UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 6(60)

Июнь 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. – № 6(60). М., Изд. «МЦНО», 2019. – 76 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/6-60>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2019.60.6

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2019 г.

Содержание	
Биологические науки	6
Общая биология	6
Экология (по отраслям)	6
ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ БАССЕЙНОВ ОРЕНБУРГА НА ПРИМЕРЕ Р.УРАЛ	6
Кануникова Яна Сергеевна	
Кануникова Елена Александровна	
НОВЫЕ СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ И УЛУЧШЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	10
Турсунова Ирода Нематовна	
Раббимов Хасан Туробоевич	
Норов Шухрат Сувонович	
Фарманова Маликахон Убайдулло кизи	
Сафоев Фарид Ботирович	
Физико-химическая биология	13
Молекулярная биология	13
БАКУЛОВИРУСНАЯ СИСТЕМА ЭКСПРЕССИИ, КАК БЕЗОПАСНАЯ И ЭФФЕКТИВНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕКОМБИНАНТНЫХ БЕЛКОВ	13
Хасанов Шухрат Шавкатович	
Сасмаков Собирджан Анарматович	
Абдурахманов Жалолиддин Мирджамильевич	
Аширов Ойбек Норбой ўгли	
Азимова Шахноз Садыковна	
Химические науки	17
Аналитическая химия	17
ГАЗОАНАЛИЗАТОР (ТПГ-СН ₄) ДЛЯ МОНИТОРИНГА МЕТАНА НА ОСНОВЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ	17
Эшкобилова Мавжуда Эргашбаевна	
Насимов Абдулло Мурадович	
Биоорганическая химия	21
БИОДИЗЕЛЬ – АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ	21
Бердиев Нодир Шарифович	
Зиявитдинов Жамолитдин Фазлитдинович	
Фазлиддинов Шамсиддин Жамолитдинович	
Саъдуллаев Шохрух Тулкин угли	
Шеримбетов Санжар Гулмизоевич	
СТРОЕНИЕ ЛУТЕРГИНА	27
Аликулов Рустам Валиевич	
Тураев Хайит Худайназарович	
Алимназаров Бекмурод Хуррамович	
Суюнов Жаббор Рузибоевич	
Гелдиев Юсуф Аллаярович	
СТРОЕНИЕ 12-ДЕМЕТИЛПРЕГЕКОЛИНА	30
Аликулов Рустам Валиевич	
Тураев Хайит Худайназарович	
Атамуродова Дилором Маматмуминовна	
Алимназаров Бекмурод Хуррамович	
Дурмонова Сайёра Соатмуродовна	
Высокомолекулярные соединения	34
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ВЯЗКИХ СИСТЕМ ПРИ ПЕЧАТАНИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ	34
Султонов Шавкат Абдуллаевич	
Амонов Мухтор Рахматович	

Коллоидная химия	39
ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ АММИАКА В ЦЕОЛИТЕ NaX	39
Рахматкариева Фируза Гайратовна	
Абдурахмонов Эльдор Баратович	
Худайбергенов Мансур Сабурович	
Математическая и квантовая химия	43
ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СТАТИКИ ПРОЦЕССА	43
ВЫПАРИВАНИЯ ЭКСТРАКТА ЛАКРИЧНОГО КОРНЯ	
Мусаева Рано Халиковна	
Салиева Олима Камаловна	
Кулдашева Фируза Салимовна	
Мусаева Нигина Хамидовна	
Неорганическая химия	47
ИЗУЧЕНИЕ ДОЗ КОАГУЛЯНТОВ ПРИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНОГО	47
ПРОИЗВОДСТВА	
Амонова Матлуба Мухтаровна	
Равшанов Казокмурод Асадович	
Амонов Мухтар Рахматович	
ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ	50
ХАРАКТЕРИСТИКИ АЗОТ И ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО ЛИГАНДА	
Касимов Шерзод Абдузаирович	
Тураев Хайит Худайназарович	
Джалилов Абдулахат Турапович	
Чориева Нигора Бароталиевна	
Амонова Нодира Давлатовна	
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	54
Cu (II), Ni (II), Co (II) И Zn (II) АЦЕТАМИДА	
Мукимова Гулвар Жумаевна	
Аллабердиев Фарход Хамроевич	
Каримов Азизбек Дониёр ўғли	
Зарипова Райима Шарифовна	
Нефтехимия	57
СВОЙСТВА СУЛЬФАНОЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО	57
ПОЛИЭТИЛЕНА	
Бектурдиев Гулом Мавлонбердиевич	
Султонов Садулла Бахриддинович	
Юсупов Сухроб Кахрамонович	
Юсупов Фарход Махкамович	
Салихова Озода Абдуллаевна	
Пулатов Голибжон Муродович	
Органическая химия	61
СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНО-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ	61
С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСАЛАТА МЕДИ (II)	
Кенжаев Даврон Ражабович	
Джалилов Абдулахат Турапович	
Тураев Хайит Худайназарович	
Гелдиев Юсуф Аллаярович	
Физическая химия	64
ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ «ИК-МА-16» НА ОСНОВЕ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА	64
И МОНОЭТАНОЛАМИНА	
Нарзуллаев Акмал Холлинович	
Бекназаров Хасан Сойибназарович	
Джалилов Абдулахат Турапович	
Панжиев Арзикул Холлиевич	

Ниёзова Дилноза Бахтияровна
Кодирова Нилуфар Козимовна
Курбанова Латофат Мамадиёровна
Акбаров Хамдам Икрамович
Каттаев Нуриддин Тураевич

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ****ЭКОЛОГИЯ (ПО ОТРАСЛЯМ)****ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
ВОДНЫХ БАССЕЙНОВ ОРЕНБУРГА НА ПРИМЕРЕ Р.УРАЛ****Кануникова Яна Сергеевна***студент, 1 курс лечебный факультет, Оренбургский государственный медицинский университет**РФ, г. Оренбург**E-mail: [yana_kanunikova@mail.ru](mailto: yana_kanunikova@mail.ru)***Кануникова Елена Александровна***канд. мед. наук, доцент Оренбургского государственного медицинского университета**РФ, г. Оренбург**E-mail: [kanunikova@mail.ru](mailto: kanunikova@mail.ru)***ASSESSMENT OF ENVIRONMENTAL CONDITION
WATER POOLS OF ORENBURG ON THE EXAMPLE OF R. URAL****Iana Kanunikova***student, 1 course medical faculty, Orenburg state medical university**Russia, Orenburg***Elena Kanunikova***candidate of Science, docent of Orenburg state medical university**Russia, Orenburg***АННОТАЦИЯ**

В работе проводится оценка экологического состояния р.Урал Оренбургской области (в районе города Орска) на основе мониторинга генотоксического загрязнения донных отложений. С помощью анализа митотического индекса определялась митотоксическая активность, а с помощью ана-телофазного метода учета хромосомных aberrаций определялась мутагенная активность донных отложений исследуемых участков р. Урал.

ABSTRACT

In work assesses the ecological state of the Ural river in the Orenburg region (near the city of Orsk) on the basis of monitoring of genotoxic pollution of bottom sediments. By analyzing the mitotic index was determined by cytotoxic activity of bottom sediments using Ana-telephase method of accounting for chromosomal aberrations were determined mutagenic activity of bottom sediments of the investigated sections of the Ural river.

Ключевые слова: мониторинг, донные отложения, хромосомные aberrации, митотический индекс, генотоксического загрязнения.

Keywords: monitoring, bottom sediments, chromosomal aberrations, the mitotic index, genotoxic pollution.

Глобальной проблемой экологии является загрязнение окружающей среды, в том числе и гидросферы. Причиной этого являются как естественные, так и антропогенные источники, что в современном мире

наиболее значимо. Наиболее значимыми для экосистемы является химическое воздействие. Загрязнители вызывают мутации разного уровня: генные (нарушения нуклеотидной последовательности

ДНК), геномные (нарушения числа хромосом, в основе которого лежит не расхождение хромосом в ходе митоза и мейоза), хромосомные (нарушения структуры хромосом). Кроме этого загрязнители могут замедлять или ускорять пролиферативные процессы.

В Оренбургской области состояние водных ресурсов считается очень тяжелым. Большое число промышленных предприятий Оренбуржья усугубляют экологическую обстановку водоемов нашего края. Отмечается поступление недостаточно очищенных сточных вод в реки региона. Наибольшую опасность имеют тяжелые металлы (ТМ) и органическое загрязнение.

Цель работы: оценить экологическое состояние региона с помощью мониторинга мутагенной и митотоксической активности донных отложений р.Урал (район г.Орск).

Интерес изучения г.Орска связан с тем, что на его территории находится крупное промышленное предприятие - Орско-Халиловский металлургический комбинат, а так же Орский Никель-комбинат. Потребление воды в промышленных целях – основной фактор, определяющий потери водостока, а промышленное водоотведение – наиболее опасный источник загрязнения.

Пробы отбирались в двух пунктах: в черте города Орска (пункт 1) и выше г. Орска (пункт 2, в посёлке Новоказачий). В качестве контроля использовалась оценка корешков, выращенных на дистиллированной воде.

В качестве материалов исследования были взяты:

- лук *Allium cepa* – так как данный биотест не требует знания кариотипа и идентификации типов повреждений хромосом, является простым, экономичным и достаточно чувствительным для определения мутагенности;

- и донные отложения (ДО) реки Урал. Преимуществом ДО является их высокая аккумуляционная способность, в результате чего они являются депо мито- и генотоксикантов.

В ходе исследования анализировались показатели митотического индекса (МИ) для определения митотоксической активности с учетом митостимулирующего (МСЭ) и митозугнетающего (МУЭ) эффекта, и ана-телофазного метода учета хромосомных aberrаций (ХА) – для определения мутагенной активности ДО исследуемых участков р. Урал.

Интегральная оценка мутагенной и митотоксической активности проводилась с использованием таких показателей, как «выраженность» данных эффектов в баллах (с использованием специальных таблиц).

