UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 2(56)

Февраль 2019

Москва
2019

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;

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;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 2(56). М., Изд. «МЦНО», 2019. – 40 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/2-56>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2019.56.2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2019 г.

Содержание	
Биологические науки	4
Физиология	4
ДЕЙСТВИЕ ОРОКСИЛИНА А НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕМБРАН МИТОХОНДРИЙ ПЕЧЕНИ КРЫС	4
Комилов Эсохон Джураевич	
Эргашев Нурали Аъзамович	
Асраров Музаффар Исламович	
Гайибов Улугбек Гаппаржанович	
Абдулхакова Гулназира Вахобжановна	
Эшбакова Комила	
Химические науки	8
Биоорганическая химия	8
СТРОЕНИЕ НОВОГО ГОМОПРОАПОРФИНОВОГО АЛКАЛОИДА РЕГЕКОЛХИНА	8
Аликулов Рустам Валиевич	
Алимназаров Бекмурод Хуррамович	
Нуралиев Гайрат Тураевич	
Гелдиев Юсуф Аллаярович	
Коллоидная химия	12
АДСОРБЦИЯ МЕТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТАХ	12
Хандамов Даврон Абдикадирович	
Муминов Субхутдин Зиявиддинович	
Мирзакулов Холтура Чориевич	
Салихова Озода Абдуллаевна	
Неорганическая химия	16
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СЛОЖНОГО АЗОТ-КАЛИЙ-КАЛЬЦИЙ-МАГНИЕВОГО УДОБРЕНИЯ	16
Дадаходжаев Абдулла Турсунович	
Ахмедов Мансур Эшмаматович	
Гуро Виталий Павлович	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕЛОМ	21
Мамуров Баходир Арифжанович	
Шамшидинов Израилжон Тургунович	
Усманов Илхам Икрамович	
Кодирова Гулноза Кодиржановна	
ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ В СБОРЕ «ТРИБУЛЕПИЛ»	27
Рахимова Гулрух Куркмасовна	
Комилов Хожиасрор Масудович	
Органическая химия	32
“ХИМИЯ ТОВАРОВ” – НОВЫЙ ПРЕДМЕТ В ХИМИИ	32
Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович	
Физическая химия	34
ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ИКЦФ-1 В 1М HCl	34
Нарзуллаев Акмал Холлинович	
Бекназаров Хасан Сойибназарович	
Джалилов Абдулахат Турапович	

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

ФИЗИОЛОГИЯ

ДЕЙСТВИЕ ОРОКСИЛИНА А НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕМБРАН
МИТОХОНДРИЙ ПЕЧЕНИ КРЫС**Комилов Эсохон Джураевич**

мл. науч. сотрудник, Институт биофизики и биохимии при НУУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: esohon83@mail.ru

Эргашев Нурали Аъзамович

ст. науч. сотрудник, зав. лаб. молекулярной биофизики, Институт биофизики и биохимии при НУУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: enurali2018@gmail.com

Асраров Музаффар Исламович

д-р биол. наук, профессор, Институт биофизики и биохимии при НУУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Asrarov54@mail.ru

Гайибов Улугбек Гаппаржанович

мл. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gayibov.ulugbek@gmail.com

Абдулхакова Гулназира Вахобжановна

учитель биологии, Академический лицей Ташкентской Медицинской Академии,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nazira.2713@mail.ru

Эшбакова Комила

ст. науч. сотрудник, Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

ACTION OF OROXYLIN A TO MEMBRANE PERMEABILITY
OF RAT LIVER MITOCHONDRIA**Esohon Komilov**

Junior researcher, Institute of Biophysics and biochemistry, Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Nurali Ergashev

Senior researcher, Head of molecular biophysics laboratory,
Institute of Biophysics and biochemistry, Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Muzaffar Asrarov

professor, DcS, Institute of Biophysics and biochemistry, Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent.

Ulugbek Gayibov

Junior researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

Gulnazira Abdulkhakova

Teacher of biology, Academician lyceum of Tashkent Medical Academy, Uzbekistan, Tashkent

Komila Eshbakova

Senior researcher, Institute of chemistry of plant substances Academy of Sciences of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Изучено действие флавона ороксиллина А на пассивную проницаемость митохондриальных мембран для некоторых катионов, а также состояние мегапоры органелл в опытах *in vitro*. Показано, что флавоноид дозозависимо увеличивает и индуцирует пассивную проницаемость мембран митохондрий для изученных катионов, преимущественно для Ca^{2+} и H^+ . По (эффективности индукции) степени индуцирования пассивной проницаемости мембран митохондрий в присутствии 50 мкМ ороксиллин А неследов катионы располагались по уменьшению эффекта в ряду: $\text{Ca}^{2+} : \text{H}^+ : \text{Na}^+ : \text{K}^+ = 1,00 : 0,92 : 0,76 : 0,30$.

ABSTRACT

The effects of flavone oroxylin A on passive permeability of the mitochondrial inner membrane to different cations and the condition of mitochondrial megapore *in vitro* were investigated. It has been demonstrated that oroxylin A interacts with the membranes of mitochondria and induces passive membrane cations permeability mainly to Ca^{2+} and H^+ . In general, the induced change of mitochondrial inner membrane permeability to cations with oroxylin A (50 μM) may be represented by the following relation: $\text{Ca}^{2+} : \text{H}^+ : \text{Na}^+ : \text{K}^+ = 1,00 : 0,92 : 0,76 : 0,30$.

Ключевые слова: Ороксиллин А, митохондрии, пассивная проницаемость.

Keywords: Oroxylin A, mitochondria, passive permeability.

В настоящее время не вызывает сомнений важная роль в регуляции большинства физиологических и биохимических процессов, локализованных в митохондриях животных тканей белковых наноструктур, связанных с внутриклеточным метаболизмом, гомеостазом ионов, продукцией активных форм кислорода (ROS) и перекисным окислением липидов. [5, с. S413-S426; 6, с. 6306]. При некоторых патологических состояниях выявляются функциональные нарушения этих структур, участвующих в регуляции проницаемости мембран митохондрий и по результатам ряда исследований [9, с. 1072; 11, с. 727] их можно корректировать растительными соединениями. В связи с этим в настоящее время актуальным и рассматривают исследования, направленные на выяснение механизма действия таких соединений на организм на молекулярном, мембранном и клеточном уровнях с целью обнаружения потенциальных флавонов. Флавоны обладают весьма широким спектром действия на биологические объекты, демонстрируя антиоксидантные, цитопротекторные, гепатопротекторные, антигипоксические, мембранотропные и т.п. эффекты [1, с. 38-43; 2, с. 41; 3, с. 228; 4, с. 660-663; 7, с. 398; 10, с. 179]. В проявлении некоторых физиологических эффектов флавонов на клетку известную роль может сыграть их способность влиять на проницаемость мембран митохондрий для различных ионов.

Цель настоящей работы - изучение действия флавоноид ороксиллина А на пассивную проницаемость внутренних мембран митохондрий для одно- и двухвалентных.

Ороксиллин А выделяли из растения *Scutellaria guttata*, его химическая структура представлена на рис.1.

Рисунок 1. Структурная формула ороксиллина А (5,7-дигидрокси-6-метоксифлавоноид)

Митохондрии из печени белых беспородных крыс выделяли методом дифференциального центрифугирования [13, с. 619-635]. Животное декапитировали, извлекали печень и помещали ее в стакан с ледяной средой выделения (СВ), содержащей 250 мМ сахарозы, 1 мМ ЭДТА, 10 мМ трис-хлорида, pH 7,4. После определения массы печень продавливали через механический пресс и гомогенизировали в тефлоновом гомогенизаторе в 6-кратном объеме СВ. Сначала центрифугировали при 450 g в течение 7 мин. при $0 \pm 2^\circ\text{C}$ на центрифуге ЦЛР-1 с ротором углового типа, отделяли ядра и клеточные фрагменты. Потом супернатант центрифугировали при 4000 g в течение 15 мин. при $0 \pm 2^\circ\text{C}$. Осадок суспендировали в СВ без ЭДТА в соотношении 10:1. В течение эксперимента суспензия митохондрий хранилась в ледяной бане.

Содержание белка митохондрий определяли по методу Лоури в модификации Петерсона [12, с. 346-356].

Пассивную проницаемость внутренней мембраны митохондрий для различных ионов оценивали фотометрическим методом, регистрируя изменения оптической плотности суспензии митохондрий во времени при 540 нм. Кинетику проницаемости деэнергизованных митохондрий для ионов H^+ , K^+ , Na^+ и Ca^{2+} измеряли в изоосмотических растворах нитратов соответствующих катионов [7, с. 398-411].

Полученные данные обрабатывались использованием пакета программ Origin 6.1 (OriginLab Corporation, США). Величину $P < 0,05$ рассматривали в качестве критерия показателя достоверности различий.

При изучении действия ороксилена А на пассивную проницаемость мембран митохондрий для H^+ было показано дозозависимое увеличение скорости набухания деэнергизованных митохондрий (рис.2). Так, уже в концентрации 10 мкМ ороксилена А достоверно повышает скорость набухания митохондрий в 1.4, а при увеличении концентрации в 2 раза по сравнению с контролем. Достоверное увеличение скорости набухания митохондрий наблюдается и при действии ороксилена А в более высоких концентрациях 30, 40 и 50 мкМ, которые соответственно в 2.2, 2.5 и 3.2 раз больше, чем в контроле (рис.2).

Рисунок 2. Влияние ороксилена А на пассивную проницаемость мембран митохондрий для различных катионов. Достоверными считали различия при * - $P < 0,05$. ** - $P < 0,01$. * - $P < 0,001$.**

Эксперименты по оценке протонной проводимости внутренней мембраны митохондрий проводили в изоосмотическом растворе нитрата аммония. Известно [8, с. 5404-5411], что митохондриальная мембрана относительно проницаема для ионов NO_3^- и NH_3^+ , но не для H^+ и NH_4^+ . В ходе реакции $-NH_3^+ + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ внутри митохондрий накапливаются ионы OH^- и именно защелачивание матрикса митохондрий препятствует их набуханию в среде NH_4NO_3 . Добавление в инкубационную среду в этих условиях вещества с протонофорной активностью

приводит к переносу H^+ через внутреннюю мембрану митохондрий, и, как следствие набуханию митохондрий.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что ороксилена А, дозозависимо увеличивающий проницаемость мембран митохондрий для ионов H^+ , обладает протонофорной активностью.

Влияние ороксилена А на пассивную проницаемость мембран митохондрий для одновалентных катионов (Na^+ и K^+) изучали в изоосмотических растворах их азотнокислых солей. Известно, что внутренняя мембрана деэнергизованных Мх печени здоровых крыс более проницаема для катиона Na^+ , т.е. $Na^+ \rightarrow K^+$. Аналогичные данные получены нами (Рис 2, контроль), при этом изученные катионы располагались в ряд: $Ca > H > Na > K$, а численное соотношение (ΔE 540/мин на мг белка) имело вид (величина ΔE 540 для Ca^{2+} принята за 1): 1,00 : 0,46 : 0,37 : 0,21.

Так, при внесении в среду инкубации с $NaNO_3$ 10 мкМ флавона скорость набухания митохондрий возрастает в 1,9 раза, а в присутствии 20, 30, 40 и 50 мкМ – в 2,3, 2,6, 3,2 и 3,4 раза, соответственно, в сравнении с контролем (рис.2). Аналогичные эксперименты с KNO_3 содержащей СИ показали, что эффект флавона на K^+ -проницаемость мембран намного менее, выражен чем его действие на проницаемость для ионов H^+ . Таким образом, ороксилена А, наряду с протонофорной активностью также увеличивает и пассивную проницаемость мембран митохондрий для ионов K^+ (рис.2). Также дозозависимым образом увеличивал скорость набухания митохондрий. В изоосмотической среде с $Ca(NO_3)_2$, ороксилена А что свидетельствует о увеличении проницаемости мембран органелл для ионов Ca^{2+} в присутствии исследуемого флавона (рис.2).

Суммируя приведенные выше данные, отметим, что 50 мкМ индуцированное ороксилена А изменение проницаемости внутренней мембраны митохондрий для изученных катионов можно представить следующим отношением (проницаемость для Ca^{2+} принята за 1): $Ca^{2+} : H^+ : Na^+ : K^+ = 1,00 : 0,92 : 0,76 : 0,30$. Полученные данные свидетельствуют об увеличении в присутствии ороксилена А проницаемости мембран преимущественно для ионов Ca^{2+} и в меньшей степени – для H^+ .

Таким образом, ороксилена А взаимодействует с мембраной митохондрий и увеличивает её пассивную проницаемость для катионов, преимущественно для Ca^{2+} и H^+ . Возможно, одна или несколько молекул флавона связывают определенный катион и переносят его по концентрационному градиенту в матрикс митохондрий, либо, встраиваясь в мембрану митохондрий, молекулы флавона образуют неспецифический ион-проводящий канал, о чем свидетельствует сохранения ряда проводимости, полученного в контроле, в присутствии всех исследованных концентраций ороксилена А.

Ороксилена А дозозависимо увеличивает пассивную проницаемость мембран митохондрий для катионов Ca^{2+} и H^+ и в меньшей степени – Na^+ и

K⁺. Выявленная способность оксалина А модулировать проницаемость мембран митохондрий может

играть определенную роль в механизме действия изучаемого флавонола на организм.

