
3. Любимова И.Н. Использование фосфогипса в сельском хозяйстве // Фосфогипс: хранение и направления использования как крупнотоннажного вторичного сырья. – Москва, 2010. – С. 143-148.
4. Комплексная мелиорация солончаковых и солонцовых почв при орошении / А.А. Сидько, С.И. Мясичев, В.П. Баякина, Т.И. Симонова. – М.: Агропромиздат, 1985. - 136 с.
5. Фосфогипс и его использование / В.В. Иваницкий, П.В. Классен, А.А. Новиков и др. – М.: Химия, 1990. - 224 с.
6. Сложный компост и его влияние на свойства почвы и продуктивность сельскохозяйственных культур / И.С. Белюченко – Краснодар КубГАУ, 2015. – С. 58-59.
7. Заявка 4114370 ФРГ, МКИ С 05 П 1/00, А 01 С 05 F 3/00 / Fisher R. Unternehmensberatung GmbH.
8. Патент № 2516454 Россия. Кл. С05 F 3/00, Способ получения органоминерального компоста / И.С. Белюченко, О.А. Мельник, Ю.Ю. Петух, Д.А. Славгородская. – 2014, № 14.
9. Патент № 2423335 Россия. Кл. С05 F 3/00, Способ получения органоминерального удобрения / И.С. Белюченко, Е.П. Добрыднєв, В.Н. Гукалов, О.А. Мельник, Л.Ю. Ткаченко – 2011, № 19.
10. Сергей Ж., Аканова Н., Винничек Л. Агроэкономическая эффективность применения новых форм удобрений на основе фосфогипса в посевах кукурузы // Международный сельскохозяйственный журнал. – 2016. - № 2. – С. 55-59.
11. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М. Винник, Л.М. Ербанова, П.М. Зайцев и др. – М.: Химия, 1975. – 218 с.

UDC 541.123.3

**РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ
ХЛОРАТ-ХЛОРИД МАГНИЯ-3-ОКСИПИРИДАЗОНАТ-6 МОНОЭТАНОЛАММОНИЯ-ВОДА**

Худойбердиев Фазлидин Исроилович

*старший преподаватель, Навоийский государственный горный институт,
210100, Республика Узбекистан, г. Навоий, ул. Галаба 170,
E-mail: fazlidin.khudoyberdiev@mail.ru*

Умиров Фарход Эргашович

*канд. техн. наук, доцент, Навоийский государственный горный институт,
210100, Республика Узбекистан, г. Навоий, ул. Галаба 170,
E-mail: Umirov3@yandex.ru*

**SOLUBILITY IN THE SYSTEM OF MAGNESIUM CHLORATE-CHLORIDE-
3-OXYPIRIDAZONATE-6 MONOETHANOLAMMONIUM-WATER**

Fazlidin Khudoiberdiev

*Senior Lecturer, Navoi State Mining Institute,
210100, Uzbekistan, Navoiy str. Galaba 170,
E-mail: fazlidin.khudoyberdiev@mail.ru*

Farhod Umirov

*Ph.D, Associate Professor, Navoi State Mining Institute,
210100, Uzbekistan, Navoi, st. Galaba 170,
E-mail: Umirov3@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

Визуально-политермическим методом изучена растворимость в тройной системе хлорат-хлорида магния- 3-оксипиридазонат-6 моноэтаноламмония-вода. Построена диаграмма растворимости системы интервале температур $(-26,2) \div (-6,0)^\circ\text{C}$ с целью обоснования условий синтеза нового соединения на основе исходных компонентов с высокой физиологической активностью. Изучение процессов растворения компонентов в зависимости от их массового соотношения, температуры и продолжительности процесса, позволяют установить оптимальные условия получения новых комплекснодействующих дефолиантов.

ABSTRACT

Solubility in the ternary system of chlorochloride-magnesium chloride-3-hydroxypyridazonate-6 monoethanolammonium-water was studied by a visual-polythermic method. The solubility diagram of the system was determined for the temperature range $(-26.2) \div (-6.0)^\circ\text{C}$ in order to justify the conditions for the synthesis of the new compound at based on the original components with high physiological activity. The study of the processes of dissolution of components, depending on their mass ratio, temperature and duration of the process, allow to establish the optimal conditions for obtaining new complex-acting defoliant.