Пространственное распределение генотоксической активности ДО показала наличие загрязнения р.Урал в изучаемых пунктах. Регистрация генотоксической активности проводилась путем изменения показателей мутагенного и/или митотоксического эффекта(ов).

Анализ МИ и фазных индексов выявили митотоксическую активность ДО в изучаемых пробах, проявившуюся в МУЭ и МСЭ эффектах (рис. 1).

Результаты исследования в городе Орске показали наибольший МУЭ (17 баллов), т.к. при действии водной вытяжки ДО с этой станции на апикальную меристему *All. cepa* митотический индекс был на 5,12% меньше, чем в контроле (табл. 4). Интерпретация показателей фазных индексов на данной станции свидетельствовала об уменьшении пролиферативной способности метестематической ткани, что было связано с бифазной задержкой митоза: замедление профазы на 3% и метафазы на 7,35% (рис. 1).

Рисунок 1. Оценка митотического индекса и выраженности митотоксического эффекта

Данные результаты говорят о том, что поллютанты, аккумулированные в грунтах, повреждают хромосомы, нарушают репликацию и влияют на митотический аппарат клетки. Результатом последнего нарушения является изменение подвижности хромосом и задержка цитокинеза.

Выше города Орска по течению р.Урал (ст.2) зарегистрирован слабый (2 балла) МСЭ. МИ оказался на 0,6% выше, чем в контроле (рис. 1,2). Это связано с ускорением про- и анафазы митоза: профазный индекс меньше контроля на 4,55% (50,51% против 55,05% в контроле), а ана-телофазный почти на 14% (11,47% в пробе и 25,46% контроль). Величина метафазного индекса наоборот увеличилась на 18,53% (38,02% против 19,49% контроля). Значительное замедление митоза на метафазе (в пробе по сравнению с контролем и в сравнении с пробой 1, что ниже г.Орска) говорит об аккумулировании в донных отложениях веществ, которые влияют на подвижность хромосом и задерживают цитокинез. Учитывая, что подвижность хромосом напрямую зависит от веретено деления, следует вывод, что произошло повреждение митотического аппарата или кинетохора хромосом.

Оценивая пространственное распространение мутагенов следует вывод о неблагоприятной гено-

токсической ситуации на станции 1, что в черте города Орск. Частота хромосомных aberrаций в апикальной меристеме проросток корешков лука при воздействии ВВДО (водных вытяжек ДО), полученных с данной станции, составил 12,03%, а в контроле 3,20%. Увеличение на 8,83% соответствует мутагенному эффекту в 1 балл, что интерпретируется как слабый мутагенный эффект. В ходе анализа типов хромосомных aberrаций было выявлено увеличение доли мостов на 0,04% и «отставаний» – на 4,15%.

Полученные данные свидетельствуют о присутствии мутагенного эффекта в черте г.Орск. Поллютанты, приведшие к повреждению митотического аппарата, и тем самым нарушавшие подвижность хромосом и приведшие к задержке цитокинеза, привели и к увеличению хромосомных aberrаций («мостов» и «отставаний»), т.е. стали мутагенной активности. То есть имеет место и митогенное и митотоксическое влияние на наследственный аппарат клеток меристемы лука.

На станции 2 (выше по течению реки от промышленного города Орска) в ДО мутагенный эффект не зарегистрирован (табл. 1), но слабый МСЭ свидетельствует, хоть и о незначительном, но все же загрязнении данного участка р.Урал.

Таблица 1.

Мутагенная активность донных отложений реки Урал

№	Объект(тип мутаций)	<i>Allium cepa</i> Хромосомные aberrации, %	Разница с контролем, %	Выраженность мутагенной активности, баллы	Уровень мутагенного эффекта
	Название станции				
	Контроль	3,20±0,99			
1	Точка отбора донных отложений в черте г. Орска	↑12,03±3,23*	8,83	1	слабая
2	Пос. Новоказачий, выше г. Орска	↑6,36±1,55	3,16	0	отсутствует

Примечание: * - различие между контролем и опытом достоверно при $p \leq 0,05$.

Изучение результатов оценки митотического, а далее и фазного индексов на данных станциях тоже свидетельствовали о неблагоприятной обстановке в данных населенных пунктах.

На ст.1 (г. Орск) зарегистрирован наибольший МУЭ (5,12 баллов). МИ на данной станции составил 14,28%, что на 5,12% меньше по сравнению с контролем (19,40%). Изучение фазных индексов этой станции показал, что пролиферация меристематической ткани снижена. Это связано с замедлением ана-телофазы более чем на 10% (15,11 и 25,46). Это говорит о присутствии веществ, повреждающих митотический аппарат (веретено деления и/или кинетохоры хромосом), что приводит к нарушению подвижности хромосом и задержке цитокинеза.

На ст. 2, что выше г.Орска по течению Урала, зафиксирован слабый МСЭ (2 балла). МИ составил 20,00%, а в контроле 19,40%. Зафиксированы задержки, как профазы, так и ана-телофазы, но при этом отмечалось ускорение метафазы. Профазный индекс был меньше контроля на 4,55% (50,51%; 55,05), а ана-телофазного почти на 14% (11,47 и 25,46). Величина метафазного индекса наоборот показала ускорение на 18,53% (38,02 – в пробе и 19,4% - контроль).

Исходя из этого следует вывод о митозугнетающем эффекте в г.Орск, где уменьшение пролиферации меристемы было связано с низкой скоростью прохождения ана-телофазы. Это говорит о накоплении в ДО преимущественно веществ, повреждающих веретено деления и/или кинетохоры хромосом.

Таким образом, неблагоприятная генотоксическая ситуация в районе г.Орска связана с определенным пространственным распределением мутагенов. Частота хромосомных aberrаций в клетках проростков лука была превышена, что дало основание сделать вывод о мутагенной активности (1 балл) на исследуемой территории. Это слабый, но все же мутагенный эффект.

Частота хромосомных «поломок» также была превышены: частота мостов 0,04%, а отставаний – 4,12%.

В ходе исследования ВВДО установлено присутствие в реке Урал на исследованных станциях присутствие загрязняющих веществ. Наиболее неблагоприятная ситуация (наличие мутагенного и МУЭ) зарегистрирована в

г.Орск, где установлено снижение пролиферативной способности метестематической ткани, связанное с замедлением как про-, так и метафазы митоза.

Загрязнители, присутствующие в грунте, стали причиной хромосомных aberrаций, что зарегистрировано в виде увеличения доли мостов и отставаний, что говорит о мутагенной активности ДО.

Все это свидетельствует об аккумуляции митотоксикантов и митогенов в ДО реки Урал в черте г.Орск и говорит о неблагоприятной генотоксической ситуации в зоне исследования.

Список литературы:

1. Алов И.А. Цитофизиология и патология митоза. М.: Медицина; 1972.
2. Архарова И.А., Трушин М.В. Растительные тест-системы для определения генотоксичности потенциальных лекарственных средств. Наука в информационном пространстве. В кн.: Материалы VIII междунар. научно-практической конференции. Днепропетровск; 2012; Т. 2: 3-5.
3. Боев В.М., Куксанов В.Ф., Быстрых В.В. Химические канцерогены среды обитания и злокачественные новообразования. М.: Медицина; 2002.
4. Бондаренко Л.В., Дукельская А.В. Методы тестирования генетической активности факторов окружающей среды. Экологическая генетика. 2007; 5(1): 42-44.
5. Винокуров Ю.И., Чибилев А.А., Красноярова Б.А., Павлейчик В.М., Платонова С.Г., Сивохип Ж.Т. Региональные экологические проблемы в трансграничных бассейнах рек Урал и Иртыш. Известия Российской академии наук. Серия географическая. 2010; (3): 95–104.
6. Дубинина Л.Г. Мутагенная активность природных отложений и искусственных водоемов Астраханской области. Генетика. 1996; 32(4): 584-589.
7. Прохорова И.М., Ковалева М.И., Фомичева А.Н. Генетическая токсикология: лабораторный практикум. Ярославль: ЯрГУ; 2005.
8. Прохорова И.М., Фомичева А.Н., Ковалева М.И., Бабаназарова О.В. Пространственная и временная динамика мутагенной активности воды оз. Неро. Биология внутренних вод, приложение. 2008; (2): 17-23.
9. Фомичева А.Н. Пространственно-временная динамика генотоксической активности воды малой реки в условиях многофакторной антропогенной нагрузки: на примере р. Которосль: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Астрахань; 2004.
10. Шевелуха В.С., Блиновский И.К., Хрусталева Л.И., Головнина А.М. Методические рекомендации по комплексной оценке генетического риска применения фиторегуляторов в растениеводстве. М.: МСХА; 1992.

НОВЫЕ СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ И УЛУЧШЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Турсунова Ирода Нематовна

*PhD по техническим наукам, доц. кафедры безопасности жизнедеятельности,
Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: iroda_tursunova74@mail.ru*

Раббимов Хасан Туробоевич

*старший преподаватель кафедры безопасности жизнедеятельности,
Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: rabbimov.hasan@mail.ru*

Норов Шухрат Сувонович

*ассистент кафедры гуманитарных наук, Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои*

Фарманова Маликахон Убайдулло кизи

*студентка направления «Металлургия», Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои*

Сафоев Фарид Ботирович

*студент направления «Металлургия», Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои*

NEW UTILIZATION METHODS OF GREENHOUSE GASES AND ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT

Iroda Tursunova

*PhD on Engineering Sciences, Associate Professor of Life Safety Chair, Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

Hasan Rabbimov

*Senior Lecturer of Life Safety Chair, Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

Shukhrat Norov

*Assistant of Humanities Chair, Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

Malikahon Farmanova

*Student of "Metallurgy Industry", Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

Farid Safoyev

*Student of "Metallurgy Industry", Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

АННОТАЦИЯ

В статье приводятся исследования процесса поглощения выбросных нитрозных газов производства получения азотной кислоты с низкой концентрацией водными суспензиями фосфоритов в реальных производственных условиях, установлена полная воспроизводимость результатов лабораторных исследований и получен конечный

продукт – азотфосфоркальциевый концентрат, а также снижение содержания выбросных нитрозных газов в атмосферу от 0,7%-1,0% до 0,015%, что соответствует экологическим нормам выброса (ПДК 0,02%) НГ в окружающую среду и указывает на экологическую эффективность разработанного способа.