Список литературы:

1. Асраров М.И., Комилов Э.Дж., Эргашев Н.А., Позиллов М.К., Эшбакова К.А., Тошматов З.А., Ташбекова М.Х. К механизму действия флавонола лютеолина на функции митохондрий печени крыс // *Вопр. биол. мед. и фарм. химии.* – 2015. - №12. – С. 38-43.
2. Доркина Е.Г. Изучение гепатопротекторного действия природных флавоноидных соединений // *Эксп. и клин. фарм.* – 2004. – Т.67(6). – С. 41–44.
3. Комилов Э.Ж., Позиллов М.К., Эргашев Н.А., Эшбакова К.А., Ташбекова М.Х., Асраров М.И. Действие флавоноида лютеолина на функциональные параметры митохондрий печени и поджелудочной железы крыс при экспериментальном диабете // *Инф. иммун. и фарм.* – 2015. - №4. – С. 228-233.
4. Никитина Н.А., Собенин И.А., Мясоедова В.А. и др. Антиатерогенный эффект флавоноидов винограда в модели *ex vivo* // *Бюлл. эксп. биол. и мед.* – 2006. – Т. 141. - № 6. – С. 660-663.
5. Adam-Vizi, V., and Starkov, A.A. Calcium and mitochondrial reactive oxygen species generation: how to read the facts // *J. Alzheimers Dis.* – 2010. – Vol. 20(suppl. 2). – P. S413-S426.
6. Bolisetty, S., and Jaimes, E.A. Mitochondria and reactive oxygen species: physiology and pathophysiology // *Int. J. Mol. Sci.* – 2013. – Vol. 14. – P. 6306-6344.
7. Brierley G.P. Passive permeability and energy-linked ion movements in isolated heart mitochondria // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* – 1974. – Vol. 227. – P. 398-411.
8. Brierley, G.P., Jurkowitz, M., Scott, K.M., and Merola, A.J. Ion transport by heart mitochondria: XX. factors affecting passive osmotic swelling of isolated mitochondria // *J. Biol. Chem.* – 1970. – Vol. 245. – P. 5404-5411.
9. Jiao, Y.-H., Zhang, Q., Pan, L.-L., Chen, X.-Y., Lei, K.-L., Zhao, J., Jiang, F.-L., and Liu, Y. Rat liver mitochondrial dysfunction induced by an organic arsenical compound 4-(2-nitrobenzaliminy) phenyl arsenoxide // *J. Memb. Biol.* – 2015. – Vol. 248. – P. 1071-1078.
10. Kinoshita T., Lepp Z., Kawai Y. et al. An integrated database of flavonoids // *Biofactors.* – 2006. – V. 26(3). – P. 179-188.
11. Lai, L., Jin, J.-C., Xu, Z.-Q., Ge, Y.-S., Jiang, F.-L., and Liu, Y. Spectroscopic and microscopic studies on the mechanism of mitochondrial toxicity induced by CdTe QDs modified with different ligands // *J. Memb. Biol.* – 2015. – Vol. 248. – P. 727-740.
12. Peterson G.L. A simplification of the protein assay method of Lowry et al. which is more generally applicable // *Analyt. biochem.* – 1977. – Vol. 83(2). – P. 346-356.
13. Schneider WC, Hageboom GH, Pallade GE. Cytochemical studies of mammalian tissues; isolation of intact mitochondria from rat liver; some biochemical properties of mitochondria and submicroscopic particulate material // *J. Biol. Chem.* – 1948. – V. 172(2). – P. 619-635.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****СТРОЕНИЕ НОВОГО ГОМОПРОАПОРФИНОВОГО АЛКАЛОИДА РЕГЕКОЛХИНА****Аликулов Рустам Валиевич**

канд. хим. наук, доцент, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: rv_alikulov@rambler.ru

Алимназаров Бекмурод Хуррамович

ст. преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: alimnazarov2016@mail.ru

Нуралиев Гайрат Тураевич

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Гелдиев Юсуф Аллаярович

преподаватель, Термезский государственный университет, 190111,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: geldi.88@mail.ru

STRUCTURE OF NOVEL THE HOMOPROAPORPHINE ALKALOID REGEKOLKHINE**Rustam Alikulov**

candidate of chemical sciences, associate professor, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Bekmurod Alimnazrov

senior lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Gayrat Nuraliyev

Teacher, Termez State University,
Uzbekistan, Termez,

Yusuf Geldiev

Teacher, Termez State University,
Uzbekistan, Termez,

АННОТАЦИЯ

В данной работе изучены ИК-, УФ-, ПМР- и масс-спектры, химические превращения регеколхина и его производных гомопрорпорфиновых алкалоидов безвременников. По приведенным спектральным данным это соединение отнесено группе гомопрорпорфиновых основание со спироциклогексаноловым кольцом. Отсутствие сигналом от протонов метоксильных групп в ПМР-спектре дала возможность предположить, что кислородсодержащий функциональные группы основания, как и известном алкалоиде кессельридине, находятся в виде гидроксильных группы.

ABSTRACT

In this work, we studied the IR, UV, PMR and mass spectra, chemical transformations of regeholchin and its derivatives of homoproaporphine alkaloids of time-lapse. According to the given spectral data, this compound is assigned to the homoproaporphine base group with a spirocyclohexanol ring. The absence of a signal from the protons of the methoxyl groups in the PMR spectrum suggested that the oxygen-containing functional group of the base, like the known alkaloid kesselridine, is in the form of a hydroxyl group.

Ключевые слова: регеколхин, гомопроапорфиновые алкалоиды безвременников, О-метиллутеин, регелинин, кессельридин, лутеин.

Keywords: regekolchin, homoproaporphin alkaloids of precarious, O-methyl-lutein, regelinin, kesselridine, lutein.

Введение. Алкалоиды – растительные основания, имея совершенно разнообразные строения и физиологическую активность, составляют один огромный класс органических соединений. Глубокое исследование их строения и физиологической активности внесло огромный вклад в развитие теоретической органической химии и медицинской практики. В то же время интерес к их исследованию не ослабевает, принося науке и практике все новые результаты.

Первые гомопроапорфиновые алкалоиды, как и гомоапорфиновые, были открыты только в 1967 г. В настоящее время количество природных соединений, отнесенных к этой группе, составляет более 30. Основное количество их выделено академиком А.С. Садыковым и сотрудниками из среднеазиатских видов безвременника – б. кессельринга (*Colchicum kesselringii* Rgl.) и б. желтого (*Colchicum luteum* Baker) [1, с. 29]. Для 30 гомопроапорфиновых алкалоидов (кроме G-2, OGG-2 и регелидина) установлено строение [2, с. 45].

Цель нашей работы является углубленное изучение сумму алкалоидов произрастающих Центральный Азии (Кашкадарья) безвременники Кессельрингина (*Colchicum kesselringii*).

Объекты и методы исследования. УФ-спектры снимали в растворе метанола или воды на спектрометре «Векман» (модель 25). ИК-спектры – на двухлучевом спектрометре UR-10 вазелиновом масле, таблетках бромистого калия или на тонком слое вещества. ЯМР ^1H - и ^{13}C – спектры сняты на приборе VXR-400 в растворе CDCl_3 и D_2O , масс-спектры – на спектрометре MAT-311 «Varian».

О,О-Диацетилрегеколхин (2). 0,03 г основания растворяли в 2 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и к раствору прибавляли одну каплю концентрированной серной кислоты. Через 2 часа, после окончания реакции, избыток уксусного ангидрида удаляли прибавлением в реакционную смесь небольшого количества метанола и упариванием. Затем продукт реакции растворяли в воде, водный раствор подщелачивали аммиаком и экстрагировали хлороформом.

Выделили О,О-диацетилное производное регеколхина.

ИК-спектр: 1750, 1740 cm^{-1} (20COCH_3).

ПМР-спектр: 2,02; 2,00 м.д. (20COCH_3).

О,О,N-Триацетилрегеколхин (3). К раствору 0,03 г основания в 2 мл уксусного ангидрида добавляли 1 г свежеплавленного уксуснокислого натрия и

смесь нагревали 24 ч при 45-50 $^{\circ}\text{C}$. Избыток уксусного ангидрида удаляли прибавлением метанола и упариванием смеси. Оставшееся вещество растворяли в воде и экстрагировали хлороформом.

Выделили О,О,N-триацетилное производное регеколхина.

ИК-спектр: 1645 (N-COCH_3), 1750 (20COCH_3) cm^{-1} .

О-Метиллутеин (5). а) 0,10 г лутеина (4) растворяли в 3 мл метанола и в раствор при взбалтывании прибавляли избыточное количество насыщенного раствора диазометана в петролейном эфире. После окончания реакции растворитель отгоняли, и оставшееся вещество растворяли в хлороформе и воде. Разделили хлороформный и водный слои. Хлороформную часть еще дважды промывали водой, сушили над сульфатом натрия и растворитель отгоняли.

Выделили О-метиллутеин, идентичный с регелинином и О-метилрегеколхином; последний был получен также реакцией метанолиза регеколхина.

б) 0,02 г регеколхина в 5 мл 7% - ного раствора хлористого водорода в метаноле нагревали 2 часа. Растворитель отгоняли и оставшееся вещество растворяли в воде. Водный раствор подщелачивали аммиаком и экстрагировали с О-метиллутеином.

ПМР-спектр: $\text{H}_\text{H}, \text{c}$, 5,42 ($\text{H}-3$), $3\text{H}, \text{c}$, 3,74 (ар.ОСН_3), $3\text{H}, \text{c}$, 3,32 (ал.ОСН_3), $3\text{H}, \text{c}$, 2,36 (N-CH_3) м.д.

Гидролиз О-метиллутеина (5) в регеколхин (1). 0,05 г О-метиллутеина, полученного метилированием лутеина, растворяли в 5 мл 5%-ной серной кислоты и раствор нагревали при 100 $^{\circ}\text{C}$. После окончания реакции раствор подщелачивали аммиаком и экстрагировали хлороформом.

Выделили продукт гидролиза регелинина, который хроматографическими методами идентифицировали с регеколхином.

Результаты и их обсуждение. Регеколхин (I) имеет состав $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$, т.пл. 230-231 $^{\circ}$ и $[\gamma]_{\text{D}}^{25} +36^{\circ}$. в УФ-спектре его проявляются максимумы поглощения при 214 и 268 нм, в ИК-спектре – полосы поглощения бензольного кольца (1595 cm^{-1}), метиленовых и гидроксильных групп ($1475, 3500 \text{ cm}^{-1}$).

В ПМР – спектре основания проявляются сигналы ароматического протона H-3 (H, c , 3,75 м.д.) метоксильной группы бензольного кольца ($3\text{H}, \text{c}$, 3,75 м.д.) и N-метильной группы ($3\text{H}, \text{c}$, 2,36 м.д.). Масс-спектр его содержит пики ионов с m/z 331 (M^+ , 46%), 330 ($\text{M}-1$) + (100%), 270, 244.

Данные ПМР- и масс-спектров позволили отнести регеколхин к группе гомопрорпорфиновых алкалоидов безвременников, что подтверждено химическими превращениями [3, С. 26].

Реакцией ацетилирования основания уксусным ангидридом в присутствии концентрированной серной кислоты получено О,О-диацетильное производное (2, схема), что подтверждается присутствием в его ИК-спектре полос поглощений при 1750 и

1740 см^{-1} , а в ПМР-спектре – появлением сигналов трехпротонных синглетов с хим. сдвигами 2,02 и 2,00 м.д. При действии уксусного ангидрида и безводного уксуснокислого натрия регеколхин образует О,О, N-триацетильное производное (3); в ИК-спектре его проявляются полосы поглощения двух О-ацетильных (1750 см^{-1}) и одной N-триацетильной группы (1650 см^{-1}) [4, с. 2297].

Схема.

Строение и некоторые химические превращения регеколхина

По значениям сигналов ароматических протонов и протонов метильных групп, а также триплетный характер сигнала геминального протона Н-11, смещенного в слабое поле (4,90 м.д.) в ПМР-спектре диацетилрегеколхина, свидетельствуют о близости его строения к алкалоидам ряда лутеина. Это нами было подтверждено частичным синтезом регеколхина из лутеина (4): последний действием диазометана превратили в О-метильное производное (5), которое при гидролизе в 5% - ной серной кислоте образовало вещество, хроматографически идентичное с регеколхином [5, с. 29].

С другой стороны реакция метанолиза регеколхина также приводит к соединению, идентичному с О-метиллутеином [6, с. 307].

Закключение. Таким образом, регеколхин имеет строение 11,12-дигидрокси-2-метокси-1,12-оксагексагидрогомпропорфина с экваториально ориентированной гидроксильной группой в кольце D (I). По положительному знаку удельного вращения и корреляции с лутеином для него при С-6а атоме соответствует R-конфигурация.

Список литературы:

1. Садыков А.С., Юсупов М.К., Чоммадов Б., Турдикулов Х. О сырьевых источниках для получения колхициновых алкалоидов // Химико-фарм. Ж. 1971, с. 29-33.
2. Юсупов М.К., Аликулов Р.В. О реакции раскрытия тетрагидроизохинолинового ядра гомопрорпорфиновых оснований. Строение крокиамина // Сб. научн. тр. Ташкент: «Университет», 1992, с. 45-48.
3. Аликулов Р.В. Алкалоиды *Colchicum kesselringii* Rgl. и *Merendera robusta* Bge. строения новых гомопрорпорфиновых и гомоапорфиновых алкалоидов. Дисс. на соиск.уч.степ. канд.химич.наук., Ташкент, 1993. С. 26-31. Институт Биоорганической химии имени А.С.Садыкова.
4. Kametani T., Yagi N., Fukumoto K., Satoh F. The acid catalyzed rearrangement of homoprotoporphine under two different conditions // Chem. Pharm. Bull. Vol. 16, 11. 1996, p. 2297-2298
5. Kametani T., Fukumoto K., Satoh F. et. al. Studies on the synthesis of heterocyclic compounds. DCXLIV. Catalytic reduction of homoprotoporphine related compounds. // J. Heter. Chem. Vol. 13, 1. 1996, p. 29-31.

6. Hara H., Hoshino O., Umezawa B., Haka Y. Stereospecific cyclisation of p-quinol acetates to homoproaporphines // *Heterocycles*. Vol.7, 1. 1997, p.307-314.
7. Barolo S.M., Teng X., Cuny G.D., Rossi R.A. Syntheses of aporphine and homoaporphine alkaloids by intramolecular ortho-arylation of phenols with aryl halides via $S_{RN}1$ reactions in liquid ammonia// *Journal of Organic Chemistry*. Vol.71.2006, p.8493-8499.
8. Magnus, P. Marks, K.D., Meis, A. New strategy for the synthesis of proaporphine and homoproaporphine-type alkaloids from a common intermediate// *Tetrahedron*. Vol.71. 2015, p.3872-3877.
9. L.S.Jung, R.L. Eckstein, A.Otte, T.W.Donath Above- and below-ground nutrient and alkaloid dynamics in *Colchicum autumnale*: optimal mowing dates for population control or low hay toxicity//*An International Journal of Weed Biology, Ecology and Vegetation Management*. Vol.28 2011, p.348-357.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

АДСОРБЦИЯ МЕТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТАХ

Хандамов Даврон Абдикадирович

канд. хим. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкента
E-mail: dxandamov@mail.ru

Муминов Субхутдин Зиявиддинович

д-р хим. наук, профессор института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкента
E-mail: subx39rambler@mail.ru

Мирзакулов Холтура Чориевич

д-р тех. наук, профессор Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкента
E-mail: khmirzakulov@mail.ru

Салихова Озода Абдуллаевна

канд. тех. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкента
E-mail: Ozoda.salixova@mail.com

METHANOL ADSORPTION ON MODIFIED ADSORBENTS

Davron Handamov

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Subhutdin Muminov

Doctor of Chemistry, Professor of Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Holtura Mirzakulov

Doctor of Technical Science, Professor of Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Ozoda Salikhova

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье изучено адсорбция паров метилового спирта в модифицированных адсорбентах. Повышение температуры дегидратации всех модифицированных образцов при повышении температуры дегидратации до 423K вызывает увеличение V_s на 20-30%. Адсорбенты по V_s можно расположить в ряд:

ТМАБ > Руб > ПГАБ > ЭАБ > МАБ.

По удельной поверхности:

ПГАБ > ТМАБ > ЭАБ > МАБ > Руб.

Высокие значения S ПГАБ и ТМАБ указывают на микропористость адсорбентов.

ABSTRACT

In the article adsorption of methyl alcohol vapor in modified adsorbents has been studied. Increase of dehydration temperature of all modified samples with increase in dehydration temperature to 423 K causes increase in V_s by 20–30%. Adsorbents for V_s can be arranged in a row:

TMAB > RuB > PGAB > EAB > MAB.

By a specific surface:

PGAB > TMAB > EAB > MAB > RuB.

High values of S PGAB and TMAB indicate the microporosity of adsorbents.