Ключевые слова: растворимость, тройная система, хлорат-хлорида магния, 3-оксипиридазонат-6 моноэтаноламмония, вода, диаграмма, оптимальные условия, синтез, активность, дефолиант.

Keywords: solubility, triple system, magnesium chlorate chloride, 3-hydroxypyridazonate-6 monoethanolammonium, water, diagram, optimal conditions, synthesis, activity, defoliant.

В сельском хозяйстве Узбекистана особое внимание уделяется на широкое внедрение современных агрохимических технологий и улучшение мелиоративного состояния орошаемых земель. В постоянном повышении урожайности и улучшении плодородия земель важную роль играют химические препараты - минеральные удобрения, стимуляторы роста, пестициды, в том числе дефолианты и десиканты.

Эффективность химических препаратов, используемых для дефолиации зависит от многочисленных факторов; к основным можно отнести сорт хлопчатника, биологическая зрелость и готовность к дефолиации, мощность развития растений, температура окружающей среды, влажность почвы и окружающей среды.

Этаноламинные соли, 3-оксипиридазон-6 и их производные являются эффективными регуляторами роста растений и активными добавками к дефолиантам [1-5]. Для исследования применяли моноэтаноламин марки «ч», очищенный перегонкой под вакуумом и 3-оксипиридазон-6, синтезированный на основе малеинового ангидрида и сульфата гидразина согласно методике [5]. Фазовые равновесия в системе изучали визуально политермическим методом [6]. Элементный анализ на углерод, азот и водород проводили по методике [7].

С целью физико-химического обоснования процесса получения жидкого дефолианта на основе 3-оксипиридазоната-6 моноэтаноламмония и жидкого хлорат магниевого дефолианта изучена растворимость в системе $[79,0\% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 21,0\% \text{MgCl}_2] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Исследованием системы $[79,0\% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 21,0\% \text{MgCl}_2] - \text{H}_2\text{O}$ установлено, что диаграмма растворимости ее состоит из линии ликвидуса льда и шести водного хлората магния. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [8].

Система $[79,0\% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 21,0\% \text{MgCl}_2] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ изучена семью внутренними разрезами. На основе политерм растворимости боковых систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы $[79,0\% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 21,0\% \text{MgCl}_2] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ от температуры $-29,4$ до 40°C , на которой разграничены поля кристаллизации льда, $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (рисунок 1).

Рис. 1. Диаграмма растворимости $[79,0\% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 21,0\% \text{MgCl}_2] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Построены проекции кривых моновариантных линий на боковые стороны системы: хлорат - хлорид магния – вода и 3-оксипиридазоната-6 моноэтаноламмония – вода.

Из приведенных данных видно, что в изученном температурном интервале в системе не происходит

образование ни новых химических соединений, ни твердых растворов на основе исходных компонентов (таблица 1).

Таблица 1.

Двойные и тройные точки системы: $[79,0\% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 21,0\% \text{MgCl}_2] + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, %			Температура кристаллизации, °C	Твердая фаза
$[79,0\% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 21,0\% \text{MgCl}_2]$	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	H_2O		
35,6	-	64,4	-26,2	Лед + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
34,5	2,3	63,2	-27,4	Лед + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
33,4	5,0	61,6	-29,4	Лед + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
28,5	4,9	66,6	-23,6	Лед + $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
23,2	4,8	72,0	-16,0	Лед + $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
19,1	4,7	76,2	-10,8	Лед + $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
9,4	5,6	85,0	-4,4	Лед + $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
-	6,4	93,6	-1,6	Лед + $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
35,9	6,2	54,6	-20,9	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
37,6	7,8	34,6	-16,2	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
39,1	9,4	51,5	-9,6	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
40,0	10,8	49,2	-6,0	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$

В интервале температур $(-26,2) \div (-6,0)^\circ\text{C}$, в системе из равновесного раствора совместно кристаллизуется лед с 3-оксипиридазоната-6 моноэтаноламонием, а при температурах $(-29,4) \div (-6,0)^\circ\text{C}$ происходит совместная кристаллизация шести водного хлората магния с 3-оксипиридазоната-6 моноэтаноламонием.