По результатам исследования процесса переработки различных видов низкосортных фосфоритов (13-18% P_2O_5) в системе «фосфорит- NO_2 - H_2O » и использования в качестве жидкой фазы циркулирующего отработанного раствора (ЦОР) установлено протекание декарбонизации карбонатных составляющих фосфорита, повышение содержания P_2O_5 и активирование фосфатных составляющих.

В данных исследованиях приводятся оптимальные параметры разработанного способа переработки низкосортных фосфоритов с выбросными нитрозными газами в водной среде. Предлагаемый способ позволяет использовать забалансовые низкосортные фосфатные руды, токсичные выбросные нитрозные газы и снижает себестоимость 1 тонны азотной кислоты на АО «Навоiazot».

ABSTRACT

The article presents the study of the process of absorption of nitrous exhaust gases produced in the production of nitric acid with a low concentration of aqueous phosphorite suspensions in actual production conditions, the full reproducibility of laboratory research results is obtained, and the final product is obtained: nitrogen phosphorus calcium concentrate, as well as a decrease in the content of nitrous emissions into the atmosphere from 0.7 % - 1.0% to 0.015%, which corresponds to the environmental emission standards (MPC 0.02%) of NG into the environment and indicates environmental high efficiency of the developed method.

According to the results of the study of the processing of various types of low-grade phosphorites (13-18% P_2O_5) in the phosphorite- NO_2 - H_2O system and using the circulating waste solution (CPA) as the liquid phase, decarbonization of carbonate components of phosphorite was found, increasing the P_2O_5 and activation of phosphate components.

In these studies, the optimal parameters of the developed method for processing low-grade phosphorites with discharged nitrous gases in the aquatic environment are given. The proposed method allows the use of off-balance low-grade phosphate ores, toxic exhaust nitrous gases and reduces the cost of 1 ton of nitric acid at JSC «Navoiiazot».

Ключевые слова: фосфатная порода, азотно-фосфорно-кальциевые удобрения, водная суспензия, пульпа, азотистые газы, нитрит и нитрат кальция.

Keywords: phosphate rock, nitrogen-phosphorus calcium fertilizer, aqueous suspension, pulp, nitrous gases, calcium nitrite and nitrate.

Известно, что в азотно-туковой промышленности давно насущной проблемой являются выбросные нитрозные газы, а также разработка способов уменьшения объемов их выброса и утилизации. До сегодняшнего дня эта проблема еще не нашла своего исчерпывающего решения.

В настоящее время при производстве получения азотной кислоты на протяжении многих лет в атмосферу выбрасывается большое количество газов – окислов азота (N_xO_y). Рассеивание окислов азота происходит в радиусе 20-30 км и более, что является причиной ухудшения состояния окружающей атмосферной среды со всеми вытекающими отсюда негативными последствиями, вплоть до сокращения жизни людей Навоийского региона и близлежащих районов Бухарской и Самаркандской областей.

Несмотря на все применяемые меры по утилизации и уменьшению выбросов нитрозных газов, существующие очистные устройства не обеспечивают полной очистки выбросов от этих газов, поэтому данная проблема и по сей день является актуальной социальной проблемой, требующей как экологического, так и технического решения.

В данной работе приводятся результаты подробного и тщательного изучения способов утилизации выбросных нитрозных газов суспензией низкосортных фосфоритов.

Экспериментальная часть. Опытные производственные испытания были проведены в цехе № 5 производства азотной кислоты АО «Навоiazot». Основ-

ной идеей проведенных исследований являлось осуществление поглощения после абсорбционных нитрозных газов в водной суспензии низкосортных фосфоритов Центрального Кызылкума. Для реализации вышесказанного при проведении опытов источником оксидов азота была подобрана газовая смесь, выходящая из абсорбционной колонны и подходящая к башне каталитической очистки нитрозных газов. Содержание компонентов в поступающей смеси газов составляет: $N_xO_y = 0,68 \div 0,93$ об.%. В качестве поглотителя использовали низкосортные фосфориты Центрального Кызылкума состава (мас.%): P_2O_5 13-15%, CO_2 – 19%, CaO – 46%.

При поглощении в водной суспензии нитрозные газы превращаются в нитрат- и нитрит-ионы с образованием H^+ -ионов, которые способствуют разложению фосфатно-карбонатных составляющих.

В результате поглощения нитрозных газов образуется пульпа, в которой постепенно увеличивается общее содержание азота и доходит до 6%, в виде нитрато- и нитритных солей. Необходимо отметить, что после пропускания нитрозных газов из адсорбционной колонны с исходным содержанием $N_xO_y = 0,68 \div 0,93$ об.% через суспензии фосфорита в двух последовательных реакторах содержание их на выходе понижается до 0,08 об.%, т. е. уменьшается в $8,2 \div 11,6$ раза.

Очевидно, что такое количество нитрозных газов способствует образованию умеренной кислотной реакционной среды. Однако максимальная кислотность

$pH = 3$, достигающаяся в реакционной смеси, оказывается достаточной для разложения фосфоритов и карбонатов, но недостаточной для разрушения силикатно-фтористых составных частей фосфорита [3]. Об этом свидетельствует сравнение значений pH пульпы и $pH \leq 2$ растворения фторидов Ca^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , РЗЭ и образования кремниевой кислоты. Следовательно, можно заключить, что силикаты и фториды указанных ионов остаются в составе твердой фазы как нерастворимый остаток, составляющий 25% от общей массы фосфорита после переработки. Хлориды – $MeCl_2$ и $MeCl_3$ – растворяются, и, как показывают результаты анализа на Cl^- -ионы, в твердой фазе и в растворе их количество незначительно. Это, видимо, вызвано не только обменно-разлагающим, но и проявлением окислительно-вытесняющего эффекта нитрозными газами хлор-ионов.

Переработанный фосфорит отличается от исходного большим содержанием P_2O_5 и характеризуется повышенной усвояемостью фосфорного ангидрида от 10,5% ($pH = 6$) до 11,2 ($pH = 3$) по лимонной кислоте, от 7,9% ($pH = 6$) до 9,9% ($pH = 3$) по трилону-Б соответственно. Это означает, что образовавшаяся пульпа после поглощения нитрозных газов обладает более высоким качеством по фосфорнокислому составляющему [4; 5].

Карбонаты также подвергаются ступенчатому разложению с образованием сначала HCO_3^- , а потом с выделением CO_2 . При этом декарбонизация низкосортных фосфоритов достигает 95-98%. Хотелось бы

отметить, что такая же степень декарбонизации достигается при переработке фосфорита в сернокислотной, азотнокислотной и фосфорнокислотной переработке при 110% и более нормы расхода кислоты.

В результате проведенных опытных исследований процесса поглощения выбросных нитрозных газов с низкой концентрацией (до 1%) в реальных производственных условиях ($P = 2,2-2,5$ атм, $v = 8$ л/мин, $T:Ж = 1:2$) достигнуто понижение содержания выбросных окислов азота в атмосферу от 0,7%-1,0% до 0,015%, т. е. как минимум в 8,2 раза. Это значительно ниже требуемой экологической нормы (0,02%) выброса окислов азота в окружающую среду. Таким образом, степень утилизации окислов азота, выбрасываемых в атмосферу, достигает 98,3% [1; 2].

Эффективность разработанной технологии определяется снижением выбросов в атмосферу количества выбросных нитрозных газов до требуемого минимума, отсутствием расходов на каталитическую очистку нитрозных газов, теплоэнергетических затрат на переработку фосфатного сырья, возможностью вовлечения в переработку забалансовых и низкосортных фосфоритов. Себестоимость производимой азотной кислоты на АО «Навоиазот» за счет использования нитрозных газов и получения дополнительного фосфоконцентрата снижается, что указывает на достаточную экологическую эффективность разработанного способа.

Список литературы:

1. Изучение растворения нитрозных газов в системе « NO_2 - ВОДА» / У.М. Мардонов, И.Н. Турсунова, З.Ф. Шукурбекова, Г.К. Журабекова // Сб. тез. Междунар. конф. молодых специалистов. – Томск, 2008.
2. Нурмуродов Т.И., Мардонов У.М., Турсунова И.Н. Использование диоксида азота в переработке фосфоритов Центрального Кызылкума // Сб. тез. Междунар. конф. «Ресурсосберегающие и современные технологии в горнодобывающих отраслях». – Бишкек: Кирг.-росс. русскославянский ун-т, 2004.
3. Ошакбаев М.Т. Активация и переработка низкосортного фосфорсодержащего сырья // Химическая технология. Контроль и управление. – 2006. – № 1. – С. 12-17.
4. Получение аммофосфата из рядовой муки и термоконцентраты фосфоритов Центральных Кызылкумов / Ш.С. Намазов, З.М. Турсунова, Т. Сатторов и др. // ДАН РУз. – 2003. – № 3. – С. 51-56.
5. Шукурова С.С., Таджиев С.М. Переработка бедных фосфоритов Центральных Кызылкумов // Узб. хим. журнал. – 2003. – № 6. – С. 40-43.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ**МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ****БАКУЛОВИРУСНАЯ СИСТЕМА ЭКСПРЕССИИ, КАК БЕЗОПАСНАЯ И ЭФФЕКТИВНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕКОМБИНАНТНЫХ БЕЛКОВ****Хасанов Шухрат Шавкатович**

младший научный сотрудник, Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sh.sh.hasanov@mail.ru

Сасмаков Собирджан Анарматович

канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Абдурахманов Жалолиддин Мирджамильевич

младший научный сотрудник, Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Аширов Ойбек Норбой ўгли

младший научный сотрудник, Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Азимова Шахноз Садыковна

д-р биол. наук, проф., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

BACULOVIRUS EXPRESSION SYSTEM, AS A SAFE AND EFFICIENT EXPRESSION SYSTEM FOR OBTAINING RECOMBINANT PROTEINS**Shuhrat Khasanov**

junior researcher Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy of Sciences at Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Sobirdjan Sasmakov

candidate of Science, senior researcher Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy
of Sciences at Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Jaloliddin Abdurakhmanov

junior researcher Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy of Sciences at Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Oybek Norboy og'li Ashirov

junior researcher Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy of Sciences at Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Shakhnoz Azimova

doctor of Science, prof. Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy of Sciences at Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

На сегодняшний день для получения рекомбинантных белков успешно используются системы экспрессии «бакуловирусы/клетки насекомых» так как рекомбинантные белки, получаемые в этих системах по своим функциональным параметрам неотличимы от их природных аналогов и характеризуются высоким выходом. Рекомбинантные бакуловирусы получаемые на основе данного вируса и клетки/личинки насекомых в качестве биореактора позволяют получить целевой белок безопасным и эффективным способом.