Ключевые слова: Бентонит, адсорбция, изотерма, метанол, модификация, адсорбент.

Keywords: bentonite; adsorption; isotherm; methanol; modification; adsorbent.

В настоящее время бентонитовая глина и адсорбенты нашли широкое применение в качестве адсорбента в разных отраслях народного и сельского хозяйства [2, 25 с.]. Органобентониты легко набухают в органической среде, образуя тиксотропические гели, которые легко присоединяются к органическим и полимерным материалам [5, с. 23].

Объектом исследования является Навбахорский щелочной бентонит (ПБВ марки) (Узбекистан), состоящий в основном из натриевого монтмориллонитового минерала, характеризующийся емкостью катионного обмена $E=0,73$ мг-экв/г и химическим составом (в мас %): SiO_2 -57,91, TiO - 0,35, Al_2O_3 -13,69, Fe_2O_3 -5,10, CaO -0,48, MgO -1,84, SO_3 -0,75, K_2O -1,75, P_2O_5 -0,43, CaO -0,48, Na_2O -1,53, потери при прокаливании 16,17 [6, С.52].

Из щелочного бентонита Навбахарского месторождения получают растворы, перемешав такие вещества как: метиламмониевые-, этиламмониевые-, тетраметиламмониевые- и пиридиниевые монтмориллониты с добавлением в 3,5% водную суспензию натриевого бентонита, 2 н соли метиламмониевого гидрохлорида, этиламмониевого гидрохлорида, тетраметиламмониевого хлорида и пиридинового гидрохлорида. Так же эти растворы получают, перемешав семизарядные полигидроксисиликатные катионы (ПГАК) - $[\text{Al}_{13}\text{O}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 0.03 н ионов натрия имеющиеся в составе полигидроксисиликатного бентонита. Образцы полученные на основе щелочного Навбахарского месторождения (НаБ) были названы: метиламмоний бентонит - МАБ, этиламмоний бентонит - ЭАБ, тетраметиламмоний бентонит - ТМАБ, пиридиний бентонит - РуБ полигидроксисиликатный бентонит - ПГАБ [9, С.33].

Метанол полученный в качестве адсорбата до его применения в процессе адсорбции, изначально очищается в вакуумных условиях и высушивается. Его паровое давление должно равняться данным таблицы приведённых для метанола [10, С.1]. По характеристики Киселёва [1, С.12] адсорбаты делятся на четыре вида. Метанол относится ко второму виду, имеет гидроксильную группу и неподелённую электронную пару, дипольный момент равен 1.70 Д [10, с.1].

В образцах модифицированного адсорбента Навбахарского месторождения изотермы адсорбции паров метанола измеряется на чувствительном, спиральном приборе Манк-Бенна [3, 268 с].

В зависимости от размеров модифицированных катионов при 293К и 423К температуре были термически обработаны адсорбенты до применения их в сорбции. Так, из На-бентонита вода из внешней координационной сферы удаляется при низких температурах (даже при комнатной), а вода непосредственно координированная с катионами удаляется до 150-200 °С.

По мнению Ю.И. Тарасевича, Ф.Д. Овчаренко [4 с. 195], молекулы межслоевой воды координируются обменными катионами и одновременно связаны водородной связью с поверхностными кислородами алюмосиликатных катионов.

Поэтому изучение адсорбционных свойств модифицированных монтмориллонитов проводили после вакуумирования при комнатной температуре и после вакуумирования с нагревом при 423К, ибо при этих условиях минерал в основном теряет физически адсорбционную влагу, т. е. дегидратируется и при этом сорбционные свойства улучшаются.

Изотермы адсорбции паров метилового спирта на На- бентоните, органо- и ПГАБ представлены на рисунке. Изотерма адсорбции паров CH_3OH на НаБ (кривая) отличается малой начальной крутизной и имеет S-образную форму, характеризуется широкой петлей гистерезиса необратимой во всем интервале равновесных давлений.

Наличие петли гистерезиса обусловлена капиллярной конденсацией во вторичных порах и необратимой адсорбцией адсорбата вследствие взаимодействия с обменными катионами с образованием прочных комплексов. Петли гистерезиса на изотермах обнаруживаются в основном при $P/P_s > 0,2$. Петля гистерезиса на изотерме адсорбции паров метилового спирта на ПГАБ, дегидратированном при 423К характеризуется наибольшей шириной, для остальных кривых 2-9 свойственно узкие петли обнаруживаемые при $P/P_s > 0.3-1.0$.

Рисунок 1. Изотермы адсорбции паров метанола на натриевом (1), этиламмониевом (2,3), метиламмониевом (4,5), пиридиниевом (6,7), тетраметиламмониевом (8,9) и полигидроксиалюминиевом (10,11) адсорбентах, дегидратированных при 293 (1,2,4,6,8,10) и 423К (3,5,7,9,11)

Бентонитовая глина с различными органическими катионами, дегидратированные при одинаковой температуре при 293 и 423К имеют различные сорбционные активности. Удельная поверхность На-бентонита по метиловому спирту составляет $157 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$. При расчете S за площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу метилового спирта, как

показано в таблице брали $0,22 \text{ нм}^2$. В таблице приведены сорбционные характеристики органоглин и ПГАБ. Видно что дегидратация в пределах 293-423К вызывает увеличение S для МАБ в пределах 249-256, для ЭАБ 183-257, ТМАБ- 247-321, РуБ- 224-249, и наконец, для ПГАБ $327-367 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$.

Таблица 1.

Структурно - сорбционные характеристики натриевого и модифицированных адсорбентов по метанолу

Адсор- бенты	Темпера- тура вакууми- рования, К	Емкость монослоя, a_m , моль/кг	Удельная поверх- ность, $S \cdot 10^{-3}$, $\text{м}^2/\text{кг}$	Предельная Адсорбция, a_s , моль/кг	Предельный сорбционный объем, $V_s \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$
NaM	293	1.19	157	4.70	0.188
	423	1.84	244	6.12	0.245
МАБ	293	1.87	249	4.70	0.188
	423	1.93	256	5.00	0.200
ЭАБ	293	1.38	183	3.80	0.152
	423	1.94	257	5.60	0.224
ТМАБ	293	1.86	247	5.00	0.200
	423	2.42	321	6.10	0.258

РyБ	293	1.68	224	5.10	0.204
	423	1.88	249	5.70	0.252
ПГАБ	293	2.47	327	4.15	0.166
	423	2.77	367	5.70	0.228

Как следует из этих данных высокие значения S свойственны для ПГАБ и ТМАБ, несколько меньшие значения для МАБ и РyБ, низкое значение имеем ЭАБ, дегидратированной при 293К. По данным [6, С.10; 7, С. 119] межслойное расстояние МАБ составляет 0,26 нм, ЭАБ-0,28 нм, ТМАБ-0,41 нм, для РyБ-0,54 нм, ПГАБ-0,895 нм. При повышении температуры вакуумирования в пределах 293-423К адсорбционная способность органобентонитов и ПГАБ по метанолу возрастает на 20-30%. Предельный сорбционный объем На-бентонита, дегидратированного при 293К $0,188 \cdot 10^3$ м³/кг. Дегидратированные при этой температуре образцы МАБ, ТМАБ, РyБ имеют близкие значения V_s . Некоторое уменьшение объема наблюдается для ЭАБ и ПГАБ. При повышении температуры вакуумирования до 423К заметно возрастает V_s -ТМАБ, РyБ, а для ПГАБ повышается незначительно, еще меньшее увеличение наблюдается для МАБ и ЭАБ.

Из таблицы следует, что для всех модифицированных образцов повышение температуры дегидратации до 423К вызывает увеличение V_s на 20-30%. Сорбенты по V_s можно расположить в ряд:

ТМАБ > РyБ > ПГАБ > ЭАБ > МАБ.

По удельной поверхности:

ПГАБ > ТМАБ > ЭАБ > МАБ > РyБ.

Довольно высокие значения V_s для органглин и ПГАБ свидетельствует о внедрении молекул CH_3OH в межслойное пространство. Высокие значения S ПГАБ и ТМАБ указывает на микропористость сорбентов. Как следует из данных адсорбции CH_3OH , вакуумирование модифицированных сорбентов даже при обычной комнатной температуре раскрывает 80-92% свободного объема микропор. Следовательно, возможно применение таких сорбентов в качестве молекулярных сит даже после обычного вакуумирования.

Список литературы:

1. Адамов Л.В., Сафронов А.П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем: Учеб. пособ. для ВУЗов.- Екатеринбург: Мир, 2008.- С. 64.
2. Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активированных и модифицирование. Т.: Фан, 1970.-252 с.
3. Киселева А.В., Древинга В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии. -Москва.:МГУ, 1983. - 447 с.
4. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов.-Киев: Наукова думка, 1988.-246 с.
5. Туторский И.А. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами // Каучук и резина. -2004. -№ 5.- С. 23-29.
6. Муминов С.З., Хандамов Д.А. Адсорбция паров метанола на натриевом и метиламмониевом монтмориллонитах в изостерических условиях // Узбекский химический журнал.- 2010.- №1- С.8-11.
7. Муминов С.З., Хандамов Д.А. Теплота адсорбции паров метилового спирта на микропористом глинистом адсорбенте // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Материалы XIV Всероссийского симп. с участ. иностр. учен. Тез. докл.- Москва – Клязьма, 2010.-С.119.
8. Хандамов Д.А. Термодинамика адсорбции метилового спирта и н-гексана на монтмориллонитах с модифицирующими органическими катионами: Дис...канд. хим. наук.-Т., 2012.-С 142.
9. Хандамов Д.А., Икрамов А., Абдураимов Б.М., Туробжоннова С.Ш., Хакимова Г. Адсорбция ацетонитриловых паров натриевых и модифицированных глинистых адсорбентов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2018. № 11(53). С.33-35.
10. Справочник химика /21 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ – Электронный ресурс. Режим доступа –<http://chem21.info/article/519497>. (дата обращения: 22.01.2019)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СЛОЖНОГО АЗОТ-КАЛИЙ-КАЛЬЦИЙ-МАГНИЕВОГО УДОБРЕНИЯ

Дадаходжаев Абдулла Турсунович

*д-р техн. наук, профессор, начальник отдела разработки и внедрения инновационных технологий, научных исследований и локализации производства АО «Узкимесаноат»,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: innovatsiya1@uks.uz*

Ахмедов Мансур Эшмаматович

*канд. хим. наук, главный специалист отдела разработки и внедрения инновационных технологий, научных исследований и локализации производства АО «Узкимесаноат»,
соискатель Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: innovatsiya2@uks.uz*

Гуро Виталий Павлович

*д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией
Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: ypguro@rambler.ru*

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF COMPLEX NITROGEN-POTASSIUM-CALCIUM-MAGNESIUM FERTILIZERS

Abdulla Dadakhodzhaev

Doctor of technical sciences, professor. Head of department of development and implementation of innovative technologies, scientific research and localization of production of Uzkiymosanoat JSC, Tashkent, Uzbekistan,

Mansur Akhmedov

candidate of chemical sciences, main specialist of department of development and implementation of innovative technologies, scientific research and localization of production of Uzkiymosanoat JSC, candidate of the Institute of General and inorganic chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan,

Vitaliy Guro

Doctor of chemical Sciences, Professor. Head of laboratory Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan,

АННОТАЦИЯ

Разработана технология получения азот-калий-кальций-магниевого комплексного сложного удобрения. Технологический процесс состоит из следующих стадий: получение двойной соли $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ методом одноступенчатой конверсии сульфата аммония хлоридом калия без подогрева; смешение двойной соли с доломитом при соотношениях – 100:40; 60:40; обработка смеси, двойной соли и доломита азотной кислотой с концентрацией (30%, 57%), pH=6,0; сушка продукта. В результате реализации разработанной технологии можно производить комплексные удобрения следующего состава: $N:K_2O:CaO:MgO = (4 \div 7):(25 \div 36):(6 \div 8):(4 \div 5)$

ABSTRACT

The technology of obtaining nitrogen-potassium-calcium-magnesium complex fertilizer. The technological process consists of the following stages: obtaining a double salt $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ by the method of single-stage conversion of ammonium sulfate with potassium chloride without heating; mixing the double salt with the dolomite in the ratio of 100:40; 60:40; treatment of the mixture of double salt and dolomite in nitric acid with a concentration of (30%, 57%),

pH=6,0; drying of the product. As a result of implementation of the developed technology it is possible to produce complex fertilizers of the composition: $N:K_2O:CaO:MgO=(4\div7):(25\div36):(6\div8):(4\div5)$

Ключевые слова: Хлорид калия, сульфат аммония, доломит и азотная кислота.

Keywords: Potassium chloride, ammonium sulfate, dolomite and nitric acid.

Одним из условий обеспечения плодородия почвы является внесение в нее минеральных удобрений с основными питательными элементами: азотом, фосфором, калием, а также микроэлементами. Все большее значение приобретают комплексные удобрения, содержащие их одновременно. Различают сложные, сложно-смешанные и смешанные удобрения, а также жидкие суспендированные комплексные удобрения (ЖКУ и СЖКУ). Сложные удобрения получают в едином технологическом цикле, в результате проведения процессов химического взаимодействия между исходными компонентами. Известны их торговые марки: «Yara» (Россия, содержит макро, мезо и микроэлементы в хелатной форме); «Кристаллон» (Нидерланды, кроме N, P_2O_5 и K_2O до 5-6%, содержит MgO); «Климаплант» (Франция, также содержит MgO); CEO AGRO: WEROLUT, WEROLES, WEROLAX (Турция, NPK тип с CaO) и др. Отличительной чертой их, в сравнении с тукомесями, является равномерное распределение питательных веществ.

Целью работы стала разработка технологии производства сложного удобрения на основе азота, калия, кальция и магния.

Химическая промышленность Узбекистана производит ряд простых удобрений: аммиачную селитру (1910000 т/год), карбамид (630000 т/год), сульфат аммония (185000 т/год), из калийных удобрений - хлорид калия (400000 т/год). В их составе не содержатся кальций и магний, необходимые растениям в период вегетации. Из них производимые АО «Аммофос-Максам» и АО «Кукон суперфосфат заводи» суперфосфат, супрефос плохо растворимы из-за присутствия соответствующих форм кальция. Например, в удобрении PS-Агро, Ts 00203074-33-2014, он распределен так, %: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 15÷21, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 21÷26, $Ca_5F(PO_4)_3$ 2.5÷3, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 3÷5. Между тем, дефицит водорастворимого кальция в почве создает признаки «общего голодания» растений [1,2].

Важным компонентом сложных удобрений является магний, участвующий в фотосинтезе и транспорте питательных веществ в корневую систему. В Узбекистане производятся магниевые удобрения, но не в достаточном количестве: гексагидрат сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ производит АО «Максам-Чирчик» ($N:P_2O_5:K_2O:MgO=10:5:20:6$, марки А), калимагнезию (26÷28% К, 16/Mg) ОАО «Буйский химический завод» (г. Буй, Костромская обл.).

Исходя из указанных недостатков, задачей исследования стал перевод кальция в растворимую форму, освоение производства магний содержащих компонентов и разработка технологии комплексного удобрения из местного сырья: хлорида калия, сульфата аммония, доломита и азотной кислоты.