Для этих соединений установлены температурные и концентрационные пределы образования в соответствующих системах и дана их идентификация. Для образования $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ минимальные и максимальные концентрации исходных компонентов совместно составляет 22,4-81,3% $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ и 18,8-40,0% $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$.

При изучении растворимости в системах $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $[79,0\% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 21,0\% \text{MgCl}_2] + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, изменений физико-химических свойств растворов и процессов растворения компонентов в зависимости от их массового соотношения, температуры и продолжительности процесса, позволяют установить оптимальные условия получения новых комплекснодействующих дефолиантов.

Список литературы:

- Исаев Ф.Г. Действие этаноламинов на урожайность и полагаемых растений. 12-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты, доклады и сообщения. М. 1981. Т.6. с.157-158.
- Патент 4425. Узбекистан. Состав для дефолиации. Тухтаев С., Усманов С.У., Мухамадалиев Ш.С., Хайдаров Г.Ш. (Узбекистан). 1 НДР 9600598.1; Заявл. 19.06.96. Опубл. 30.09.97. Расмий ахборотнома. 1997. Т 3. с. 13-14-
- Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1974. - 768 с.
- Мельников Н.Н. Пестициды. М.: Химия, 1987. - 712 с.
- Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М.: Госхимиздат, 1962. - 724 с.
- Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. Куйбышев: Куйбышевский политехнический институт, 1977. - 57 с.
- Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. - 224 с.
- Хамдамова Ш.Ш., Кучаров Х., Тухтаев С. Политерма растворимости системы хлорат натрия-триэтанолламин-вода. Узбекский химический журнал. 2003. № 5. С. 29-32.

ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА**Алимджанова Джинон Исмаиловна***канд. хим. наук, доцент, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои 32***Шамуратова Шахида Мирсагатовна***канд. техн. наук, доцент, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои 32
E-mail: shamuratova.shm@gmail.com***Косымов Умид Уролович***магистр, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои 32***PIGMENTS BASED ON SPINEL DRILLS WITH THE USE OF WASTE PRODUCTS****Jonon Alimjanova***candidate of chemical sciences, associate professor, Tashkent Institute of Chemical Technology,
100011, Uzbekistan, Tashkent, Navoi 32***Shakhida Shamuratova***candidate of technical sciences, associate professor, Tashkent Institute of Chemical Technology,
100011, Uzbekistan, Tashkent, Nawoi 32***Umid Kosimov***master student, Tashkent Institute of Chemical Technology,
100011, Uzbekistan, Tashkent, Navoi str. 32***АННОТАЦИЯ**

Получены пигменты с красно-коричневыми окрасками на основе шпинели путем изоморфных замещений ионов алюминия и железа в составе глиноземистого отхода Шуртанского газохимического комплекса и железосодержащего отхода Алмалыкского горно-металлургического комбината Республики Узбекистан.

ABSTRACT

Pigments with red-brown stains on the basis of spinel are obtained by isomorphic substitutions of aluminum and iron ions in the composition of the alumina waste of the Shurtan gas chemical complex and iron-bearing waste of the Almalyk Mining and Metallurgical Combine of the Republic of Uzbekistan.

Ключевые слова: керамические пигменты, шпинель, глиноземистый отход, железосодержащий отход, изоморфное замещение, спектры отражения, термическая устойчивость, химическая стойкость.

Keywords: ceramic pigments, spinel, alumina waste, iron-containing waste, isomorphous substitution, reflection spectra, thermal stability, chemical resistance.

В данной работе излагаются результаты проведенных исследований по разработке состава и изучению свойств керамических пигментов на основе шпинели, предназначенных для декорирования строительных материалов.

Для выполнения поставленных задач нами были использованы как реактивный оксид MgO так и отходы производства: глиноземистый отход Шуртанского газохимического комбината и железосодержащий отход Алмалыкского горно-металлургического завода. Последние в состав шихты вводились вместо реактивного оксида алюминия и железа после корректирующих перерасчетов.