ABSTRACT

Today, for the production of recombinant proteins, baculovirus / insect cell expression systems have been successfully used, since the recombinant proteins produced in these systems are indistinguishable from their natural counterparts in their functional parameters and are characterized by high yield. Recombinant baculoviruses obtained on the basis of this virus and insect cells / larvae as a bioreactor make it possible to obtain the target protein in a safe, effective way.

Ключевые слова: AcMNPV - вирус множественного ядерного полиэдроза (калифорнийской совки), ВЯП – вирус ядерного полиэдроза, GFP – зеленый флуоресцентный белок, FBS – эмбриональная телячья сыворотка, БОЕ – бляшкообразующие единицы.

Keywords: AcMNPV - Autographa californica Multiple Nuclear Polyhedrosis, NPV – nuclear polyhedrosis virus, GFP- Green Fluorescent Protein, FBS- Foetal Bovine Serum, BOE - plaque forming units.

Введение

На сегодняшний день бакуловирусовая векторная система успешно применяется для доставки генетической информации в клетки эукариот *in vitro* и ее использование для доставки генов *in vivo* продолжает расширяться. Векторы на основе бакуловирусов находят все большее применение в фундаментальной и прикладной биологии, в биомедицине, для разработок, направленных на создание методов диагностики, вакцинации. В связи с этим является актуальным показать, что вирусы насекомых высокоспецифичные и безопасны для человека и сельскохозяйственных животных, а также не загрязняют среду обитания.

Из литературных данных известно, что бакуловирусы представляют довольно обширное семейство вирусов, поражающих исключительно членистоногих, преимущественно представителей класса Насекомые (*Insecta*) отряда Чешуекрылые (*Lepidoptera*) [1]. Бакуловирусы характеризуются рядом преимуществ, например, отсутствием выраженной цитотоксичности в клетках млекопитающих *in vitro* даже при введении больших (500 БОЕ) доз вируса, что свидетельствует о безопасности бакуловирусных векторов [2]. Бакуловирусы не реплицируются в клетках млекопитающих [3], способны трансдуцировать широкий спектр типов клеток и тканей [6], и, благодаря структуре генома и вирусных частиц, включать большие (до 30 тыс. н.п.) фрагменты гетерологичной ДНК [4]. Показано, что при трансдукции бакуловируса не изменяется потенциал дифференцировки и спектр поверхностных маркеров клеток [5].

Однако ранее в экспериментах для доставки генов в клетки млекопитающих, где были использованы векторы на основе вирусов ядерного полиэдроза AcMNPV [6], было показано, что экспрессия генов в клетках млекопитающих в составе бакуловирусов выявлялась только при встраивании генов под контроль цитомегаловирусного (CMV) IE-промотора и промотора из вируса саркомы рауса (RSV) [7,10], CAG-кассета, включающая IE-энхансер цитомегаловируса, промотор гена β -актина цыпленка и сигнал полиаденилирования гена β -глобина кролика, также эффективно запускает экспрессию во многих типах

клеток и проявляет себя более сильным регулятором, чем промоторы CMV и RSV [8].

Известно, что в клетках насекомых собственные бакуловирусные гены транскрибируются, в клетках же млекопитающих транскрибируются только гены, находящиеся под контролем промотора млекопитающих. В клетках насекомых вирусная ДНК реплицируется и упаковывается в нуклеокапсиды. В клетках млекопитающих репликации не происходит и вирусное потомство не образуется [9,10].

Целью данной работы является, определение безопасности бакуловирусов для человека и животных, для этого была проведена трансфекция с использованием реагента ExGen 500.

Материалы и методы.

Для проведения данной работы нами были выбраны перевиваемые клеточные линии *Spodoptera frugiperda* Sf-9 и *Bombyx mori* BMN1. Для трансфекции выбран рекомбинантный бакуловирус *Autographa californica* – rAcMNPV-EGFP Δ *egt*, который входит в I группу ВЯП и относится к типу вирусов множественного ядерного полиэдроза.

Рекомбинантный бакуловирус. AcMNPV широко изучается на молекулярном уровне, в основном, из-за своей эффективной репликации в культуре клеток насекомых. В последнее время AcMNPV все чаще используется в качестве эффективной системы экспрессии различных белков и других веществ биологического и медицинского назначения [11]. Также AcMNPV является очень привлекательным в качестве биологического агента контроля численности насекомых-вредителей с/х культур, что было показано на ряде насекомых, включая хлопковую совку, табачную совку, непарного шелкопряда, капустную моль и многих других [12].

С бакуловирусными векторами экспрессии, сконструированными главным образом на основе вируса *Autographa californica* MNPV, наиболее часто применяются клеточные линии *Spodoptera frugiperda* – линия Sf-21 и ее клональная производная – линия Sf-9 [13].

Клеточные культуры. Клеточные линии *Spodoptera frugiperda* (Sf-9 и Sf-21) и *Bombyx mori*

(BMN1) широко применяются в Бакуловиральных системах экспрессии. Первичные культуры Sf были получены из незрелых куколок травяной совки *Spodoptera frugiperda* в Лаборатории Патологии Насекомых USDA (IPLB) в Beltsville, Maryland методами описанными подробно Goodwin [14]. Клеточная линия *Spodoptera frugiperda* Sf9 является субклоном клеточной линии IPLB-SF-21-AE [15]. Первичные культуры тутового шелкопряда *Bombyx mori* (BMN1) были получены из среднего кишечника личинки.

Клеточная линия клеток Sf-9 и BMN1 поддерживается в нашей лаборатории путем еженедельного субкультивирования. Клетки содержатся при 26°C на питательной среде для клеток насекомых Грейса (Grace's Insect Cell Culture Medium), содержащей 10% термически инактивированной эмбриональной телячьей сыворотки FBS (Sigma).

Фибробласты - наиболее распространенные и функционально значимые клетки рыхлой соединительной ткани. Фибробласты участвуют в заживлении ран, мигрируя на места повреждений. Первичная культура фибробластов, получена из мягких тканей 14-дневных эмбрионов мышей методом фермента-

тивной дезагрегации ткани. Линии клеток культивировали в среде DMEM (Sigma) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки FBS (Sigma), 100 ед/мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина при 37 °C в CO₂-инкубаторе.

Транфекция с использованием реагента ExGen 500. В лунки 24 луночного культурального планшета вносили клетки, по 1 мл, из расчета концентрации 2×10^5 клеток/мл Sf-9, 2×10^5 клеток/мл BMN1, клетки фибробластов рассевали в 6-ти луночные плашки в концентрации 2×10^5 клеток на лунку. В 3 стерильные пробирки наливали по 100 мкл 150 мМ раствора NaCl. Добавляли в каждую пробирку по 20 мкл ДНК (0,1 мкг/мкл) и перемешивали смесь. Затем инкубировали пробирки в течение 5 минут при температуре 72°C. После пробирки остужали и добавляли в каждую по 10 мкл реагента ExGen 500. Смесь снова перемешивали, с помощью Vortex, в течение 10 секунд и инкубировали 10 минут при комнатной температуре. В каждую лунку с клетками добавляли по 100 мкл смеси ДНК с трансфецирующим реагентом. Перемешивали смеси в лунках осторожным встряхиванием планшеты, заклеивали лентой и инкубировали в течение 3-5 дней.

Рис.1. Трансфецированные клетки *Spodoptera frugiperda* Sf-9, *Bombyx mori* BMN1 и клетки фибробласты (визуализация проводилась на инвертированном флуоресцентном микроскопе Leica DMIL Fluo, источник UV-света и Endow GFPS флуоресцентный фильтр, 10х увеличение)

Определение GFP- специфичной флуоресценции в клетках. Определение трансфицированных проводили по интенсивности свечения маркерного гена GFP путем визуализации GFP-специфической флуоресценции (рис 1).

Результаты и обсуждение.

Выявление экспрессии репортерного гена GFP в анализируемых клетках. Клетки *Spodoptera frugiperda* Sf-9, трансфицированные рекомбинантным бакуловирусом rAcMNPV-EGFP Degt при помощи реагента ExGen 500, в ультрафиолетовом спектре излучали GFP-специфическую флуоресценцию, тогда как клеточная культура фибробластов, а также клеточная линия *Bombyx mori* BMN1, трансфицированные бакуловирусом rAcMNPV-EGFP Degt, не обладали таким свойством, и лунки планшета оставались темными, что свидетельствует о том, что проникновение рекомбинантного ДНК не произошло.

Таким образом, экспрессия белка GFP свидетельствует о том, что проникновение рекомбинантного ДНК происходит только в клетки восприимчивых к данному бакуловирусу.

В результате нами было показано, что восприимчивость различных видов клеток к ДНК бакуловируса высокоспецифична.

Выводы. Полученные данные свидетельствуют, что одним из преимуществ бакуловирусов является то, что эта группа вирусов инфицируют только членистоногих, а каждый индивидуальный штамм паучковидного вируса обычно инфицирует только один или несколько видов насекомых. Также известно, что человека отсутствует врожденная гуморальная и клеточная иммунная память по отношению к бакуловирусам. Таким образом, они не представляют угрозы ни для окружающей среды, ни для человека и могут быть использованы без вреда для полезных видов насекомых. Данный вирус не является вредным для клеток человека, и именно поэтому он стал объектом интенсивных исследований в области генной терапии.