Методы и материалы. Магний содержащим сырьем в республике является доломит месторождений

Дехканабада, Навоийской, Ташкентской, Ферганской областей. В доломите Mg и Ca находятся в виде карбонатов, с содержанием до 30% $CaCO_3$ и 20-21% $MgCO_3$. Производство хлорида магния и тяжелых форм магнелии освоены [3, 4], а раствор нитрата магния, жидкого азот-кальций-магниевое удобрения (противогололедного реагента) освоено в АО «Максам-Чирчик» [5]. Содержание MgO и CaO определяли по ГОСТ 23673.1-79. Установлено, что Mg-сырье - доломит Дехканабада, Кашкадарьинской области (MgO 20-21масс.%), удовлетворяет требованию ГОСТ 23672-99 к нему: их должно быть не менее, % масс: MgO-19; CaO-34, а FeO – не более 0,05.

Результаты и обсуждение. Разработан процесс производства комплексного азот-калий-кальций-магниевое удобрения, состоящий из следующих этапов: получение двойной соли-сульфат калия с сульфатом аммония ($KCl + (NH_4)_2SO_4 = K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl$); смешение двойной соли с доломитом; обработка смеси двойной соли ($K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$) и доломита азотной кислотой ($K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 + MgCO_3 + HNO_3 \rightarrow K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + Ca(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$); сушка продукта.

Составлена технологическая карта процесса получения (N-K-Ca-Mg) удобрения в лабораторных условиях. Его стадии: приготовление насыщенного раствора сульфата аммония; приготовление суспензии хлорида калия; добавление суспензии хлорида калия в раствор сульфата аммония, при работающей мешалке; температура реакционной смеси 25 °С, время процесса 60 мин; фильтрация – отделение влажной двойной соли $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$; взвешивание и смешение влажной двойной соли с доломитом; в полученную смесь малыми порциями добавка равного количества, к доломиту азотной кислоты, концентрацией 30 или 56 % вес (другой вариант: смешивание доломита с азотной кислотой, затем образовавшуюся смесь перемешать с влажной двойной солью и сушка).

В лабораторных условиях проведена работа по получению азотно-калийного удобрения с добавлением Ca и Mg. Использовали стеклянную ёмкости с механической мешалкой. Процесс осуществлялся в две стадии: 1 - получение двойной соли $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ методом одноступенчатой конверсии хлорида калия сульфатом аммония при температуре 25 °С; полученный раствор добавляли в суспензию хлорида калия; для приготовления суспензии использовали хлорид калия с массовой долей калия 52,09 % или $K_2O=62,5\%$; конверсию вели при температуре 25 °С при перемешивании в течение 1 ч; полученную смесь разделяли фильтрованием на вакуум-фильтре на двойную соль и маточный раствор; влажную соль и фильтрат анализировали на содержание K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ ; 2 - насыщение двойной соли

$K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ питательными элементами Ca и Mg; в качестве Ca-, Mg- сырья использовали доломит состава, %: MgO 15,4; CaO 25,4; SiO_2 0,02; Fe_2O_3 0,09.

Стадию 2 проводили двух вариантах. **Вариант 1.** 100 г двойной соли $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ перемешивали с 40 г доломита и обрабатывали 18 см³ 30%-ной HNO_3 (или 9 см³ 57%-й HNO_3) при перемешивании до полусухой массы с pH 6,0. Продолжительность процесса – 20 мин. **Вариант 2.** 40 г доломита обрабатывали 18 см³ 30%-й HNO_3 (или 9 см³ 57%-й HNO_3). По окончании нейтрализации вносили 100 г влажной двойной соли и перемешивали до образования массы с pH 6,0. Продолжительность процесса – 20 мин.

По двум вышеуказанным вариантам проведены опыты с 30%-й HNO_3 (4 пробы) и с 57%-й HNO_3 (4 пробы), с использованием неочищенного хлорида калия, а также опыты с 57%-й HNO_3 (4 пробы) и 30%-й

HNO_3 (2 пробы) с использованием перекристаллизованного хлорида калия. В результате, получено 14 образцов: по варианту I - № 1₁; 2₁; 3₁; 4₁; 5₁; 6₁; 7₁; по варианту II - № 1₂; 2₂; 3₂; 4₂; 5₂; 6₂; 7₂. Образцы анализировали на содержание: K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- ; MgO; CaO; а также нерастворимых в воде веществ (таблица 1).

Обсуждение результатов. В результате, получены образцы азот-калий-кальций-магниевого удобрения в форме рассыпчатой массы розово-коричневого цвета (табл. 1-2). При использовании 30%-ной HNO_3 и неочищенного KCl получены образцы 1-2, состава (табл. 3). При использовании 57%-ной HNO_3 и неочищенного KCl получены образцы 3-4, состава (табл. 4). В опытах 5, 6, 7 использовали перекристаллизованный хлорид калия (54,87 %).

Таблица 1.

Результаты получения двойной соли

№ образца	KCl		(NH ₄) ₂ SO ₄		Фильтрат					Двойная соль						
	KCl, g	H ₂ O, cm ³	(NH ₄) ₂ SO ₄ , g	H ₂ O, cm ³	Объём, cm ³	Плотность, g/cm ³	Массовая концентрация, g/dm ³				Масса, g	Массовая доля, %				
							K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺		K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	H ₂ O
1	240	280	204	320	680	1,142	60,0	146,4	61,5	67,1	220	37,0	3,5	48,1	3,7	9,1
2					700	1,140	57,5	131,8	65,7	69,7	227,4	37,9	12,8	44,7	3,4	9,7
3					655	1,143	45	103,8	68,6	65,3	245,4	36,6	21,7	33,2	2,5	10,5
4					670	1,137	59	142	56,8	64,8	234,9	34,9	6,0	47,4	3,0	10,0
5					690	1,140	83	154,4	9,7	51,8	231,1	27,3	1,7	47,0	4,2	9,2
6					680	1,136	61,5	150,9	9,5	61,7	242,2	34,6	2,1	52,2	4,0	5,6
7					690	1,133	63,5	141,1	48,0	63,0	221,7	37,8	3,8	50,9	6,1	6,3

Таблица 2.

Результат получения N-K-Ca-Mg удобрения, обозначение: 1₁, 2₁, 3₁, 4₁, 5₁, 6₁, 7₁ – 100 г соли + 40г доломита + HNO_3 ; 1₂, 2₂, 3₂, 4₂, 5₂, 6₂, 7₂ – 40 г доломита + HNO_3 + 100г двойной соли

№ образца	Исходное сырье			Масса сухой соли	Массовая доля, %										pH 10%-го раствора соли
	Двойная соль, g	Доломит, g	HNO ₃ , см ³ (%)		K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃	MgO	CaO	Нераств. в воде	CO ₃		
1 ₁	100	40	18 (30%)	133,2	23,9	0,6	37,9	1,8	4,2	4,7	7,3	28,8	3,2	6,0	
1 ₂	100		18 (30%)	133,8	25,3	1,0	37,5	2,2	5,5	3,5	4,4	25,1	0,28	6,0	
2 ₁	100	40	18 (30%)	134,6	25,2	4,3	32,5	2,0	5,1	3,9	6,5	26,7	2,8	6,0	
2 ₂	100		18 (30%)	132,4	30,2	3,9	33,5	2,0	5,6	4,8	6,6	29,4	0,56	6,0	
3 ₁	100	40	9 (57%)	132,7	24,5	5,9	25,7	0,85	4,0	5,2	8,1	27,7	2,8	6,0	
3 ₂	100	40	9 (57%)	133,9	28,5	6,9	25,5	1,3	2,7	4,8	6,6	27,0	0,16	6,0	
4 ₁	100	40	9 (57%)	136,0	26,5	3,5	34,4	1,3	3,0	4,8	7,2	26,9	1,7	6,0	
4 ₂	100		9 (57%)	135,4	32,2	3,4	35,6	2,14	2,7	4,5	6,4	23,4	0,49	6,0	
5 ₁	100	40	9 (57%)	139,0	23,9	1,7	39,0	1,7	1,9	4,2	5,6	23,3	1,8	6,0	
5 ₂	100	40	9 (57%)	138,2	29,5	1,6	41,5	2,1	1,9	5,3	7,0	24,6	0,92	6,0	
6 ₁	100	40	9 (57%)	141,5	24,2	3,1	38,7	2,6	1,0	4,4	5,3	27,5	0,54	6,0	
6 ₂	100	40	9 (57%)	140,5	32,8	2,4	40,6	1,3	1,7	2,9	3,8	27,6	0,67	6,0	
7 ₁	60	40	18 (57%)	101,3	21,9	2,5	29,6	1,8	3,2	8,0	8,9	30,1	1,1	6,0	
7 ₂	60	40	18 (57%)	100,8	21,7	2,4	29,7	3,1	2,8	7,3	8,1	29,7	1,2	6,0	

Таблица 3.

Состав образцов №1-2

образец №	1 ₁	2 ₁	1 ₂	2 ₂
K ⁺ , %	23,9	25,2	25,3	30,2
Cl ⁻ , %	0,6	4,3	1,0	3,2
NH ₄ ⁺ , %	1,8	2,0	2,2	2,0
SO ₄ ²⁻ , %	37,9	32,2	37,5	33,5
NO ₃ ⁻ , %	4,2	5,1	5,5	5,5
CaO, %	7,3	6,5	4,4	6,6
MgO, %	4,8	3,9	3,5	4,8
CO ₃	3,2	2,8	0,28	0,56
нераств., %	28,8	26,7	25,1	29,4

Таблица 4.

Состав образцов № 3-4

образец №	3 ₁	4 ₁	3 ₂	4 ₂
K ⁺ , %	24,5	26,5	28,5	33,2
Cl ⁻ , %	5,9	3,5	6,9	3,4
NH ₄ ⁺ , %	0,9	1,3	1,3	21,4
SO ₄ ²⁻ , %	25,7	34,4	25,5	35,6
NO ₃ ⁻ , %	4,0	3,0	2,7	2,7
CaO, %	8,1	7,2	6,6	6,4
MgO, %	5,2	4,8	4,8	4,5
CO ₃	2,8	1,7	0,16	0,49
нераств., %	27,7	26,9	27,0	23,4

Таблица 5.

Состав образцов № 5-6

образец №	5 ₁	6 ₁	5 ₂	6 ₂
K ⁺ , %	23,9	24,2	29,5	32,3
Cl ⁻ , %	1,7	3,1	1,6	2,4
NH ₄ ⁺ , %	1,7	2,6	2,1	1,3
SO ₄ ²⁻ , %	39,0	38,7	41,5	40,6
NO ₃ ⁻ , %	1,9	1,0	1,9	1,7
CaO, %	5,6	7,0	5,3	3,8
MgO, %	4,2	5,3	4,4	2,9
CO ₃	1,8	0,54	0,92	0,67
нераств., %	23,3	27,5	24,6	27,6

В опытах 5, 6 использовании 57%-ю HNO₃ (табл.5), в опыте 7 для увеличения содержания питательных элементов Ca и Mg изменили соотношение

исходных компонентов (вместо 100 г двойной соли взяли 60 г) (табл.6).

Таблица 6.

Состав образца № 7

образец №	7 ₁	7 ₂
K ⁺ , %	21,9	21,7
Cl ⁻ , %	2,5	2,4
NH ₄ ⁺ , %	1,8	3,1
SO ₄ ²⁻ , %	29,6	29,7
NO ₃ ⁻ , %	3,2	2,8
CaO, %	8,0	7,3
MgO, %	8,9	8,1
CO ₃	1,1	1,2
нераств., %	30,1	29,7

Из таблиц 1-6 видно, что в образцах варианта №1, кальций и магний присутствуют в нитратной и карбонатной формах одновременно. В образцах варианта №2, кальций и магний присутствуют только в нитратной форме. Для сравнения растворимости данного комплексного удобрения в воде: 1) 10,05351 g соли растворяли в 100 см³ H₂O; 2) 10,07753 g - в 200 см³ H₂O. Через три часа отфильтровали, просушили и взвесили.

В первом случае остаток составил 3,14755 g, то есть растворилось 6,905968 g. Растворимость соли в 100 см³ H₂O 68,7%. Во втором случае остаток – 2,17934 g; растворилось 7,89819 g. Растворимость соли в 200 см³ H₂O 78,4%.

На основе данных разработана технология производства удобрения (рис).

Заключение.

Разработана технология получения азот-калий-кальций-магниевого комплексного удобрения. Сырьём для его производства служат хлорид калия, сульфат аммония, доломит и азотная кислота. Технологический процесс состоит из стадий: - получение двойной соли K₂SO₄·(NH₄)₂SO₄ методом одноступенчатой конверсии сульфата аммония хлоридом калия без подогрева; - смешение двойной соли с доломитом при соотношениях – 100:40; 60:40; - обработка смеси двойной соли и доломита азотной кислотой концентрацией (30%, 57%), pH 6,0; - сушка продукта. Реализация разработанной технологии обеспечит получение комплексного удобрения состава: N : K₂O : CaO : MgO = (4÷7) : (25÷36) : (6÷8) : (4÷5).

Рисунок 1. Принципиальная схема опытного производства азот-калий-кальций-магниевого комплексного удобрения

Обозначение: 1 - реактор с мешалкой и паровой рубашкой; 2 - нутч-фильтр; 3 - монжус-сборник фильтра; 4 - смеситель.

Список литературы:

- Беглов Б. М., Намазов Ш. С. Нитрат кальция. Его свойства, получение и применение в сельском хозяйстве, Ташкент, 2001. – 126 с.
- Агронавигатор: Движение в правильном направлении/ЖУРНАЛ ДЛЯ ОВОЩЕВОДОВ И САДОВОДОВ Электронный ресурс. Режим доступа – <https://www.agronavigator.net/ru/shkola-agronavigatora/mineralnoe-pitanie-kaltsij-i-magnij>
- Позин М.Е. Технология минеральных солей. Часть 1. - С.277-250.
- Дадаходжаев А.Т., Разработка и внедрение технологических процессов переработки доломита. Часть 2 // Узбекский химич. ж., 2015. - №3, С.53-57.
- Akhmedov M.E., Dadakhodzhaev A.T., Guro V.P. Anti-cold reagent on the basis of dolomite, nitrogen acid and carbamide. Proceedings «Of the international conference on interrated innovative development of Zarafshan region: achievements, challenges and prospects». Volume I. October 26-27, 2017. Navoi, Uzbekistan. P. 352-358.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕЛОМ

Мамуров Баходир Арифжанович

докторант Наманганского инженерно-строительного института

Узбекистан, г. Наманган,

E-mail: bahodir8605@mail.ru

Шамшидинов Исраилжон Тургунович

профессор Наманганского инженерно-строительного института

Узбекистан, г. Наманган,

E-mail: israiljon2010@mail.ru

Усманов Илхам Икрамович

директор научно-производственного предприятия «Ilm-fan texnologiyalar»

Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: ift2015@mail.ru

Кодирова Гулноза Кодиржановна

докторант Наманганского инженерно-строительного института

Узбекистан, г. Наманган,

E-mail: guli5067@mail.ru

STUDY OF THE PROCESS OF NEUTRALIZATION OF PHOSPHORIC ACID EXTRACTION BY CHALK

Bakhodir Mamurov

doctoral student of the Namangan engineering-construction institute

Uzbekistan, Namangan

Israiljon Shamshidinov

professor of Namangan engineering-construction institute

Uzbekistan, Namangan

Ilham Usmanov

director of the research and production company «Ilm-fan texnologiyalar»

Uzbekistan, Tashkent

Gulnoza Kodirova

doctoral student of the Namangan engineering-construction institute

Uzbekistan, Namangan

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований переработки мела на одинарные фосфорные удобрения. Показано, что для получения одинарных фосфорных удобрений фосфорную кислоту, содержащую 1 % нитрата аммония, необходимо нейтрализовать мелом при стехиометрической норме на образование монокальцийфосфата при температуре 25–30 °С и продолжительности процесса 30 минут. После сушки фосфорные удобрения содержат не менее 99,07 % усвояемой и не менее 88,66 % водорастворимой формы P_2O_5 . Для снижения пенообразования при нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты мел желательно подвергать термообработке при температуре 850 °С, а сушку продуктов нейтрализации проводить при температуре 95–100 °С. Установлено влияние нормы и концентрации кислоты на технологические показатели процесса нейтрализации и химический состав фосфорных удобрений, кислых и нейтрализованных пульп. Показано, что для снижения содержания влаги в пульпе желательно использовать упаренную до содержания 35 % кислоту. При этом влажность пульпы не превышает 40 %.