Подробное изучение глиноземистого отхода проводилось в работе [1,2], по результатам которой отработанный катализатор является рентген аморфным веществом, представленным в основном активным аморфным Al_2O_3 . Термическое нагревание отхода при $1000^\circ C$ приводит к удалению органических солей и кислот, сорбированных в процессе его эксплуатации. Обжиг меняет фазовый состав отработанного катализатора, при этом образуется корунд - $\alpha-Al_2O_3$.

Железосодержащий отход Алмалыкского горно-металлургического комбината является отвальным шлаком медного производства, содержание Fe_2O_3 в его составе варьирует от 30 до 40%.

Физико-химической основой синтеза керамических пигментов является принцип изоморфного замещения ионов в веществах, кристаллические решетки которых рассматриваются как акцепторы. Определенный интерес в этом плане представляют большинство минералов группы шпинелей, отличающиеся высокой температурой плавления и способностью образовывать твердые растворы замещения. В основном шпинели обладают гранецентрированной кристаллической решеткой с кубической упаковкой ионов кислорода, хотя могут образовывать также тетрагональные или ромбические решетки [3,4].

Нами были поставлены задачи по разработке железосодержащих керамических пигментов с красно-коричневой окраской на основе шпинели путем частичного и полного замещения ионов алюминия в составе $MgAl_2O_4$ ионами железа. В качестве эталонной массы изучалась опытная масса состава шпинели без введения красящего элемента, которая после обжига характеризовалась белым цветом.

Для получения железосодержащих пигментов были проектированы 6 составов опытных масс с общей формулой $(Mg Al_{2-x}, Fe_x O_4)$ с заменой алюминия на железо, где значение x варьировалось от 0,3 до 2,0. Составы опытных масс приведены в таблице 1.

Все сырьевые компоненты высушивались при $110^\circ C$ до постоянного веса. Исходные компоненты взвешивались на аналитических весах, шихту перемешивали сухим или мокрым способом в дистиллированной воде с последующим переводом массы в сухое порошкообразное состояние. Синтез пигментов осуществляли путём реакции в твердой фазе при температурах $700-1100^\circ C \pm 25^\circ C$. Время выдержки при максимальной температуре обжига составляло 45-60 минут.

В таблице 2 приводятся основные цветовые данные железосодержащих пигментов, обожженных при различных температурах.

Таблица 1.

Составы железосодержащих пигментов на основе шпинели

№ состава	Формула	Содержание компонентов, %		
		MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1	$MgAl_2O_4$	28,16	-	71,83
2	$MgAl_{1,7}Fe_{0,3}O_4$	26,49	15,89	57,40
3	$MgAl_{1,5}Fe_{0,5}O_4$	25,64	25,64	48,71
4	$MgAl_{1,0}Fe_{1,0}O_4$	23,39	46,78	29,82
5	$MgAl_{0,5}Fe_{1,5}O_4$	21,56	64,69	13,74
6	$MgFe_2O_4$	20,00	80,00	-

Таблица 2.

Цветовые данные железосодержащих пигментов, обожженных при различных температурах обжига

№ Состав	Формула	Температура обжига $^\circ C$			
		750	800	1000	1100
1	$MgAl_2O_4$	Белый	Белый	Белый	Белый
2	$MgAl_{1,7}Fe_{0,3}O_4$	Желто-розовый	Желто-розовый	Бледно-коричневый	Бледно-коричневый
3	$MgAl_{0,5}Fe_{1,5}O_4$	Темно-розовый	Светло-красный	Бледно-красный	Светло-коричневый
4	$MgFe_2O_4$	Насыщенно-красный	Красный	Светло-коричневый	Коричневый

Полученные данные показывают, что при частичной и полной замене алюминия на железо образуются пигменты розово-коричневых оттенков от желто-розового до темно-коричневого цветов. Цвет пигмента существенным образом зависит как от состава, так и от температуры обжига сырьевой шихты.