Бакуловирусы могут быть использованы в качестве биоинсектицидов против значительного количества вредных видов благодаря их высокой вирулентности, специфичности и пролонгированной активности за счет эпизоотий. Следовательно, бакуливирусная система экспрессии на сегодняшний день является безопасной и эффективной системой экспрессии для получения сложных рекомбинантных белков.

Список литературы:

1. Белжеларская С.Н. Бакуливирусная система экспрессии в клетках насекомых. Молекулярная биология том 36 №3, 2002, стр 281-292.
2. Kenoutis C., Efrose R.C., Swevers L. et al. Baculovirus-mediated gene delivery into Mammalian cells does not alter their transcriptional and differentiating potential but is accompanied by early viral gene expression // J. Virol. –2006. – Vol. 80. – P. 4135–4146.
3. Condreay J.P., Witherspoon S.M., Clay W.C., Kost T.A. Transient and stable gene expression in mammalian cells transduced with a recombinant baculovirus vector // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1999. – Vol. 96. – P. 127–132.
4. Fujita R., Matsuyama T., Yamagishi J. et al. Expression of Autographa californica multiple nucleopolyhedrovirus genes in mammalian cells and upregulation of the host beta-actin gene // J. Virol. – 2006. – Vol. 80. – P. 2390–2395.
5. Chuang C.K., Wong T.H., Hwang S.M. et al. Baculovirus transduction of mesenchymal stem cells: in vitro responses and in vivo immune responses after cell transplantation // Mol. Ther. – 2009. – Vol. 17. – P. 889–896.
6. Hofmann C., Sandig V., Jennings G. et al. Efficient gene transfer into human hepatocytes by baculovirus vectors // Proc. Natl. Acad. Sci. USA – 1995. – Vol. 92, № 22. – P. 10099-10103.
7. Boyce F.M., Bucher N.L. Baculovirus-mediated gene transfer into mammalian cells // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1996. – Vol. 93, № 6. – P. 2348–2352.
8. Shoji I., Aizaki H., Tani H., et al. Efficient gene transfer into various mammalian cells, including non-hepatic cells, by baculovirus vectors // J. Gen. Virol. – 1997. – Vol. 78, № 10. – P. 2657–2664.
9. Matsuura Y., Shoji I., Yap C.C., Tani H., Ishii K., Miyamura T. 1997. Gene transfer into mammalian cells by baculovirus vector and its applications. Virus. 47, 247–256.
10. Condreay J.P., Witherspoon S.M., Clay W.C., Kost T.A. 1999. Transient and stable gene expression in mammalian cells, transduced with a recombinant baculovirus vector. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 96, 127–132
11. Gershburg, E., Rivkin, H., Chejanovsky, N., 1997. Expression of the Autographa californica nuclear polyhedrosis virus apoptotic suppressor gene p35 in nonpermissive *Spodoptera littoralis* cells. J. Virol. 71, 7593–7599.
12. Granados R.R., Federici B.A. 1986. The Biology of baculoviruses. Vol.1: Biological properties and molecular biology. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
13. O'Reilly D.R., Miller L.K., Luckow V.A. 1992. Baculovirus expression vectors: a laboratory manual. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
14. Vaughn, J.L., Goodwin, R.H., Tompkins, G.J., McCawley, P., 1977. The establishment of two cell lines from the insect *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae). In Vitro 13, 213–217.
15. O'Reilly D.R., Miller L.K., Luckow V.A. 1992. Baculovirus expression vectors: a laboratory manual. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГАЗОАНАЛИЗАТОР (ТПГ-CH₄) ДЛЯ МОНИТОРИНГА МЕТАНА НА ОСНОВЕ
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ*Эшкобилова Мавжуда Эргашбаевна**соискатель кафедры аналитической химии Самаркандского госуниверситета,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: ergash50@yandex.ru**Насимов Абдулло Мурадович**д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии Самаркандского госуниверситета,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: ergash50@yandex.ru*GAS ANALYZER (TKG-CH₄) FOR METHANE MONITORING ON THE BASIS
OF THERMO-CATALYTIC AND SEMICONDUCTOR SENSORS*Mavjuda Eshkobilova**applicant for the Department of Analytical Chemistry of the Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand**Abdullo Nasimov**Doctor of Technical Sciences, Professor of the of Inorganic Chemistry, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand*

АННОТАЦИЯ

Разработан селективный и чувствительный 2х-канальный газоанализатор для контроля количества метана в атмосферном воздухе и технологических газах. Исследована концентрационная зависимость аналитического сигнала в широком диапазоне концентраций метана и установлен ее линейный характер. Установленные значения абсолютной и относительной погрешностей и вариации аналитического сигнала не превышают допустимые пределы исследованных параметров.

ABSTRACT

As a result of the research, a selective and sensitive 2-channel gas analyzer has been developed for monitoring the amount of methane in atmospheric air and process gases. The dependence of the signal of the device on the concentration of methane in a wide range of its concentration was investigated. It is established that in the studied interval the dependence of the signal on the concentration is straightforward. The found values of the absolute and relative errors and variations of the analytical signal do not exceed the permissible limits of the parameters studied.

Ключевые слова: метан, термокаталитический и полупроводниковые сенсоры, газоанализатор природного газа, определение метана.

Keywords: Methane, catalytic bead and semiconductor sensors, gas detector natural gas definition of methane.

Метан является одним из самых опасных компонентов воздуха бытовых и производственных помещений. Он создает с воздухом взрывоопасную смесь [1]. Нижним концентрационным пределом взрывчатости метана обычно принято считать 5%, а верхним пределом взрывчатости - 16% [2]. Одним из наиболее

опасных видов аварий на бытовых и промышленных объектах являются взрывы метана [3]. Поэтому контроль концентрации метана в воздухе необходим. Данное обстоятельство обуславливает актуальность проведения исследований, направленных на разработку методики и анализатора, обеспечивающих

надежный контроль концентрации метана. В определение метана наиболее широко применяется метод газовой хроматографии [4].

Промышленностью выпускаются датчики и приборы для контроля концентрации метана в атмосферном воздухе [5, 6]. Существенным недостатком этих приборов являются большие габариты, недостаточная точность измерений и отсутствие селективности. В связи с этим, задача разработки сенсоров для контроля взрывоопасной концентрации метана (природного газа) в атмосфере бытовых, жилых и производственных помещений является актуальной.

Анализ развития газовых сенсоров в промышленно развитых странах показали, что для предотвращения взрывоопасности наиболее перспективными являются использование термокаталитических и полупроводниковых сенсоров [7, 8]. Данное обстоятельство обуславливает актуальность проведения исследований, направленных на разработку экспрессных, чувствительных и селективных сенсоров, обеспечивающих надежный контроль взрывоопасности газовых смесей замкнутых экологических систем.

Целью работы является разработка газоанализатора метана на основе селективных термокаталитических и полупроводниковых сенсоров для контроля содержания метана в широком интервале его концентрации в воздухе.

В настоящей работе с использованием селективных термо-каталитических (ТКС) ТКС [9] и полупроводниковых (ППС) [10] сенсоров изготовлен двухканальный автоматический газоанализатор метана

«ТПГ-CH₄» с диапазоном измерений: 1-канал (ППС) 0-1000 мг/м³; 2-канал (ТКС) 0-4,0 % об.

Использованные нами в работе газо-воздушные смеси были приготовлены манометрическими методом согласно стандарта СЭВ 4981-86 (группа В 19). Он заключается в постепенной дозировке в баллон отдельных компонентов горючего газа, содержание которых в газовой смеси прямо пропорционально отношению изменения давления после дозировки соответствующего компонента к общему давлению смеси. Разбавление газозооных смесей осуществляли с применением генератора газовых смесей марки 823 ГР-03, изготовленного в ВНИИ АП КНПО "Аналитприбор" и генератора чистого воздуха марки 926 ГЧ-02 того же производителя. Генератор типа ГР-03 предназначен для приготовления газовых смесей с заданной погрешностью методом динамического разбавления аттестованных газовых смесей аттестованным газом разбавителем.

В ходе экспериментов установлены диапазоны определяемых концентраций газов, найдены основные погрешности, области вариации выходного сигнала и проверены дополнительные погрешности при изменении температуры, давления и влажности газовой среды. Газоанализаторы подвергались испытаниям в диапазонах концентрации метана (С_{CH₄}) 0-1000 мг/м³ и 0-5,0 % об. Зависимость сигнала ТПГ-CH₄ от концентрации метана представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Зависимость сигнала ТПГ-CH₄ с ППС и ТКС от концентрации метана в диапазоне С_{CH₄} 0-1000 мг/м³ и 0-5,00% об (n=5, P=0,95)

Содержание CH ₄ в смеси, мг/м ³	Найдено метан, мг/м ³ .			Содержание CH ₄ в смеси, %об.	Найдено CH ₄ , % об.		
	x±Δx	S	Sr*10 ²		x±Δx	S	Sr*10 ²
ППС диапазон измерения 0-1000 мг/м ³				ТКС диапазон измерения 0-5,0 % об.			
10	11±0,3	0,24	2,2	0,10	0,97±0,02	0,02	1,7
50	48±0,9	0,72	1,5	0,50	0,45±0,06	0,05	1,1
500	510±2,0	1,61	0,3	2,50	2,56±0,16	0,13	2,5
980	973±4,8	3,86	0,4	4,90	4,95±0,21	0,17	2,4

Как следует из приведенных данных, в изученных интервалах зависимость аналитического сигнала газоанализатора от концентрации метана имеет прямо пропорциональный характер. Основная абсолютная погрешность газоанализаторов с диапазонами 0-1000 мг/м³ и 0-5,0 % об., рассчитанная на основании данных, представленных в таблице 1, составила 10 мг/м³ и 0,06 % соответственно.

Вариации показаний ТПГ-CH₄ газоанализатор определялись в смесях с содержанием метана 0,55; 2,45 и 4,86 % об. Из таблицы 2 следует, что значение вариации газоанализатора не превышает 0,5 долей абсолютного значения предела допускаемой основной погрешности на каждом из диапазонов измерения.