ABSTRACT

The results of research on the processing of chalk for single phosphate fertilizers are given. It has been shown that to produce single phosphate fertilizers, phosphoric acid containing 1 % ammonium nitrate must be neutralized with chalk at a stoichiometric norm for the formation of monocalcium phosphate at a temperature of 25–30 °C and a process duration of 30 minutes. After drying, phosphate fertilizers contain at least 99,07 % assimilable and at least 88,66 % water-soluble form of P_2O_5 . To reduce foaming, it is desirable to heat the chalk while neutralizing the extraction of phosphoric acid at a temperature of 850 °C approx and drying of neutralization products is carried out at a temperature of 95–100 °C. The influence of the norm and acid concentration on the technological indices of the neutralization process and the chemical composition of phosphate fertilizers, acid and neutralized pulps was established. It is shown that for reducing the moisture content in the pulp, it is desirable to use the acid evaporated to a content of 35 %. At the same time, the moisture content of the pulp does not exceed 40 %.

Ключевые слова: мел, экстракционная фосфорная кислота, нейтрализация, разложение, сушка, фосфорные удобрения.

Keywords: chalk, extraction phosphoric acid, neutralization, decomposition, drying, phosphate fertilizers.

В сельском хозяйстве Республики Узбекистан в качестве фосфорных удобрений, в основном, используются аммофос и простой суперфосфат, полученные из фосфоритов месторождения Центральных Кызылкумов. Известно, что в составе аммофоса отсутствует макроэлемент кальций. В результате длительного применения аммофоса в качестве удобрения содержание в почве подвижного кальция и магния ежегодно снижается, что приводит к недостатку кальция и магния в составе растений и живых организмов. Вследствие этого ухудшается структура почвы, снижается урожайность растений, а также возникают болезни растений и животных [1, 4, 5].

Развитие производства минеральных удобрений предусматривает не только расширение ассортимента продукции и улучшение её качества, но и разработку новых, экономически и экологически эффективных технологических процессов, рациональное использование местных сырьевых ресурсов.

На территории Республики Узбекистан в больших количествах встречаются кальцит, известняк, доломит и другие нерудные материалы, состоящие из карбонатов кальция и магния, которые соответствуют технологическим требованиям промышленного производства [2]. На государственный баланс республики принято 24 месторождения известняка и доломитизированного известняка, а также 4 месторождения карбонатсодержащего сырья. Их промышленные запасы составляют 1017,8 млн. т и лишь 294 тыс. т. известняка используется в производстве строительных материалов. Исходя из вышеизложенного, исследования кальциймагнийсодержащих минералов в качестве кальциевого сырья, а также разработки промышленного производства легко усвояемых растениями фосфатных удобрений, содержащих кальций и магний, и их широкое использование в сельском хозяйстве имеет важное народнохозяйственное значение. До настоящего времени не были изучены возможности налаживания в промышленных масштабах производства фосфорных удобрений из имеющихся в больших количествах запасов мела, известняка и доломита. В связи с этим, в области производства фосфорных удобрений переработка такого вида

сырья в целевую продукцию является одной из важных задач.

На практике процесс производства фосфорных удобрений основан на их получении путём нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). При этом в качестве нейтрализующего средства используют газообразный аммиак в производстве аммофоса и фосфориты в производстве суперфосфатов. При взаимодействии ЭФК с фосфоритом первоначально взаимодействуют карбонаты, а затем, в частично нейтрализованной суспензии, происходит разложение фторкарбонатапатита. В результате степень разложения ($K_{\text{разл.}}$) природного фосфата в получаемом продукте не превышает 45–50 %.

Путём осуществления процесса нейтрализации ЭФК природным карбонатсодержащим сырьём можно получить легко усвояемые растениями фосфорные удобрения, содержащих фосфаты кальция.

С целью повышения объёма производимых фосфорных удобрений и снижения их себестоимости по сравнению с аммофосом, а также уменьшения расхода ценного сырья – фосфорита по сравнению с двойным суперфосфатом изучен процесс получения фосфорных удобрений, содержащих усвояемые фосфаты кальция и магния путём нейтрализации ЭФК, полученной из фосфоритов Центральных Кызылкумов, мелоподобным сырьём.

Для этого была использована ЭФК состава (масс. %): P_2O_5 – 17,23, CaO – 0,32, MgO – 0,66, Fe_2O_3 – 0,30, Al_2O_3 – 0,41, F – 1,18 и доломитизированное мелоподобное сырьё (масс. %): CaO – 40,67, MgO – 11,55, FeO – 0,48, Fe_2O_3 – 0,50, CO_2 – 44,76. К ЭФК был добавлен нитрат аммония в количестве 1% от её массы и путём её выпаривания были приготовлены растворы с концентрацией 17,23÷35,2 % P_2O_5 . Добавляемый нитрат аммония служит для улучшения растворимости фосфатов кальция и магния в образующейся в процессе нейтрализации суспензии. Норма кислоты, в процессе нейтрализации ЭФК доломитизированным мелоподобным сырьём, составляла 70–125 % от стехиометрии на образование монокальций- и мономагнийфосфатов, а также фосфатов железа и алюминия. Продолжительность

процесса нейтрализации составляла 1 час при температуре 25–30 °С. Полученные суспензии высушивали в интервале температур 95÷100 °С.

Технологические показатели получения кальций- и магнийфосфатных удобрений путём нейтрализации ЭФК доломитизированным мелоподобным сырьём и химический состав полученной продукции приведены в таблицах 1 и 2.

При нейтрализации ЭФК с содержанием 21,5 % P_2O_5 доломитизированным мелоподобным сырьём при норме кислоты 70 % отношение $P_2O_{5\text{усв.}}:P_2O_{5\text{общ.}} \times 100$ составляет 95,11 %. При повышении нормы кислоты до 85 % это отношение возрастает до 96,19 %. В результате нейтрализации

при такой же норме кислоты и при повышении концентрации исходной кислоты с 31,7 % до 35,2 % P_2O_5 отмечается возрастание отношения до 96,46 % и 96,83 %, соответственно. При достижении нормы кислоты 95 % отношение $(P_2O_{5\text{усв.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$ в суспензии, полученной в процессе нейтрализации ЭФК с концентрацией 21,5 % и 35,5 % P_2O_5 , составляет 98,36 % и 99,02 %, соответственно. При нейтрализации ЭФК с концентрацией кислоты 17,23 % P_2O_5 доломитизированным мелоподобным сырьём при норме кислоты 100 % и 125 % от стехиометрии отношение $(P_2O_{5\text{усв.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$ повышается до 99,31 % и 99,69 %, соответственно.

Таблица 1.

Химический состав пульпы и технологические показатели процесса

Показатели	Технологические показатели процесса при норме кислоты, %							
	70	85	85	85	95	95	100	125
Исходная концентрация ЭФК, % P_2O_5	21,5	21,5	31,7	35,2	21,5	35,5	17,23	17,23
P_2O_5 (общ.), %	19,03	19,42	27,40	29,96	19,45	30,66	15,91	16,13
P_2O_5 (усв.), %	18,10	18,68	26,43	29,01	19,13	30,36	15,80	16,08
P_2O_5 (в.р.), %	13,24	15,13	21,52	23,78	16,33	26,02	14,12	14,58
CaO (общ.), %	8,80	7,46	10,52	11,51	6,72	10,60	5,24	4,31
MgO (общ.), %	3,13	2,76	3,89	4,25	2,55	4,02	2,01	1,76
N (общ.), %	0,31	0,31	0,46	0,49	0,32	0,50	0,32	0,33
H ₂ O, %	58,96	60,2	43,93	39,48	60,49	39,74	67,79	69,17
$(P_2O_{5\text{усв.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$, %	95,11	96,19	96,46	96,83	98,36	99,02	99,31	99,69
$(P_2O_{5\text{в.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$, %	69,57	77,91	78,54	79,37	83,96	84,87	88,75	90,39

Следует отметить, что в результате нейтрализации ЭФК доломитизированным мелоподобным сырьём с низким содержанием (17,23–21,5 %) P_2O_5 образуется суспензия с влажностью 59–69 %. Содержание воды в образующейся суспензии при нейтрализации ЭФК с концентрацией 35,5 % P_2O_5 , предварительно подвергнутой выпариванию, составляет ~40 %, т.е. в 1,5 раза ниже. Для выпаривания исходной ЭФК расходуется значительно меньше энергии, чем выпариванию суспензии. По этой причине целесообразно в процессе нейтрализации использование ЭФК с концентрацией ~35 % P_2O_5 .

В результате сушки образующейся суспензии при температуре 95÷100 °С получены фосфорные удобрения, содержащие в своём составе кальций и магний. При повышении температуры сушки свыше 100 °С за счёт дегидратации находящихся в составе продукта монокальцийфосфата и мономагнийфосфата содержания усвояемой и водорастворимой формы P_2O_5 уменьшаются, соответственно, снижается и качество продукции. Уменьшение температуры ниже 95 °С приводит к возрастанию продолжительности сушки. Оптимальным режимом температуры сушки продуктов является температура 95÷100 °С.

Таблица 2.

Химический состав удобрений и технологические показатели процесса

Показатели	Технологические показатели при норме кислоты (в %)							
	70	85	85	85	95	95	100	125
Исходная концентрация ЭФК, % P_2O_5	21,5	21,5	31,7	35,2	21,5	35,5	17,23	17,23
P_2O_5 (общ.), %	45,40	48,20	47,91	48,37	46,43	48,98	48,11	51,21
P_2O_5 (усв.), %	43,25	46,33	46,20	46,82	45,66	48,45	47,75	51,07
P_2O_5 (в.р.), %	31,25	37,24	37,32	38,03	38,68	41,19	42,48	46,34
P_2O_5 (св.), %	0,35	1,42	1,38	1,34	2,27	2,31	3,39	12,55
CaO (общ.), %	20,98	18,52	18,39	18,58	16,05	16,94	15,84	13,68
MgO (общ.), %	7,45	6,85	6,80	6,87	6,08	6,42	6,08	5,58
N (общ.), %	0,73	0,78	0,79	0,79	0,75	0,80	0,97	1,04
pH	3,8	3,4	3,4	3,4	3,3	3,3	3,2	2,4
H ₂ O, %	2,15	1,18	1,96	2,29	5,69	3,73	2,61	2,12
$(P_2O_{5\text{усв.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$, % (или К)	95,26	96,12	96,43	96,80	98,34	98,92	99,25	99,73
$(P_2O_{5\text{в.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$, %	68,83	77,26	77,90	78,62	83,31	84,10	88,30	90,49

В результате сушки суспензии, полученной путём нейтрализации ЭФК доломитизированным мелоподобным сырьём при норме кислоты 70÷85 % в интервале температур 95÷100 °С образуются продукты с отношением ($P_2O_{5\text{св.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}}$)×100 95,26–96,80 %. Следует отметить, что содержание в составе этих продуктов фосфатов в неусвояемой форме составляет 3,2–4,74 % в расчёте на P_2O_5 , что свидетельствует об их низком качестве.

Подобным же образом, при нейтрализации ЭФК доломитизированным мелоподобным сырьём при

избыточной норме кислоты кислотность получаемого продукта ($P_2O_{5\text{своб.}}$) превышает 5 %, что также приводит к ухудшению его качества. Так, если в процессе нейтрализации норма кислоты составляет 125 %, образуется продукт с содержанием (масс. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 51,21; $P_2O_{5\text{св.р.}}$ – 51,07; $P_2O_{5\text{св.р.}}$ – 46,34; CaO – 12,55; MgO – 5,58; N – 1,04; H_2O – 2, количество $P_2O_{5\text{своб.}}$ составляет 12,55 %. Гигроскопичность такого продукта довольно высока.

Таблица 3.

Влияние температуры обжига на химический состав доломитизированного мелоподобного сырья

№	t, °С	Продолжительность обжига, мин.	Химический состав, масс. %							Потеря массы, %
			CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	CO ₂	H ₂ O	н.о.	
1.	100	60	40,80	11,59	0,48	0,50	44,90	0,29	1,44	0,31
2.	200	60	40,80	11,59	0,48	0,50	44,90	0,28	1,45	0,32
3.	300	60	40,82	11,59	0,48	0,50	44,92	0,24	1,45	0,36
4.	400	60	40,83	11,60	0,48	0,50	44,94	0,20	1,45	0,39
5.	500	60	40,94	11,63	0,48	0,50	45,00	-	1,45	0,66
6.	600	60	40,99	11,76	0,49	0,51	44,78	-	1,47	1,79
7.	700	60	43,10	12,24	0,51	0,53	42,09	-	1,53	5,64
8.	800	60	47,97	13,62	0,57	0,59	35,55	-	1,70	15,22
9.	850	60	50,88	14,45	0,60	0,63	31,64	-	1,80	20,06
10.	900	60	54,08	15,36	0,64	0,66	27,35	-	1,91	24,80
11.	950	60	60,97	17,32	0,72	0,99	17,84	-	2,16	33,30
12.	1000	60	70,62	20,06	0,83	0,87	5,12	-	2,50	42,41
13.	1000	120	74,36	21,12	0,88	0,91	0,10	-	2,63	45,31
14.	1000	180	74,43	21,14	0,88	0,91	-	-	2,64	45,36
15.	1050	60	74,43	21,14	0,88	0,91	-	-	2,64	45,36
16.	1050	120	74,43	21,14	0,88	0,91	-	-	2,64	45,36
17.	1050	180	74,43	21,14	0,88	0,91	-	-	2,64	45,36

Для улучшения качества продукта нейтрализацию ЭФК целесообразно проводить доломитизированным мелоподобным сырьём при норме кислоты 95–100 %. В результате этого, при сушке получаемой суспензии при температуре 95÷100 °С, отношение ($P_2O_{5\text{св.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}}$)×100 составляет 98,34–99,25 %. При этом продукт содержит (масс. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 46,43–48,98; $P_2O_{5\text{св.р.}}$ – 45,66–48,45; $P_2O_{5\text{св.р.}}$ – 38,68–42,48; $P_2O_{5\text{своб.}}$ – 2,27–3,39; CaO – 15,84–16,94; MgO – 6,08–6,42; N – 0,75–0,97; H_2O – 2,61–5,69. Содержание водорастворимых фосфатов в получаемом продукте [$(P_2O_{5\text{св.р.}}:P_2O_{5\text{общ.}}) \times 100$] составляет 83,31–88,30 %.