Пигменты, обожженные при невысоких температурах характеризуются больше розово-красными оттенками, причем, при увеличении температуры обжига их цвет меняется от красного на коричневый с некоторым пропаданием яркости оттенка. При температуре $1100^\circ C$ красный оттенок полностью пропадает и цвет пигмента становится светло-коричневым или коричневым.

По экспериментальным данным для получения красного пигмента с яркой окраской достаточно невысокая температура обжига ($700-750^\circ C$), однако, при этих условиях возможно еще не наблюдаются процессы изоморфных замещений элементов в кристаллической решетке шпинели. Из числа изученных составов наиболее насыщенными цветами обладает состав №4 с полным замещением ионов алюминия на железо. Его принимаем за оптимальный.

В таблице 3 приводятся физико-технические свойства железосодержащего пигмента оптимального свойства.

Таблица 3.

Физико-технические свойства железосодержащего пигмента оптимального состава

№	Керамический пигмент	Цвет	Термическая устойчивость, °C	Плотность, г/см ³	Химическая стойкость, %	
					4% р-р CH ₃ COOH	4% р-р Na ₂ CO ₃
1	Исходный	Белый	1200	2,65	95,5	96,1
2	Железосодержащий	Коричневый	1100	2,61	94,7	97,1

Приведенные данные свидетельствуют о том, что путем замены ионов алюминия на железо в структуре шпинели можно получить керамические пигменты с достаточной температурной и химической стойкостью. Пигменты коричневого цвета при этом устойчивы до 1100°C, химическая стойкость такого пигмента в отношении уксусной кислоты составляет 94,7%, а щелочестойкость равняется 97,1%.

Для изучения физико-химических процессов, сопровождающих синтез пигментов из опытных

составов шихты с участием производственных отходов нами были использованы методы термографического, рентгенографического и спектрофотометрического исследования.

На рисунке 1. приводятся термограммы исходного состава без введения железа, который соответствует теоретическому составу шпинели (а) и состава №6 с полной заменой алюминия на железо (б).

Рисунок 1. Термограммы сырьевых смесей: а-состава № 1, б-состава № 6

На кривой нагревания исходной шихты (рис.1. а) обнаружены семь эндотермических эффекта при 120, 158, 250, 348, 375, 392, 715°C, и семь экзотермических эффектов при 322, 415, 432, 603 и 650°C. Общая потеря массы в диапазоне температур 60-900°C по кривой термогравиметрии составляет 9,57%. Появление эндотермических эффектов можно связать с реакциями выделения остаточной влаги и процессами разложения сырьевых компонентов. Экзотермические эффекты в области 600-650°C, по-видимому, являются следствием фазовых изменений в системе.

На кривой нагревания образца № 6 (рис.1 б) обнаружены десять эндотермических эффектов при 110, 122, 152, 194, 219, 352, 363, 395, 403, 423°C и пять экзотермических эффектов при 303, 482, 613, 677 и 722°C. Общая убыль массы в диапазоне температур 80-900°C по кривой термогравиметрии составляет 5,01%. Характер появления эндоэффектов остается прежней, а экзотермические эффекты в области

выше 400°C становятся более выразительными. При этом появляется экзотермический эффект при 722°C. Общая потеря массы снижается от 9,57% до 5,01%. Изменения в дифференциальной кривой шихты свидетельствует об интенсификации физико-химических процессов в системе при замене алюминия на железо. Появление экзотермического эффекта при 722°C извещает о начале фазовых изменений, ведущих к образованию структуры шпинели.

На рис.2 приводится рентгенограмма состава №1 соответствующая теоретическому составу шпинели, обожженная при 1300°C. В ней обнаружены деформационные максимумы, относящиеся к MgO (0,234; 0,217; 0,143 нм), α-Al₂O₃ (0,254; 0,208; 0,1741; 0,1519; 0,1378 нм) и шпинели (0,280; 0,268; 0,240; 0,1882; 0,1693; 0,1626; 0,1585; 0,1496; 0,1415 нм). Наличие рефлексов MgO и α-Al₂O₃ свидетельствует о незавершенности процесса синтеза шпинели при температуре обжига 1300°C.