Таблица 2.

Результаты определения вариации сигнала газоанализатора (n=5, P=0,95)

Содерж. метана в смеси, % об.	Найдено метана% об.		Основ. абс. погрешность,	Вариация, %
	A _{max}	A _{min}		
0,55	0,46±0,02	0,45±0,02	0,05	0,01
2,45	2,51±0,03	2,49±0,04	0,06	0,02
4,86	4,91±0,04	4,89±0,03	0,05	0,02

Проверку дополнительной погрешности ТПГ-СН₄, обусловленную изменением температуры окружающей среды, проводили в диапазоне 10-50 °С. Результаты определения дополнительной погрешности

газоанализатора, обусловленной изменением температуры окружающей среды, представлены в таблице 3, из которых следует, что она не более 0,02 % и во всех случаях намного меньше, чем основная погрешность самого прибора.

Таблица 3.

Результаты термокаталитического определения метана при различной температуре с газоанализатором ТПГ-СН₄ (С_{СН₄}=2,85 % об., n=5, P=0,95)

Температура, °С	Найдено СН ₄ ($\bar{x} \pm \Delta x$), % об.	Sr*10 ²	Погрешность при температуре опыта, γ_t	Доп. погрешность, ($\gamma_{\text{доп}}$)
20	2,83±0,06	1,6	0,02	-
10	2,81±0,07	2,1	0,04	0,02
35	2,82±0,01	0,5	0,03	0,01
50	2,88±0,01	0,5	0,03	0,01

Некоторые результаты испытаний газоанализатора ТПГ-СН₄ на влагоустойчивость представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Результаты по установлению зависимости сигнала анализатора ТПГ-СН₄ от изменения влагосодержания анализируемой газовой смеси (содержания метана в смеси 2,45 % об., n=5, P=0,95)

№ газоанализатора	Найдено метан, % об.		
	Сухая газовая смесь	Увлажнен. газовая смесь	Измен. выходного сигнала
1	2,47	2,48	0,01
2	2,45	2,47	0,02
3	2,48	2,47	0,01

Из данных приведенных в таблице видно, что дополнительная погрешность анализатора в исследованном интервале влажности равна 0,8 %.

Испытания устойчивости сигнала анализатора на воздействие давления проводились в интервале 600-900 мм.рт.ст. В опытах использовали стандартную смесь метана с содержанием определяемого компонента 500 мг/м³. Результаты проведенных экспериментов показали, что дополнительная погрешность в диапазоне изменения давления 600 – 900 мм рт.ст. не превышает 1 %.

Согласно ГОСТу 13320-81 предельно допустимое значение суммарной дополнительной погрешности не должно превышать удвоенное значение предела допустимой основной погрешности. Суммарная дополнительная погрешность газоанализатора ТПГ-СН₄ за счет изменения температуры, влажности и давления газовой среды во всех случаях не превышала ±1,5%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что разработанный нами автоматический газоанализатор типа ТПГ-СН₄ по метрологическим характеристикам вполне удовлетворяет требованиям ГОСТа, для данного класса приборов.

Выводы

В результате проведенных исследований разработан селективный и чувствительный двухканальный газоанализатор для контроля количества метана в атмосферном воздухе и технологических газах.

Исследованы зависимости сигнала прибора от концентрации метана в интервале его концентрации: 0-1000 мг/м³ и 0-5,0 % об., и установлено, что в изученном интервале зависимость сигнала от концентрации имеет прямо линейный характер.

Найденные значения абсолютной и относительной погрешностей газоанализатора с диапазонами 0-1000 мг/м³ и 0-5,0 % об. составляет 10 мг/м³ и 0,06 %, соответственно. Вариации аналитического сигнала прибора не превышают 0,5 долей абсолютного значения предела допускаемой основной погрешности на каждом из диапазонов измерения. Суммарная дополнительная погрешность газоанализатора за счет изменения температуры, влажности и давления газовой среды во всех случаях не превышала ±1,5%.

Список литературы:

1. Справочник химика / Редкол.: Никольский Б. П. и др.-3-е изд., испр.-Л.: Химия, 1971.Т. 2. - 1168 с.
2. Котляров А.К. Особенности формирования взрывоопасной среды в горных выработках шахт. НГУ. – 2007. – №28. – С. 91-99.
3. Взрывобезопасность рудничного электрооборудования / [под ред. А.А. Каймакова. - М.: Недра, 1994. – 207 с.

4. Газохроматографическое измерение массовых концентраций углеводородов: метана, этана, этилена, пропана, пропилена, н-бутана, альфа-бутилена, изопентана в воздухе рабочей зоны. Методические указания. МУК 4.1.1306-03 (Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 30.03.2003).
5. Газоанализатор-Википедия.[Электрон. документ]. <http://ru.wikipedia.org/wiki>. Дата обращения: 10.05.2019.
6. Брюханов А.М., Мнухин А.Г., Колосюк В.П. и др. Расследование и предотвращение аварий на угольных шахтах. – Донецк: Норд-пресс, 2004. – Ч. I – 548 с.
7. Голинько В.И., Котляров А.К., Белоножко В.В. Контроль взрывоопасности горных выработок шахт. - Донецк: Наука и образование, 2004. – 207 с.
8. Карпов Е.Ф., Биренберг И.Э., Басовский Б.И. Автоматическая газовая защита и контроль рудничной атмосферы. - М.: Недра, 1984. – 285 с.
9. Эшкobilов Ш.А., Эшкobilова М.Э., Абдурахманов Э. Определение природного газа в атмосферном воздухе и технологических газах // Экологические системы и приборы. - 2015.- № 9. - С.11-15.
10. Эшкobilов Ш.А., Эшкobilова М.Э., Абдурахманов Э. Разработка катализатора для чувствительного сенсора природного газа //Международный научный журнал «Символ науки». - 2015. - № 3. - С.7-11.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**БИОДИЗЕЛЬ – АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ****Бердиев Нодир Шарифович**

младший научный сотрудник Институт биоорганической химии им. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: nodir2884@mail.ru

Зиявитдинов Жамолитдин Фазлитдинович

канд. хим. наук, старший научный сотрудник Институт биоорганической химии им. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: jamolitdin@mail.ru

Фазлиддинов Шамсиддин Жамолитдинович

студент Ташкентский технический университет им. И.А. Каримова, АН РУз,
Узбекистан, г.Ташкент

Саъдуллаев Шохрух Тулкин угли

студент Ташкентский химико-технологический институт, АН РУз
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: Sadullayev-94@inbox.ru

Шеримбетов Санжар Гулмизоевич

док. биол. наук, ведущий научный сотрудник, Институт биоорганической химии им. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: sanjarbeksherimbetov@gmail.com

BIODIESEL AS AN ALTERNATIVE ENERGY SOURCE**Nodir Berdiyev**

Junior Research Scientist, A.S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Jamoliddin Ziyaviddinov

Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Scientist, A.S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Shamsiddin Fazliddinov

Student of Tashkent State Technical University named after I.A. Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Shokhrukh Sadullayev

Student of Tashkent State Technical University,
Uzbekistan, Tashkent

Sanjar Sherimbetov

Doctor of Biological Sciences, Leading Research Scientist, A.S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

С целью получения биодизеля из растительных масел ферментативным способом, выделена высокоактивная липаза из бактерии *Pseudomonas aeruginosa*. Выделенный фермент ориентированно иммобилизован на твердую матрицу. С использованием синтезированного сорбента разработан колоночный реактор и апробирован в процессе получения биодизеля из растительных масел. Определены оптимальные условия получения биодизеля ферментативным способом в колоночном реакторе.

ABSTRACT

With the aim of obtaining biodiesel from plant oils by enzymatic way, a highly effective lipase from *Pseudomonas aeruginosa* has been isolated. Isolated enzyme orientally immobilized into solid matrix. On the basis of synthesized sorbent a column reactor was developed and experienced in the process of obtaining biodiesel. Optimal parameters of obtaining biodiesel in column reactor, by enzymatic way, are determined.

Ключевые слова: биодизель, липаза, фермент, активность, хроматография.

Keywords: biodiesel; lipase; ferment; activity; chromatography.

В настоящее время можно выделить множество причин к переходу на альтернативные источники энергии (АИЭ); это увеличение загрязнения окружающей среды, нарушение теплового баланса атмосферы, которое приводит к глобальному изменению климата, это и дефицит энергии и ограниченность топливных ресурсов с всё нарастающей остротой показывают неизбежность поиска новых источников энергии. Основные причины, указывающие на важность скорейшего перехода на АИЭ это:

1. **Глобально-экологический:** сегодня общеизвестен и доказан факт пагубного влияния на окружающую среду традиционных энергодобывающих технологий, их использование неизбежно ведет к катастрофическому изменению климата уже в первых десятилетиях XXI века.

2. **Экономический:** переход на АИЭ позволит сохранить тепловые ресурсы для переработки в химической и других отраслях промышленности.

3. **Социальный:** численность и плотность населения постоянно растут. При этом трудно найти районы для строительства АЭС, ГРЭС и ТЭЦ, хорошо известен и вред, наносимый гигантскими равнинными ГЭС, - всё это увеличивает социальную напряженность [1].

Альтернативное топливо (от лат. alter-другой, один из двух), получают в основном из сырья не нефтяного происхождения, применяют для сокращения потребления нефти с использованием (после реконструкции) энергопотребляющих устройств, работающих на нефтяном топливе.

Альтернативные виды топлива можно классифицировать следующим образом: 1. По составу: углеводородно-кислотные (спирты), эфиры, эстеры, водородные топлива с добавками; 2. По агрегатному состоянию: жидкие, газообразные, твердые; 3. По объемам использования: целиком, в качестве добавок; 4. По источникам сырья: из угля, торфа, сланцев, биомассы, горючего газа, электроэнергии и другие [2].