Таким образом, на основании проведённых исследований найдены оптимальные параметры получения кальциймагнийсодержащих одианных фосфорных удобрений путём нейтрализации ЭФК доломитизированным мелоподобным сырьём, которые соответствуют следующим условиям: концентрация исходной ЭФК – ~35 % P_2O_5 , норма ЭФК – 95–100 %, температура сушки суспензии – 95÷100 °С.

С целью снижения пенообразования при нейтрализации ЭФК мелоподобным сырьём изучены процессы термообработки мелоподобного сырья и влияние нейтрализации ЭФК термообработанным

мелоподобным сырьём на процесс пенообразования. Для этого проведена термообработка доломитизированного мелоподобного сырья состава (масс. %): CaO – 40,67, MgO – 11,55, FeO – 0,48, Fe_2O_3 – 0,50, CO_2 – 44,76 в интервале температур 100÷1050 °С и изучен химический состав полученных продуктов (таблица 3).

При термообработке сырья в интервале температуры 100÷500 °С происходит уменьшение влажности, выделение кристаллизационной воды и разложение гидроксидов железа, благодаря чему масса образца уменьшается на 0,66 %.

По литературным данным, разложение карбоната магния ($MgCO_3$) начинается с 500 °С, доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) – с 600 °С, кальцита ($CaCO_3$) – с 850–900 °С и при 1050 °С все карбонатные минералы в течение 1 часа полностью разлагаются [3]. В результате этого образуются следующие продукты (масс. %) : CaO – 74,43, MgO – 21,14, FeO – 0,88, Fe_2O_3 – 0,91 и н.о – 2,64.

При нейтрализации экстракцион фосфорной кислоты доломитизированным мелоподобного сырья образование трудногасимой пены связано не только с выделением диоксида углерода, образующегося в результате разложения карбонатов, а прежде всего обусловлено наличием остатков

органических соединений в составе сырья. В процессе термической обработки происходит выгорание органических соединений, что приводит к снижению количества трудногасимой пены.

С этой целью изучен процесс нейтрализации ЭФК, содержащей (масс. %): P_2O_5 – 17,23, CaO – 0,32, MgO – 0,66, Fe_2O_3 – 0,30, Al_2O_3 – 0,41, F – 1,18 термически обработанным доломитизированным

мелоподобным сырьём в интервале температур $500 \div 950$ °С. Изучен процесс пенообразования и зависимость степени пенообразования от продолжительности процесса нейтрализации ЭФК продуктами обжига сырья при норме 100 % от стехиометрии на образование монокальцийфосфата, мономагнийфосфата, а также фосфатов железа и алюминия (рисунок 1).

Рисунок 1. Изменение степени пенообразования в процессе нейтрализации ЭФК от продолжительности процесса и температуры термообработки мелоподобного сырья: 1 – нетермообработанное; 2 – 500 °С; 3 – 700 °С; 4 – 850 °С; 5 – 950 °С.

Для обозначения степени пенообразования был принят такой показатель, как степень пенообразования, которая выражается в процентном отношении высоты образовавшейся пены к высоте реакционной смеси (суспензии).

При нейтрализации ЭФК не термообработанным сырьём степень пенообразования в течение 5 минут возрастает до 310 %, через 15 минут снижается до 125 %, через 60 минут снижается до 30 %, а через 120 минут понижается до 10 %, а для гашения пены до 7 % требуется 150 минут

При нейтрализации ЭФК продуктами, полученными в результате термообработки доломитизированного мелоподобного сырья, степень пенообразования сильно понижается: при использовании термообработанного при 500 °С, 700 °С, 850 °С и 950 °С сырья степень пенообразования через 5 минут составляет 190 %, 180 %, 147 % и 78 %, а через 15 минут – 65 %, 52 %, 30 % и 10 %, соответственно. При перемешивании суспензии в течение 30 минут наблюдается полное гашение пены, полученной из термообработанного при 850 °С и 950 °С сырья.

С целью снижения пенообразования в процессе нейтрализации ЭФК мелоподобным сырьём целесообразно проведение первоначальной термообработки исходного сырья при 850 °С. В результате

этого образуется термообработанное сырьё состава (масс. %): CaO – 50,88, MgO – 14,45, CO_2 – 31,64, FeO – 0,60, Fe_2O_3 – 0,63 и нерастворимый остаток – 1,80.

При нейтрализации термообработанным при 850 °С мелоподобным сырьём ЭФК с концентрацией ~35 % P_2O_5 при норме, соответствующей стехиометрической на образование монокальций-, мономагнийфосфатов, фосфатов железа и алюминия, получается суспензия состава (масс. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 30,50; $P_2O_{5\text{усв.}}$ – 30,23; $P_2O_{5\text{св.р.}}$ – 27,15; CaO – 10,04; MgO – 3,86; N – 0,62; H_2O – 40,05. В этих суспензиях количество усвояемого фосфора соответствует 99,11 %.

При сушке суспензии в интервале температур $95 \div 100$ °С образуются кальций- и магнийфосфатные удобрения состава (масс. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 49,21; $P_2O_{5\text{усв.}}$ – 48,75; $P_2O_{5\text{св.р.}}$ – 43,63; $P_2O_{5\text{своб.}}$ – 2,27; CaO – 16,21; MgO – 6,23; N – 1,00; H_2O – 3,46. В полученном продукте $P_2O_{5\text{усв.}}$ составляет 99,07 %, а $P_2O_{5\text{св.р.}}$ равно 88,66 %.

Таким образом, найдены оптимальные условия получения кальциймагнийсодержащих фосфорных удобрений путём нейтрализации ЭФК доломитизированным мелоподобным сырьём, а именно: температура термообработки исходного мелоподобного сырья – 850 °С, концентрация исходной ЭФК – ~35 % P_2O_5 , норма ЭФК – 95–100 %, температура сушки суспензии – $95 \div 100$ °С.

Список литературы:

1. Алиев А.Т., Ким Р.Н., Мячина О.В., Мирзакулов Х.Ч., Шамшидинов И.Т. Агрохимические испытания азот-фосфоркальцийсодержащих удобрений и удобрения с микроэлементами меди и цинка на хлопчатнике // Научно-технический журнал ФерПИ. – Фергана, 2017. – № 2. – С. 157-160.
2. Геология и полезные ископаемые Республики Узбекистан / Т.Н. Долимов, Т.Ш. Шаякубов и др.: Редкол.: Т.Ш. Шаякубов (гл. ред.) и др. – Т.: Университет, 1998. – 724 с.
3. Рабинович В.А. Краткий химический справочник/ В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – М.: Химия, 1978. – С.71-79.
4. Шамшидинов И.Т. Исследование процесса переработки фосфоритов Каратау на концентрированные фосфорные удобрения по поточной технологии //Universum: технические науки. – 2017. – №. 3 (36). – С. 29-33.
5. Шамшидинов И.Т., Мирзакулов Х.Ч., Мамуров Б.А. Переработка магнийсодержащих фосфоритов на экстракционную фосфорную кислоту //Universum: технические науки. – 2017. – №. 2 (35). – С. 84-88.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ В СБОРЕ «ТРИБУЛЕПИЛ»

Рахимова Гулрух Куркмасовна*ст. преподаватель Ташкентского фармацевтического института,
Узбекистан, г. Ташкент***Комилов Хожиясрор Масудович***профессор Ташкентского фармацевтического института,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: aziza_analitik@mail.ru*

STUDYING POLYSACCHARIDES IN THE ASSEMBLY OF TRIBULEPIL

Gulrux Rahimova*senior teacher of Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Xojiasror Komilov***Professor of Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Исследован углеводный комплекс сбора «Трибулепил», выключающий спирторастворимые сахара, водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества и гемицеллюлозы. Изучены также ИК-спектры выделенных полисахаридов. Показано, что водорастворимые полисахариды относятся к высокоэтерифицированным.

ABSTRACT

This work is devoted to the study of carbohydrate complex in the collection "Tribulepil". As a result of the study, the presence of alcohol-soluble sugars, water-soluble polysaccharides, pectin substances and hemicelluloses was established. IR spectra of isolated polysaccharides were also studied. It is shown that water-soluble polysaccharides and pectin substances belong to highly licensed ones.

Ключевые слова: сбор «Трибулепил», спирторастворимые сахара, водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества, гемицеллюлоза, ИК-спектроскопия.

Keywords: "Tribulepil" collection, alcohol-soluble sugars, water-soluble polysaccharides, pectin substances, hemicellulose, IR spectroscopy.

Введение: как известно, лекарственные растения и особенно, их оптимальные сочетания-сборы оказывают на организм поливалентное действие благодаря гармоничному взаимодействию различных групп биологически активных соединений. Как известно, для обеспечения более полного и быстрого терапевтического эффекта целесообразно использовать одновременно несколько растительных компонентов. Считается, что терапевтическая эффективность сочетаний лекарственных растений обусловлена проявлением общих закономерностей синергизма действующих и сопутствующих веществ, суммирования и потенцирования их фармакологических эффектов [1].

С учетом этого на основе местного экологически чистого сырья Иван-чая узколистного нами разработано новое лекарственное растительное средство – сбор противовоспалительный «Трибулепил» [1].

Цель: настоящей работы является изучение углеводного комплекса этого сбора.

Методика исследования. Объектом исследования служило высушенное сырье трава Иван-чая узколистного и якорцев стелющихся заготовленная в период цветения растений в городе Ташкенте и Ташкентской области. Углеводы изучали методом бумажной хроматографии бумаге Filtrak-12,18 в системе растворителей бутанол-1-пиридин-вода (6:4:3). Для идентификации пятен применяли кислый анилинфталат (гексозы, пектозы) и 5% спиртовой раствор мочевины (фруктосахара). Количество уроновых кислот определяли фотоэлектроколориметрическим методом на основе реакции с карбазолом [2].

Количественные характеристики пектиновых веществ и водорастворимых полисахаридов устанавливали титрометрическим методом. ИК-спектры образцов снимали на ИК-спектрометре Фурье фирмы Perkin-Elmer, модель-2000 в таблетках, прессованных с KBr, число сканирований 100.

Вязкость растворов полисахаридов определяли на вискозиметре Оствальда с $d=0.73$.

Выделение водорастворимых полисахаридов (ВРПС). 100г воздушно-сухого сырья измельчали, просеивали через сито №2. Сырье экстрагировали дважды кипящим 82 %спиртом в течение 1 ч. Спиртовые экстракты сгущали, упаривали и идентифицировали БХ глюкозу, фруктозу и незначительные количества сахарозы (СРС). Остаток сырья после отделения спиртового экстракта дважды обрабатывали 250 мл воды при нагревании (80-85°C). Экстракты объединяли, центрифугировали (5000 об/мин. 10 мин), сгущали на роторном испарителе при 40-45°C и осаждали 3-х кратным объемом спирта. Выпавший осадок отделяли, промывали спиртом и сушили в вакууме над P₂O₅.

Выход ВРПС-26.6

Выделение пектиновых веществ (ПВ). Остаток сырья после выделения ВРПС дважды экстрагировали смесью равных объемов 0,5% растворов щавелевой кислоты и оксалата аммония при 70°C в течение 1,5ч. Экстракты объединяли, упаривали, диализовали против проточной воды до нейтральной среды, сгущали, осаждали спиртом (1:3). Осадок отделяли, высушивали спиртом. Выход ПВ-48.7

Выделение гемицеллюлоз (ГМЦ). Для получения ГМЦ шрот дважды экстрагировали 5% раствором калия гидроксида (200, 200 мл) при комнатной температуре. Щелочные экстракты нейтрализовали уксусной кислотой (50%), диализовали против проточной воды, сгущали и осаждали спиртом (1:3). Осадок отделяли, высушивали спиртом. Выход ГМЦ составил 8г.

Моносахаридный состав углеводов определяли полным кислотным гидролизом при 100°C. Для ВРПС гидролиз проводили в течение 8 ч 1 моль/л серной кислоты, для ПВ и ГМЦ-24 г 2 моль/л серной кислоты. Гидролизаты нейтрализовали бариом карбанотом, деионизировали катионитом КУ-2 (H⁺) и изучали БХ с использованием известных свидетелей.

Определение степени этерификации ВРПС и ПВ. Определение степени этерификации изучаемых

полисахаридов проводили использованием титрометрического метода.

К 0,25г полисахарида добавляли 25 мл очищенной воды и оставляли до полного растворения. Следует отметить что ВРПС растворяется частично, ПВ-полностью с образованием вязкого раствора. Затем проводили титрование 0.1 моль/л натрия гидроксида (индикатор- фенолфталеин). При этом определяли свободные карбоксильные группы (Кс). После первого титрования к реакционной смеси прибавляли точное количество 0,1 моль/л натрия гидроксида (10 мл) и оставляли на 1.5-2 ч для омыления. Затем прибавляли 10 мл 0,1 моль/л хлористоводородной кислоты и титровали 0,1 моль/л натрия гидроксида (индикатор-фенолфталеин). Таким образом, проводили определение этерифицированных карбоксильных групп (Кз).

К_с рассчитывали по последующей формуле:

$$K_c = \frac{a}{p} 0,45\%,$$

где а- количество 0,1 моль/л раствора натрия гидроксида, израсходованное на титрование, мл (1 мл 0,1 моль/л раствора натрия гидроксида соответствует 0,0045 г карбоксильных групп) мл, Р – навеска ПВ, г.

Величину К_з(%)определяли по формуле:

$$K_z = \frac{B}{p} 0,45\%,$$

где В – количество 0,1 моль/л раствора натрия гидроксида, израсходованное для второго титрования, в мл.

Общее количество карбоксильных групп (К₀) равно сумме свободных и этерифицированных групп:

$$K_0 = K_c + K_z$$

Результаты титрометрического анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Титрометрические показатели ВРПС и ПВ

Полисахариды	Расход 0.1 моль/л NaOH		К _с %	К _з %	К ₀ %	λ %
	I титрование	II титрование				
ВРПС	2,2	0,8	3,96	1,44	5,4	26,6
ПВ	2,0	1,9	3,6	3,42	7,02	48,7

Результаты титрометрического анализа показывают, что выделенный ВРПС является кислым полисахаридом со степенью этерификации 26,6%, а пектиновые вещества являются низкоэтерифицированными пектиновыми веществами.

Результаты качественного и количественного определения углеводов исследуемого сбора обобщены в таблице 2

Таблица 2.