Рисунок 2. Рентгенограмма состава № 1 (исходный)

На рентгенограмме состава №6 при полной замене алюминия на железо (рис.3.) при температуре обжига 750⁰С сохранены рефлексы, отражающие исходные компоненты, т. е. гематит Fe₂O₃ с дифракционными максимумами 0,268; 0,250; 0,219; 0,182; 0,168; 0,160; 0,147; 0,144; 0,131 нм и периклаз MgO

с 0,242; 0,210; 0,149 нм. На рентгенограмме шпинелеподобной структуры еще нет. Это говорит о том, что при 750 °С ещё не наблюдаются реакции образования шпинелевой фазы, где место ионов Al в кристаллической решетке занимают ионы Fe.

Рисунок 3. Рентгенограмма состава № 6 (Mg Fe₂O₄) после обжига при 750⁰С (1) и при 1100⁰С (2)

В продуктах обжига состава №6 при температуре 1100⁰С (рис.3), на рентгенограмме появляются дифракционные максимумы, свойственные железистой шпинели т. е. магнезиоферриту MgFe₂O₄ с 0,295; 0,251; 0,249; 0,206; 0,167; 0,159; 0,146; 0,1088 нм,

что свидетельствует о протекании процессов ионо-обменных замещений в решетке шпинели с образованием нового минерала как магнезиоферрит MgFe₂O₄. Однако, на рентгенограмме также сохранены рефлексы еще не прореагировавших компонентов как MgO и Al₂O₃.

Таким образом, по данным рентгенографического анализа, реакции изоморфного замещения железа на алюминий в железосодержащих пигментах, полученных на основе производственных отходов протекают в условиях обжига при температуре 1100°C с образованием новой кристаллической фазы как магнетиоферрит со структурой шпинели, при

этом цвет пигмента меняется из ярко красного на коричневатый цвет.

Для определения цветовых характеристик полученных пигментов нами были сняты спектры отражения синтезированных пигментов.

Рисунок 4. Спектры отражения белого пигмента (состав № 1) и цветного пигмента (состав № 6)

Высокое значение коэффициентов отражения пигмента состава №1 (~50%) свидетельствуют о светлости тона пигмента. Рассчитанные значения цветовых характеристик, приведенные в таблице 4, соответствуют белому цвету. На спектральной кривой пигмента состава №6 с полной заменой алюминия и железом имеется область, соответствующий подъему

кривой в районе 700 нм и выше с коэффициентом отражения 20-30%, что соответствует оранжево-красной окраске со средним насыщением тона, значения координат цветности полученного пигмента приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Цветовые характеристики пигментов

№ состава	Координаты цвета и цветности					
	x	y	z	X	Y	Z
1	10,84	11,91	8,56	0,346	0,380	0,273
6	18.01	17.86	19.48	0.486	0.354	0.512

Полученные керамические пигменты с высокой термической и химической стойкостью с красно-коричневой окраской были опробованы на стадии декорирования майоликовых плит при производстве

строительных декоративных материалов в промышленных условиях ООО «Азия Мозаик».

Список литературы:

1. Абдурахманов А.К., Мкртчян Р.В., Алимджанова Д.И., Мадиев Р.Х., Исмаев А.А. О возможности применения отработанного катализатора производства полиэтилена ШГХК в качестве глиноземистой добавки в составе огнеупора // Жур.Кимё ва кимё технологияси. – 2005, № 1. – С. 15-18.
2. Патент на изобретение .Агентство по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан. № IAP 05475 Зарегистрирован в реестре изобретений Республики Узбекистан 26.09.2017.
3. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. М: РИФ Стройматериалы. 2009.-240 с.
4. Масленникова Г.Н. Пигменты шпинельного типа // М.: Ж.Стекло и керамика №6, 2001 г. с.19-20.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 8(50)
Август 2018

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77 – 66239 от 01.07.2016
Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

Подписано в печать 05.08.18. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 2,75. Тираж 550 экз.

Издательство «МЦНО»
125009, Москва, Георгиевский пер. 1, стр.1, оф. 5
E-mail: mail@7universum.com
www.7universum.com

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного
оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3