Альтернативой дизельным топливам на основе сырой нефти, служит биодизельное топливо. Биодизелем, называют топливо, полученное химической реакцией между растительными маслами, либо животными жирами и спиртами (метиловым, этиловым или изопропиловым спиртами) в присутствии ката-

лизатора (щёлочь, кислота или фермент). С химической точки зрения биодизель - это моноалкиловый эфир. Биодизельное топливо — альтернативное, экологически чистое топливо для дизельных двигателей, вырабатываемое из возобновляемых источников сырья биологического происхождения. БТ имеет преимущества по сравнению с нефтяным дизельным топливом по таким показателям, как содержание серы и ароматических углеводородов, температура вспышки и способность к биологическому разложению. Оно совместимо с существующими моделями двигателей, может смешиваться с традиционным дизельным топливом и применяться в составе смешанного топлива [3-6].

С помощью процесса этерификации, масла и жиры вступают в реакцию с спиртом и в результате чего, образуются алкильные эфиры жирных кислот, а также побочные продукт — глицерин [7].

Переэтерификация растительного масла была осуществлена Е. Duffy и J. Patick в 1853 году, задолго до создания первого дизеля Рудольфом Дизелем в 1893 г. Сам создатель дизеля не раз говорил о ценности растительного масла в качестве горючего для своего двигателя. Однако, предпочтение было отдано углеводородам [8].

Начиная с 90-х годов XX века, экологические и сырьевые проблемы заставили искать альтернативные источники моторного топлива, и за относительно короткий срок накоплен большой опыт во всем мире по вопросам производства и применения биодизеля. Особенно следует отметить такие государства, как Франция, Германия, Швеция, Австрия, где, начиная с 1992 г. появились заводы по производству биодизеля.

В странах ЕС суммарные мощности по производству биодизеля составляли: в 2003 г. — 1,45, в 2004 г. — 1,93, в 2005 г. — 3,18, в 2006 г. — 6,07 млн. тонн. Расчеты на 2010 год дают около 11,0 млн. тонн [7,8].

В России наиболее интенсивно идут разработки в области производства биодизельного топлива из растительного масличного сырья [9-11]. Товарное биодизельное топливо может производиться более чем из 50 видов масличных культур. Для получения биодизельного топлива, как свидетельствует мировой и отечественный опыт, можно применять подсол-

нечное, рапсовое, соевое, хлопковое, льняное, пальмовое, арахисовое и многие другие растительные масла [12,13], которые при взаимодействии со спиртами образуют смеси сложных эфиров высших алифатических кислот - биодизельное топливо.

Биодизель обладает рядом существенных преимуществ: 1. Не токсичен (его токсичность составляет лишь 10% от токсичности поваренной соли); 2. Разлагается в естественных условиях (приблизительно за то же время, что и сахар); 3. При попадании в воду не причиняет вреда растениям и животным; 4. Практически не содержит серы и канцерогенного бензола; 5. Его источником являются возобновляемые ресурсы, не способствующие накоплению газов, вызывающих парниковый эффект.

Прямые преимущества, получаемые при использовании биодизеля в виде 20% смеси с обычным дизельным топливом, включают в себя: 1. Увеличение сетанового числа и смазывающей способности, что продлевает жизнь двигателя; 2. Значительное снижение вредных выбросов (включая CO, CO₂, SO₂, мелкие частицы и летучие органические соединения); 3. Способствование очистке инжекторов, топливных насосов и каналов подачи горючего.

Эти преимущества легко доступны и не требуют затрат на модификацию двигателей или изменения в инфраструктурах. К тому же, добавление катализатора может снизить выбросы оксидов азота, что придает B20 гибкость в отношении соблюдения требований к чистоте атмосферного воздуха [14].

Таким образом, на сегодняшний день против минерального топлива самые конкурентоспособные результаты среди различных альтернативных видов топлива показал биодизель.

В Узбекистане биодизель не производится, но постепенное повышение потребности в топливе требует развития соответствующей отрасли. Следует отметить, что растительные масла и их отходы являются доступным местным сырьем в Узбекистане. В неорошаемых землях путем культивирования засухо- и солеустойчивых масличных растений или производством масличных клеток микроводорослей в водоочистительных сооружениях Республики, постепенно возможно создать

сырьевую базу для биомассы, которые могут быть использованы в качестве сырья для производства биодизеля. Кроме того, на основе непищевого экстракционного хлопкового масла (30% от общего количества масла) и их отходов на сегодняшний день, возможно, разработать ферментативную или химическую технологию получения биодизеля.

В связи с этим, разработка технологии получения биодизеля из растительных масел путем химического (щелочного или кислотного) или ферментативного катализа является актуальной задачей.

В настоящей работе приведены результаты проведенных исследований по созданию ферментативного способа получения биодизеля.

С целью выделения высокоактивной липазы двухдневный 10% инокулиум бактерии *P. aeruginosa* выращивали при температуре 24-26°C, аэрации 0,5 л/мин, скорости вращения пропеллера 150-200 вращ/мин. 3 литра КЖ, с общим содержанием 1589 мг белка, осаждали ацетоном в интервале от 30% до 70% и получили 1053 мг белка с 6,7 ед/мг липазной активностью (80% от исходного значения). Дальнейшую очистку фермента проводили методами гель-фильтрации на колонке с TSK HW-55f и получили 6 фракции. По результатам тестирования методом рН-стат, фракция 3 обладала 169 Ед/мг специфической активностью и 100 мг общего белка. Для получения электрофоретически гомогенного фермента, эту фракцию подвергли дальнейшему разделению на колонке с DEAE TSK HW-650S гелем. При этом получена 4 фракции, и специфическая активность второй фракции составила 1012 Ед/мг, а количество белка – 34 мг. Молекулярная масса, определенная методом электрофореза в денатурирующих условиях, составила 31 кДа.

Активность липазы в зависимости от рН среды и ее стабильность проводили в различных буферных системах с рН от 5 до 11. Эксперименты проводили при комнатной температуре. Для определения активности фермента после 1 часа растворения в соответствующих буферных растворах, липазную активность измеряли методом рН-стат. Для определения стабильности через 15 часов измеряли ферментативную активность в этих же растворах фермента. В качестве субстрата использовали трибутирин.

Рисунок 1. рН зависимость активности и стабильности фермента

Как видно из рисунка 1, оптимальным pH значением для выделенного фермента является 7,5, при которой липаза сохраняет 95 % исходной активности в течение 15 часов. Высокая стабильность фермента наблюдается в интервале pH 7-8. Резкое снижение активности и стабильности липазы наблюдается в низких и высоких значениях pH.

Активность липазы в зависимости от температуры и ее стабильность проводили в фосфатном буфере pH 7,5, а растворы фермента инкубировали на водяной бане с температурой от 20 до 60°C. Активность фермента измеряли через час после инкубации, а стабильность липазы измеряли pH-стат методом, в течение 15 часов отбирая алиquotы с интервалом 1 часа, используя в качестве субстрата трибутирин. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Рисунок 2. Температурная зависимость активности и стабильности фермента

Как видно из рисунка 2, при инкубации фермента в течение 1 часа при температуре 35°C липаза проявляет свою максимальную активность, который равняется 1000 ед/мг, а стабильность уменьшается на 5% по отношению к исходному. Через 15 часов стабильность фермента уменьшается на 90%, при этом активность липазы составляет 101 ед/мг. При увеличении температуры активность и стабильность фермента резко падает. Например при 50°C активность фермента резко снижается до 115,2 ед/мг, через час стабильность фермента снижается на 85% и через 15 часов на 99%. Таким образом оптимальной температурой для выделенного фермента является 35°C, при котором липаза сохраняет 95 % исходной активности в течение 1 часа.

Таким образом, выделенная липаза в натуральном состоянии является крайне нестабильным ферментом и использование его в таком состоянии процессе получения биодизеля из растительных масел, проблематично. Для увеличения стабильности и кратности использования выделенной липазы в качестве биокатализатора – реагента для биореактора необходимо его ковалентно пришить на твердый носитель таким образом, чтобы в реакции присоединения не затрагивалась активный центр фермента.

Определенные оптимумы pH и температуры составили 7,5 и 30°C, соответственно.

Известно, что все известные гидролитические ферменты содержат в себе два активных центра. Первый из них распознает своего субстрата и образует с ним комплекс, а второй активный центр, выполняя свою функцию, расщепляет соответствующую связь. Поэтому, при иммобилизации ферментов на твердый носитель, необходимо учитывать функциональные группы активного центра так, что они не участвовали при проведении реакции присоединения.

Ранее было показано [15], что для создания биореактора наиболее подходящим носителем является силикагель. Силикагель активировали с помощью γ -аминопропилтриэтоксисилана и далее для иммобилизации липазы с $-N_2H$, $-SH$ и $-COOH$ группами, матрицу поделили на 3 части и дополнительно обрабатывали, первую часть карбодимидом, вторую иодацетамидом, а третью глутаровым альдегидом и иммобилизацию липазы проводили неагрессивными растворами неорганических солей. Количество иммобилизованного фермента, остаточная активность и трансэтерифицирующая способность синтезированных сорбентов приведена в таблице 1.

Таблица 1.

**Количественные показатели синтезированного сорбента
Силохром 80 – Липаза из бактерии *P. aeruginosa* (0,45 г сорбента)**

Модифицирующие реагенты.	Группа аффин. лиганда	Количество		Активность после иммобил.	Активность после 24 часа работы
		добав. липазы	присое. липазы		
		мг/мл	мг/г		
Глутаровый альдегид	-NH ₂	10	7,8	80	62,8
Дициклогексил карбодиимид	-COOH	10	4,6	88	48,5
Иодацетоамид.	-SH	10	2,6	50	28,8

Как видно из таб.1, при иммобилизации фермента -NH₂ группами, трансэтерифицирующая способность синтезированного сорбента была выше, чем в двух остальных случаях и составляла 62,8%.