Количественное и качественное характеристика углеводов сбора «Трибуленил»

Название углевода	Выход, %	$\eta_{\text{отн. 1\%}}$	Моносахаридный состав, БХ							
			галактоза	глюкоза	арабиноза	ксилоза	рамноза	уроно-вая кислота	фруктоза	сахароза
ВРПС	9,0									
ПВ	6,0									
ГМЦ	8,0									
СРС	2,5			++					++	+

Водорастворимые полисахариды представляют собой аморфный порошок, светло-коричневого цвета, при растворении которого в воде образуется незначительный осадок. После отделения осадка измеряли вязкость 1% раствора.

При этом время прохождения воды составила 32 мин, время прохождения раствора -45 мин.

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{45}{32} = 1,4$$

100 мг ВРПС гидролизovali 4 мл 1 моль/л серной кислоты как указано выше. БХ обнаружили уроновые кислоты, галактозу, глюкозу, арабинозу, в незначительных количествах – ксилозу и рамнозу. Основными моносахаридами являются галактоза и арабиноза.

Пектиновые вещества представляют собой аморфный, волокнистый порошок, хорошо растворимый в воде с образованием вязкого раствора. Время протекания 1% раствора ПВ в вискозиметре составляет 5 мин, 40 сек. ($5'40''=300+40$).

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{340''}{32''} = 10,62$$

100 мг ПВ гидролизovali 4 мл 2 моль/л H_2SO_4 , при 100°, в течение 24 ч. Обработывали, как указано выше методом БХ, обнаружили уроновые кислоты (галактуроновая кислота), галактозу и арабинозу, которые являются доминирующими. В следовых количествах присутствуют глюкоза и ксилоза. Выявлено также наличие рамнозы.

Гемицеллюлозы представляет собой аморфный порошок, коричневого цвета, хорошо растворимый в растворе калием гидроксида 100 мг гемицеллюлозы гидролизovali 4 мл кислоты 2 моль/л серной кислоты, в течение 24 ч. В гидролизате ГМЦ обнаружили

галактозу, глюкозу, арабинозу, ксилозу. По БХ видно, что ксилоза является преобладающим моносахаридом, рамноза находится в следовых количествах. Преобладание ксилозы является характерным для большинства ГМЦ, которые можно отнести к ксиланам.

ИК-спектроскопия полисахаридов сбора «Трибуленил»

ИК-спектроскопия благодаря большой информации, заключенной в спектрах, сравнительной простоте и универсальности эксперимента в настоящее время продолжает оставаться распространенным методом в исследовании биополимеров, в том числе растительных полисахаридов

В то же время, расшифровка ИК-спектров полисахаридов представляет собой достаточно сложную задачу. Это связано с наличием большого числа СН- и ОН-групп, водородных связей различных типов [3].

ИК-спектр водорастворимых полисахаридов

Следует отметить интенсивную широкую полосу с максимумом при 3432 см^{-1} , характеризующую гидроксильную группу. Полоса поглощения при 2924 и 2851 см^{-1} показывают, что в образовании гидроксильных групп участвуют водородные связи. По данным кислотного гидролиза в составе ВРПС обнаружены уроновые кислоты, что находит свое отражение в ИК-спектре: незначительное поглощение при 1725 см^{-1} и интенсивная полоса при 1415 см^{-1} подтверждают наличие карбоксила карбонильной группы, связанного с метоксильной группой и ионизированным карбоксилем. Полоса поглощения при 1613 см^{-1} может показывать наличие водорастворимых белков в ВРПС.

Полосы поглощения при 1323 , 1197 , 1093 см^{-1} показывают ряд функциональных групп ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2$ СНОН и т.д.) пиранозных поясь.

Рисунок 1. ИК-спектр водоростворимых полисахаридов сбора «Трибуленил»

ИК-спектр пектиновых веществ

Пектиновые вещества, выделенные из растений имеют основную цепь, состоящую из остатков D-галактуроновой или глюкуроновой кислот, связанных α -гликозидными связями. Остатки D-галактуроновой кислоты по карбоксилу чаще всего метилированы. Такое разнообразие функциональных групп находит свое отражение в ИК-спектрах ПВ как обычно сразу отличаем полос поглощения гидроксильных групп при 3444, 2925, 2857 см^{-1} .

Полоса поглощения при 1745 см^{-1} соответствует колебанию карбониллов карбоксильных и сложноэфирных групп: эта полоса в ИК-спектре ПВ достаточно интенсивная. Очень интенсивная полоса при 1632 см^{-1} и менее интенсивная при 1444 см^{-1} показывают колебания ионизированного карбоксила, что

характерно для солей ПВ. По данным титрометрического анализа в ПВ присутствует как свободные, так и этерифицированные карбоксильные группы. Часть карбоксильных групп имеет остатки метоксильных групп, что проявляется полосой при 1370 см^{-1} . Полосы поглощения в области 1314 и 1236 см^{-1} вызваны колебаниями сложноэфирной, метильной и гидроксильной групп. Следующие полосы при 1146, 1102, 1048, 1018, 959 см^{-1} показывают поглощения колебаний функциональных групп пиранозных колец $-\text{CH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}-\text{H}$, $-\text{C}-$ и т.д.

910, 886, 830, см^{-1} указывают на наличие 1-4 гликозидной связи, которая занимает α -конфигурацию между остатками уроновых кислот. Три пиранозных цикла являются характерными для пектиновых веществ.

Рисунок 2. ИК-спектр пектиновых веществ сбора «Трибуленил»

ИК-спектр гемицеллюлоз

Гемицеллюлозы извлекаются разбавленным раствором щелочи. Сравнение их ИК спектров с ИК-

спектрами ВПРС и ПВ показывает разницу в интенсивности полос поглощения, т.е. полосы поглощения функциональных групп сдвинуты в более сильное или слабое поле.

Рисунок 3. ИК-спектр гемицеллюлоз сбора «Трибулепил»

Результаты исследования: в результате проведенных исследований выделены и характеризованы водорастворимые полисахариды, пектиновые веще-

ства и гемицеллюлозы сбора «Трибулепил». Показано, что выделенные ВПРС и ПВ являются высокоэтерифицированными. Полисахариды изучены методом ИК-спектроскопии.

Список литературы:

1. Рахимова Г.К., Комилов Х.М. Стандартизация сбора «Трибулепил». Материалы научной-практической конференции «Интеграция образования, науки и производства в фармации» Тошкент, 2013. С.50
2. Филипов М.П. Инфракрасные спектры пектиновых веществ.-Кишенёв, 1978.-С.76.
3. Рахмонбердыева Р.К., Кристалович Э.Л., Абдуллаев Н.Д. Полисахариды *Cardariarepensi* изучение их ИК-спектров // Химия природных соединений.- Ташкент 1995.-№2.-С.202-205.
4. Крац Р., Кочеткова А.А., Колеснов А.Ю. Пищевая промышленность.-Москва, 1991.-С.31-37.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

“ХИМИЯ ТОВАРОВ” – НОВЫЙ ПРЕДМЕТ В ХИМИИ

*Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович**PhD, старший преподаватель кафедры химии, Андижанского госуниверситета,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: muhamatdin@mail.ru*

“CHEMISTRY OF GOODS” – A NEW SUBJECT IN CHEMISTRY

*Muhamatdin Mamarakhmonov**PhD, the senior lecturer of the department of chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan*

АННОТАЦИЯ

В статье даётся краткая информация о новом предмете в химии, открытой узбекскими учеными. Обсуждена роль и необходимость нового предмета «Химия товаров» в мировой науке и экономике.

ABSTRACT

In this article given short information about new subject in chemistry opened by Uzbek scientists. Was discussed the role and necessary the new subject “Chemistry of goods” in the world science and economy.

Ключевые слова: Химия товаров, цифровой код, классификация, сертификация, химический состав, качество, цена, безопасность.

Keywords: Chemistry of goods, a numeric code, classification, certification, chemical composition, quality, price, safety.

Великий вклад внесли в развитии человечества химические науки, благодаря которым человек начал глубже понимать суть законов природы, жизненных и химических процессов, свойства материи. Ныне в мире существуют двадцать химических предметов, из них 19 предметов открыты учеными из России, а также из европейского и Американского континента. Двадцатый, новый химический предмет **“Классификация и сертификация товаров на основе их химического состава”** был открыт в Узбекистане, д.х.н., профессором Андижанского госуниверситета, Заслуженным изобретателем Узбекистана Ибрагимом Рахмоновичем Аскаровым и д.т.н., академиком Турсунпулатом Рискиевым в 1997г. и зарегистрирован ВАКом при КМ Республики Узбекистан под шифром специальности 02.00.22.

В паспорте специальности были четко указаны формула специальности и области исследования предмета. Этот предмет удачно применялся как в научно-педагогической деятельности, так и практике органов Государственного Таможенного Комитета Республики Узбекистан. За прошедшие годы сфера исследования предмета расширилась и методы точного определения цифрового кода товаров согласно товарной номенклатуры внешнеэкономической деятельности (ТН ВЭД) [1], а также методы исследования данного предмета были

усовершенствованы, обогащены современными физико-химическими методами.

До настоящего времени были проведены несколько международных и республиканских конференций, выпущены книги, учебники, методические пособия. Благодаря которым интерес данному предмету сильно возрос и зарубежом. В частности, ученые из Российской Федерации [2-4], Федеративной Республики Германии [5], а также соседних стран СНГ [6] отправили свои отзывы данному предмету, указывая необходимости и расширения этой отрасли науки на мировом уровне. За прошедшие два десятилетия сфера исследования расширилась, а экономическая важность предмета сильно возросла. Поэтому в 2017 г. профессором И.Р.Аскаровым предложен новое название предмету - “Химия товаров” и усовершенствованный вариант паспорта специальности, которые одобрены ВАКом при КМ РУз и присвоен внутриреспубликанский шифр специальности 02.00.09 (постановление ВАК РУз №242/2, от 28.09.2017г.)

Экономическую важность новой специальности можно показать тем фактом, что в результате применения методов предмета “Химия товаров” в частности, практику Государственного Таможенного Комитета РУз за последние 8 лет (с 2008 по 2016 г.г.), в казну Республики сделан приход дополнительная госпошлина в размере более чем 100 млрд. сумов

(около 25 млн. \$USD) по импорту товаров из-за рубежа[7].

«Химия товаров» быстро развивающаяся отрасль науки в Узбекистане. По этой специальности ныне успешно работают два специализированного совета по присуждению ученых степеней доктора философии (PhD) и доктора наук (DSc) по химическим и техническим наукам при Ташкентском Химико-Технологическом институте и при Ферганском госуниверситете. А также ВАКом при КМ РУз присуждаются научные звания старший научный сотрудник, доцент и профессор по «Химии товаров».

По предмету «Химия товаров» выпущены много научных статей, монографий, учебников, учебных пособий. Данная специальность преподаются во всех ВУЗах химического направления страны, а также в колледжах и старших классах общеобразовательных школ.

Суть предмета «Химия товаров» заключается в том, что каждый товар должен иметь точный цифровой код в соответствии химического состава и количеством использованных в нем компонентов, метода переработки сырья, а также цели использования товара и т.д. При этом соответствующий цифровой код товара определяет качества, цену, безопасность, экологическую чистоту данного товара. Ниже приведена формула специальности для лучшего ознакомления читателя задачами и спецификой нового предмета.

Шифр специальности:

02.00.09 – Химия товаров

Формула специальности:

«Химия товаров» – область науки, изучающая химический состав, и структуры компонентов товара, а также влияния состава на качественные показатели товаров (продовольственных, непищевых и производственных) с использованием химических, физико-химических, квантово-химических, физических, биологических, биохимических и других методов. Исследует взаимосвязи между качественными показателями и потребительскими свойствами товаров на основе классификации и сертификации по товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности (ТН ВЭД), исходя из химического, технического состава, происхождения, структуры и других свойств.

До настоящего времени по Республике защищены несколько десятки магистерских, более 10 кандидатских, 2 докторских диссертаций, а также присуждены более 10 научных званий доцента и около 10 профессора по «Химии товаров». Все научные лаборатории по специальности «Химия товаров» в ВУЗах страны начали оснащаться необходимыми научно-лабораторными оборудованием и реактивами. Это еще раз утверждает быстрого развития нового предмета. В последнее время Правительством Узбекистана уделяется особое внимание по развитию «Химия товаров» и ее практической значимости в Республике Узбекистан и за рубежом.

Развитие специальности «Химия товаров» на мировом уровне помогает защите экономики любой страны и здоровья ее населения.

Список литературы:

1. ТН ВЭД РУз, Ташкент, 2012г., 815 стр.
2. Бельский Л.И. Отзыв на новую химическую специальность «ХИМИЯ ТОВАРОВ», ИОХ РАН, Москва, 2017 г.
3. Зайцев С.Ю. Отзыв на новую дисциплину 02.00.09 - «Химия товаров», МБА им. К.И.Скрябина, М., 2018 г.
4. Милаева Е.Р. Отзыв на новую химическую специальность «Химия товаров», МГУ, 2018 г.
5. Butenschoen H. Opinion about a new chemical specialty, Leibniz Universität Hannover, Institut für Organische Chemie Schneiderberg 1B, D-30167 Hannover, Germany, 2017 year.
6. Исобаев М.Д. Отзыв на новую химическую специальность 02.00.09.-«Химия товаров», ИОХ АН Таджикистана, Душанбе, 2017 г.
7. Справка ГТК РУз от 08.02.2017 г.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ИКЦФ-1 В 1М HCL

Нарзуллаев Акмал Холлинович*аспирант Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар***Бекназаров Хасан Сойибназарович***д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник
Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар
E-mail: hasan74@mail.ru***Джалилов Абдулахат Турапович***д-р хим. наук, академик АН РУз, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент*

STUDYING THE EFFICACY OF THE CORROSION INHIBITOR ICCF-1 IN 1M HCL

Akmal Narzullayev*Graduate student of Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p / o Shuro Bazaar***Hasan Beknazarov***Doctor of Technical Sciences Leading Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p / o Shuro Bazaar***Abdulahat Djalilov***D.Sc., Academician, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье изучено оценка ингибирования ингибитора коррозии ИКЦФ-1 в 1М HCl. Установлено, что ИКЦФ-1 ингибирует коррозии стали 20 с максимальной эффективностью ингибирования 96,02% при 30 °С. Среднее значение стандартной свободной энергии адсорбции (ΔG°_{ads}) составляло -14,84 кДж/моль, что утверждает о физической адсорбции.

ABSTRACT

The article studies the evaluation of corrosion inhibition of ICCF-1 in 1M HCl. It is established that ICCF-1 inhibits corrosion of steel 20 with a maximum inhibition efficiency of 96.02% at 30 °C. The average value of the standard free energy of adsorption (ΔG°_{ads}) was -14.84 kJ/mol, which suggests physical adsorption.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, коррозия металла, кротоновый альдегид, кануровая кислота, фосфорная кислота.

Keywords: corrosion inhibitors, metal corrosion, crotonaldehyde, canuric acid, phosphoric acid.

Введение. В настоящее время ингибиторы можно применять практически в любой отрасли промышленности. Применение ингибиторов в нефтяной и газодобывающей промышленности значительно увеличивает срок службы оборудования и трубопроводов, транспортирующих нефть и газ. В настоящее время нефтяная и газодобывающая промышленность

является крупнейшим потребителем ингибиторов коррозии [1-4].

Весьма эффективно применение ингибиторов в металлургической промышленности при травлении проката, труб, стальных изделий, а также в машиностроении при травлении изделий перед окраской,

эмалированием, нанесением гальванических и химических покрытий. В некоторых случаях применение ингибиторов коррозии при травлении является необходимым условием получения высококачественной продукции.

Широко применяют ингибиторы в теплоэнергетике для кислотных промывок оборудования от различного рода минеральных отложений, накипи, что позволяет значительно увеличить теплопередачу и повысить эффективность работы станций [5-7].

Экспериментальная часть. В настоящей работе были изучены олигомерные ингибиторы коррозии, синтезированные в лаборатории на основе производных кротонового альдегида с фосфорной кислотой и циануровой кислотой (ИКЦФ-1).

Испытания проводили в интервале температур 30 – 60 °С с использованием жидкостного термостата, с точностью поддержания температуры $\pm 0,5^\circ$ С. Коррозию стали 20 изучали в 1 М растворе HCl, содержащей различные концентрации ингибитора при различных температурах. Скорость коррозии и адсорбции ингибитора на поверхности металла изучена с помощью гравиметрического анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии. Скорость коррозии стали 20 определялась по соотношению:

$$W = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (1)$$

где Δm - потеря массы (г), S - площадь (m^2) и t - период погружения (день). Процент эффективности ингибирования (IE (%)) рассчитывали по соотношению [8]:

$$IE\% = \frac{W_{\text{неинг}} - W_{\text{инг}}}{W_{\text{неинг}}} \times 100 \quad (2)$$

где $W_{\text{неинг}}$ и $W_{\text{инг}}$ - скорости коррозии в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно.

Результаты и их обсуждение. Анализ проведенных исследований показал, что изменение скорости коррозии и эффективности ингибитора в зависимости от концентрации и температуры ингибитора (таблица 1). Установлено, что при определенной экспериментальной температуре скорость коррозии стали уменьшается с увеличением концентрации ингибитора. В отсутствие и в присутствии определенной концентрации ингибитора скорость коррозии стали уменьшается или остается почти неизменным с ростом температуры, подчиняясь реакциям типа Аррениуса, которые приведены и обсуждены ниже. В литературе [6,8] сообщает, что скорость коррозии железа в кислых растворах примерно удваивается при каждом повышении температуры на 10°C , но в наших случаях наблюдается иная процесс, т.е. с повышением температуры скорость коррозии уменьшается в некоторых случаях, это означает что активность ингибитора увеличивается с повышением температуры, а также значения эффективности ингибитора увеличиваются с увеличением концентрации ингибитора.

Таблица 1.

Данные скорости коррозии стали 20 в 1М HCl в отсутствие и в присутствии различных концентраций ингибитора ИКЦФ-1

Концентрация ингибитора, мг/л	Температура, °С	Скорость коррозии, г/м ² ·день	Эффективность ингибитора, %
0	30	0,0102	—
	40	0,0184	—
	50	0,0281	—
	60	0,0403	—
200	30	0,003375	66,91
	40	0,005854	78,26
	50	0,007027	74,99
	60	0,009316	76,88
300	30	0,001656	83,76
	40	0,003943	78,57
	50	0,005134	81,72
	60	0,008461	79,01
400	30	0,000764	92,51
	40	0,000931	94,94
	50	0,001412	94,97
	60	0,001943	95,17
500	30	0,000458	95,43
	40	0,000736	96,02
	50	0,001031	96,37
	60	0,001738	95,68

Обычно считается, что основной стадией действия ингибиторов в кислотном растворе является

адсорбция на поверхности металла. Это предполагает предположение о том, что коррозионные реак-

ции не должны происходить на участке (или активных участках) поверхности металла, покрытой адсорбированными компонентами ингибитора, в то время как эти реакции коррозии протекали обычно на участке без ингибитора. Соответственно, доля поверхности, покрытой ингибитором ($\theta = \frac{IE\%}{100}$), может зависеть от концентрации ингибитора и температуры раствора. Данные покрытия поверхности (θ) очень полезны при обсуждении характеристик адсорбции.

Когда доля покрытой поверхности определяется как функция концентрации при постоянной температуре, изотерма адсорбции может быть оценена в равновесном состоянии. Зависимость доли покрытой поверхности θ от концентрации C ингибитора была определена изотермой Ленгмюра, в которой предполагается, что на твердой поверхности содержится фиксированное количество адсорбированного ингибитора, и каждый ионизированный поверхность содержит один адсорбированный ингибитор.

Рисунок 1. Изотерма адсорбции Ленгмюра для ИКЦФ-1 на стали 20

Таблица 2.

Константы адсорбции Ленгмюра и изменение свободной энергии при разных температурах

Температура, °C	$K_{\text{Ленгмюра}}, \text{л/г}$	Потеря, г	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}, \text{кЖ/моль}$	$K_{\text{Кинетик}}, \text{л/г}$	y
30	0,254	0,000191	-13,86	0,387	0,37
40	0,196	0,000382	-13,74	0,245	0,42
50	0,446	0,000561	-16,14	0,633	0,23
60	0,284	0,000753	-15,63	0,472	0,34
Среднее значение	0,295	0,000471	-14,84	0,434	0,34

На рис. 1 показаны линейные графики зависимости C/θ от C с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9999$, что свидетельствует о том, что адсорбция подчиняется изотерме Ленгмюра:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_b \quad (3)$$

где C - концентрация ингибитора равновесия, K - константа адсорбционного равновесия, представляющая степень адсорбции (то есть, чем выше значение K тем сильнее адсорбируется ингибитор на поверхности металла), среднее значение K составляло 0,295 л/г который получен из обратной величины пересечения линии графика Ленгмюра, и наклон этой линии близок к единице, что означает, что каждая молекула ингибитора занимает один активный центр на поверхности металла.

Стандартная свободная энергия адсорбции ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) была рассчитана по следующему уравнению:

$$K = \frac{1}{999} \exp \left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}}{RT} \right) \quad (4)$$

где 999 - концентрация воды в растворе, выраженная в г/л, R - газовая постоянная, а T - абсолютная температура. Среднее значение стандартной свободной энергии адсорбции ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) составляло -14,84 кДж/моль. Отрицательное значение $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ обеспечивает спонтанность процесса адсорбции и стабильность адсорбированного слоя на поверхности металла. Как правило, величина $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ до 20 кДж/моль соответствует электростатическому взаимодействию между заряженными молекулами и заряженным металлом, т.е. физической сорбции, если величина $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ составляют -40 кДж/моль или более, то эти процессы связаны с хемосорбцией в результате обмена или перенос электронов от молекул к поверхности металла с образованием координационного типа связи. В литературных данных исследователи предположили, что диапазон $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ процессов химической адсорбции ингибитора в водных средах

лежит между 21 и 42 кДж/моль. Поэтому для настоящей работы значения $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ были рассмотрены в диапазоне физической адсорбции. Из таблицы 2 видно, что максимальное значение абсолютной величины $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ наблюдается при температуре 50°C, затем теплота адсорбции снова снижалась при 60 °С, утверждает на то, что адсорбция соответствует физической адсорбции при этой экспериментальной температуре, и ингибитор ИКЦФ-1 адсорбировался в соответствии с физическим механизмом, т.е. при повышении температуры наблюдается десорбция молекула ингибитора. Кроме того, существенная характеристика изотермы Ленгмюра может быть выражена через безразмерный фактор разделения, R_L , который описывает тип изотермы и определяется как:

$$R_L = \frac{1}{1 + KC} \quad (5)$$

Уменьшение значения R_L указывает на то, что молекула ингибитора сильно адсорбирована. Если $R_L > 1$ то молекулы ингибитора слабо адсорбированы, также если $R_L = 1$ линейный, $0 < R_L < 1$ то молекулы ингибитора среднее адсорбированы, и если $R_L = 0$ адсорбция необратима. В таблице 3 приведены оценочные значения R_L для ингибитора ИКЦФ-1 при различных концентрациях. Было обнаружено, что все значения R_L меньше единицы, что соответствует сильно адсорбционным процессам.

Таблица 3.

Значения безразмерного коэффициента разделения R_L для ингибитора ИКЦФ-1 при различных концентрациях

Концентрация ингибитора, мг/л	R_L			
	30°C	40°C	50°C	60°C
200	0,283	0,337	0,189	0,258
300	0,162	0,203	0,105	0,151
400	0,114	0,143	0,072	0,106
500	0,086	0,116	0,057	0,089

Из вышеперечисленных данных рассчитывали действие адсорбционного ингибитора с чисто механистической кинетической точки зрения [9]. Это отношение может быть выражено следующим образом:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K'C^y \quad (6)$$

или это уравнение можно записать в линейной форме как;

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln K' + y \ln C \quad (7)$$

где K_0 - константа, а y - число молекул ингибитора, занимающих один активный центр. График зависимости $\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ от $\ln C$ дает прямую линию наклона y

и точки пересечения $\ln K'$, как показано на рис. 2. Константа равновесия, соответствующая изотерме адсорбции, определяется как $K = K'^{\frac{1}{y}}$. Значения $y > 1$ подразумевают образование многослойного ингибитора на поверхности металла. Значения $y < 1$ означают, что молекулы данного ингибитора будут занимать более одного активного центра. Поведение констант равновесия, полученных из модели Ленгмюра, было сходным со значениями, полученными из кинетической термодинамической модели. Также значения y были ниже единицы, что указывает на образование монослоя на поверхности металла, которые согласуются с данными изотермами адсорбции Ленгмюра.

Рисунок 2. Кинетическо-термодинамическая модель адсорбции ингибитора ИКЦФ-1 на поверхности стали 20

Механизм действия ингибитора можно определить путем сравнения кажущейся энергии активации, E_a , в присутствии и в отсутствие ингибитора коррозии. Параметры активации, такие как E_a , энтальпия активации, ΔH_a и энтропия активации, ΔS_a , как для коррозии, так и для ингибирования коррозии стали 20 в 1М HCl в отсутствие и в присутствии различных концентраций ингибитора ИКЦФ-1 в диапазоне исследуемых температур. (30 - 60 °C) были рассчитаны на основе графика Аррениуса (уравнение (8)) и переходного состояния (уравнение (9)) [10] соответственно:

$$W = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (8)$$

где W - скорость коррозии, A - постоянная Аррениуса, E_a - кажущаяся энергия активации, а R - универсальная газовая постоянная.

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp \left(\frac{\Delta S_a}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H_a}{RT} \right) \quad (9)$$

где N - это постоянная Авогадро, h - это постоянная Планка, ΔS_a - это изменение энтропии для активации, а ΔH_a - это изменение энтальпии для активации. Как показано на рис. 3 и 4, графики зависимости $\ln(W)$ от $1/T$ и $\ln(W/T)$ от $1/T$ дают прямые линии со склонами $\Delta E_a/R$ и $\Delta H_a/R$ соответственно. Из этих данных могут быть рассчитаны пересечения, которые равны $\ln(A)$ и $[\ln(R/Nh) + (\Delta S_a/R)]$ для уравнений Аррениуса и переходного состояния соответственно. В таблице 4 приведены параметры активации для реакции коррозии стали 20 в HCl.

Рисунок 3. График Аррениуса для коррозии стали 20 в 1М HCl.

Рисунок 4. График переходного состояния для коррозии стали 20 в 1М HCl

Таблица 4.

Параметры активации для коррозии стали 20 реакции в HCl

Концентрация, С (мг/л)	E_a , кДж/моль	ΔH_a , кДж/моль	ΔS_a , кДж/моль·К
0	42,01	43,39	-0,054
100	43,97	41,63	-0,072
200	45,67	42,92	-0,068
300	45,46	42,94	-0,067
400	46,63	44,86	-0,062
500	47,68	45,01	-0,065
Среднее значение	45,23	43,46	-0,064

Полученные результаты показали положительный результат как для E_a , так и для ΔH_a , что отражает эндотермический характер процесса коррозии. Значения E_a и ΔH_a изменяются одинаково, очевидно видно, что энергия активации слегка увеличивается в присутствии ингибитора. Это указывает на то, что реакция коррозии стали ингибируется ингибитором ИКЦФ-1, следовательно, поддерживает явление физической адсорбции. Увеличение энергии активации в присутствии добавок означает физическую адсорбцию. Отрицательные значения ΔS_a указывает на больший порядок, возникающий в процессе активации. Это может быть достигнуто путем образования

активированного комплекса, представляющего собой ассоциацию или фиксацию с последующей потерей степени свободы системы во время процесса.

Заключение. ИКЦФ-1 ингибирует коррозии стали 20 с максимальной эффективностью ингибирования 96,02% при 30 ° С и максимальным уровнем концентрации ингибитора. Адсорбция ингибитора подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра путем образования монослоя на поверхности металла, этот результат был подтвержден применением термодинамической адсорбционной модели. Значения теплоты адсорбции были низкими, что указывало на физическую адсорбцию на поверхности металла.

Список литературы:

1. Эшмаматова Н.Б. Синтез и физико-химическое исследование олигомерных ингибиторов коррозии // Приволжский научный вестник. № 8 (24), том 1 – 2013. – С. 8-12.
2. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И. Исследование эффективности разработанных олигомерных ингибиторов в производственных условиях электрохимическими методами // Приволжский научный вестник. – Ижевск, 2012. – № 12. – С. 4-12.
3. Эшмаматова Н.Б. Ингибирование коррозии металлов на основе новых фосфорорганических ингибиторов // «Зелёная химия» в интересах устойчивого развития: материалы I Респуб. науч.-практ. конф. – Самарканд, 2012. – С. 198-200.
4. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение антикоррозионных свойств новых олигомерных ингибиторов коррозии // Композиционные материалы. 2014. -№3. –С. 20-24.
5. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Защита стали от коррозии олигомерными ингибиторами и их композициями // Химия и химическая технология. -2015. -№1. –С. 50-52.
6. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Синтез и исследование олигомерного ингибитора коррозии ИКС-АЭХГ-1 // Сборник тезисов докладов V международной конференции школы по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград. 2015. –С. 35.
7. A.S. Yaro, N.Sh. Abdul Masih, A.A. Khadom, The influence of temperature on corrosion inhibition of carbon steel in air saturated 7N H₃PO₄ by potassium iodide, Iraqi J. Chem. Petrol. Eng. 1 (2000) 83-87.
8. A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract, Corros. Sci. 47 (2005) 385-395.
9. A.A. Khadom, A.S. Yaro, A.S. AlTaie, A.A.H. Kadum, Electrochemical, activations and adsorption studies for the corrosion inhibition of low carbon steel in acidic media, Portug. Electrochim. Acta 27 (6) (2009) 699-712.
10. A.Y. Musa, A.A. Khadom, Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, Mohd Sobri Takriff, Kinetic behavior of mild steel corrosion inhibition by 4-amino-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 41 (2010) 126-128.

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 2(56)
Февраль 2019

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 05.02.19. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 2,5. 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