Для повышения эффективности ферментативного превращения масла в биодизель, необходимо было изучить влияние температуры и количество спирта на полноту протекания реакции. В качестве биокатализатора использовали синтезированные сорбенты. Для этого был разработан циркулирующий реактор объемом 5 мл. Влияние температуры изучали в интервале от 25 до 40°C в течение 24 часов. При этом реакционная смесь состояла из масла и этанола, в соотношении 1/4 (моль/моль). Из полученных результатов стало известно, что во всех сорбентах повышение температуры реакционной среды до 35°C приводит к увеличению образования биодизеля, а далее процесс конверсии уменьшается. Максимальная конверсия наблюдалась при температуре 35°C. При этом 90% конверсия происходило на сорбенте с иммобилизированной липазой -NH₂ группой, тогда как на аффинных сорбентах, иммобилизованных -COOH и SH группами, эта величина составляла 87 и

53% соответственно. При температуре 40°C, активность сорбентов уменьшалась на 25% и 30%. Таким образом, экспериментально определенная оптимальная температура ферментативного катализа, в проточном реакторе, является 35°C.

Также было изучено влияние концентрации этилового и метилового спирта в интервале 1-4 моль, при 35°C в течение 24 часов. Эффективность реакции трансэтерификации контролировали методами ТХ и ГХ определением количества моно-, ди- и триглицеридов, а также алкилэфиров жирных кислот. Из полученных результатов стало известно, что увеличение концентрации метанола резко уменьшает процесс переэтерификации, который объясняется инактивацией ферментов. В случае этилового спирта, наоборот, увеличение концентрации приводила к увеличению образования алкилэфиров жирных кислот.

Таким образом, оптимальным условием получения биодизеля из растительных масел ферментативным методом, в не циркулирующих реакторах является: соотношение масла к этиловому спирту 1/4 (моль/моль) при температуре 35°C.

Список литературы:

1. Анискин В. Н., Голубкович А.В. Перспективы использования растительных отходов в качестве биотоплив // Теплоэнергетика. 2004., №5. С 60-65.
2. Аблаев А.Р. Производства и применение биодизеля: Справочное пособие. М.: АПК и ППРО, 2006.
3. Fukuda H, Kondo A., Noda H. J. Biosci. Bioeng. 2001. Vol. 92. No. 5. P. 405.
4. Ma F., Hanna M.A. Bioresource Technol. 1999. Vol. 70. P. 1.
5. Srivastava A.E., Prasad R. Renewable Sustainable Energy Rev. 2000. Vol. 4. P. 111.
6. Altin R., Cuertinkaya S., Yucesu H.S. Energy Convers. Manage. 2001. Vol. 42. P. 529.
7. Василов Р.Г. Перспективы развития производства биотоплива в России. Сообщение 1: биодизель / Вестник биотехнологии, 2007, 3, № 1. С 47-54.
8. Праманик Т., Трипати С. Биодизельное топливо-чистое топливо будущего // Нефтегазовые технологии 2005, №6. С. 65-70.
9. Девянин С.Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей / С.Н. Девянин, В.А. Марков, В.Г. Семенов. - М. : Изд. центр ФГОУ ВПО МГАУ, 2007. - 340 с.
10. Федоренко В.Ф. [и др.] Результаты испытаний и перспективы эксплуатации дизелей на биотопливе / - М. : Росинформагротех, 2008. - 133 с.
11. Федоренко В.Ф. [и др.] Инновационные технологии производства биотоплива второго поколения / - М. : Росинформагротех, 2009. - 68 с.
12. Demirbas, A. Biodiesel: a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines / A. Demirbas. - London : Springer-Verlag London Limited, 2008. - 209 p.
13. Нагорнов С.А. [и др.] Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / Вopr. соврем. науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского. - 2009. - № 10 (24). - С. 55-60.

14. Koskinen M., Souzander M., Nurminen M. Об интегрировании производства биотоплив в структуру НПЗ // Переработка нефти и нефтехимия за рубежом, 2006, №10. С. 7-10.
15. Иногамов У.К., Зиявитдинов Ж.Ф. Аффинные сорбенты как основа биореактора для получения биодизеля. Международная конференция «Актуальные проблемы развития биоорганической химии» 20-21 сентября 2010 г. Ташкент, Узбекистан. Стр.60.

СТРОЕНИЕ ЛУТЕРГИНА

Аликулов Рустам Валиевич

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

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, профессор, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Алимназаров Бекмурод Хуррамович

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

Суюнов Жаббор Рузиевич

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Гелдиев Юсуф Аллаярович

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

STRUCTURE OF LUTERGIN

Rustam Alikulov

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

Khayit Turaev

Doctor of Chemical Sciences, professor, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Bekmurod Alimnazrov

senior lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Jabbor Suyunov

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 лутергина и его производных гомопрорпорфиновых алкалоидов безвременников. По приведенным спектральным данным это соединение отнесено к группе гомопрорпорфиновых оснований со спироциклогексаноловым кольцом. В ПМР-спектре лутергина присутствуют два трехпротонных синглета, присущих олефиновой оксиметильной группе и четвертичной N-метильной группе в дегидрогомпропорфинах. Трехпротонный синглет, соответствующий ароматической оксиметильной группе лутеидина в спектре лутергина отсутствует.

ABSTRACT

In this work, the IR, UV, PMR and mass spectra, chemical transformations of Luthergin and its derivatives of Protoporphin homoporphine alkaloids are studied. According to the given spectral data, this compound is assigned to the homoporphine base group with a spiro cyclohexanol ring. In the PMR spectrum of lutergerin, there are two three-proton singlet inherent in the olefinic oxymethyl group and the quaternary N-methyl group in the dehydrohomoporphine. A three-proton singlet corresponding to the aromatic hydroxymethyl group of luteidin is absent in the spectrum of lutergerin.

Ключевые слова: лутеидин, лутецин, лутергин, гомопротопорфиновые алкалоиды безвременников, О-метил-лутеин, лутеин.

Keywords: luteidin, luteicin, lutergerin, homoporphine alkaloids of precarious, O-methyl lutein, lutein.

Введение. Первые гомопротопорфиновые алкалоиды, как и гомопротопорфиновые, были открыты только с 1967 г. В настоящее время количество природных соединений, отнесенных к этой группе составляет 32. Основное количество выделено академиком А.С. Садыковым и сотрудниками из среднеазиатских видов безвременника – б.кессельринга (*Colchicum kesselringii* Rgl.) б желтого (*Colchicum luteum* Baker) [1, с.25; 2, с.32].

Наша цель выделить алкалоидов из надземных частей *C.luteum* Rgl. произрастающих из Центральной Азии (Самарканд). Для получения экстракта с алкалоидами применяли 3% уксусной кислоту. При этом получили 0,32% алкалоидов нейтрального характера, из которых достоверно идентифицировали колхицин. Смесь алкалоидов основно фенольного характера обнаружили соединения, не содержащие трополоновое кольцо.

Экспериментальная часть.

Состав основания $C_{19}H_{21}O_4N$, имеет т.пл. 234-236°C. Лутергин имеет в УФ-спектре максимумы поглощения при 233 и 272 нм. В щелочных растворах максимумы поглощения претерпевают bathochromный сдвиг (на 8 нм), что указывает на наличие в основании фенольной гидроксильной группы. Цветная реакция с хлорным железом подтверждает данные УФ - спектра. В ИК – спектре основания присутствуют полосы поглощения при 1679, 1670, 1617, 1603 и 3540 см⁻¹, свидетельствующие о присутствии ароматического кольца, еноновой группировки и гидроксильной группы. В масс-спектре основания имеет пики основных ионов с m/z 328 (M⁺ 39 %), 313, 302, 285 (M⁺ 41%), 257, 240, 232 (M⁺ 49, 100%), 230, 216, 182 и 180..

ПМР-спектр свидетельствует о наличии в нем N-метильной группы (2,37 м.д.), один О-метильный группа, расположенный в ароматическом кольце (3,78 м.д.) и у олефиновой двойной связи (3,51 м.д.), протонов одного гидроксильного группу (6,08 м.д.) ароматического и олефинового протонов (однопротонные синглеты при 6,6 и 5,79 м.д.).

По спектральными данным лутергин резко отличается от ранее известных изохинолиновых оснований и не удалось отнести его к одной из рассмотренных нами групп веществ безвременников.

УФ-спектры снимали на спектрометре СФ-4А в метаноле, ИК-спектры – на двухлучевом спектрометре UR-10 в KBr, спектры ПМР – на приборе XL-100 фирмы «Varian» в CDCl₃.

Индивидуальность и подлинность веществ контролировали методами БХ. Радиальную БХ на бумаге марки Filtrak осуществляли с помощью подвижных фаз: н-бутиловый спирт-соляная кислота-вода, 50:7,5:13,5 (система 1) и : р-бутиловый спирт – 5% CH₃COOH (1:1, органическая часть) (система 2). Пятна веществ проявляли модифицированным реактивом Драгендорфа и парами йода.

Выделение алкалоидов. 2,3 кг высушенных измельченных листьев стеблей безвременника заготовленного периодах цветения и отцветания пятикратно экстрагировали трёхпроцентной уксусной кислотой. Фракция алкалоидов получали по ранее описанной методики [3, с.219].

Количества фракций алкалоидов составляли:

Алкалоиды нейтрального характера	-
7,36 г (0,32%)	
Фенольные алкалоиды	- 0,46 г (0,02%)
Алкалоиды кислого характера	- 0,91 г (0,04%)
Щелочнонерастворимые основание	- 4,61 г (0,20%)
Фенольно – основные алкалоиды	- 3,22 г (0,14%)
Сумма фракций алкалоидов	- 16,56 г (0,72%)

Результаты и их обсуждение.

Выделение лутергина (1). В маточном растворе после кристаллизации лутеидина содержатся, кроме этого алкалоида (R_f 0,27, система 2) соединения с R_f 0,27, 0,17 и 0,34. Первые два из них хроматографически идентифицировали с лутеидин [4, с.354] и лутецином [5, с.359] соответственно при обработки этой смеси водой выделяли 0,09 г вещества с R_f 0,34 которое отличается по физическим константам и спектральным данным от известных алкалоидов. Это новое основания оказалось лутергином. Т.пл. 234-236 °С из воды.

Строение и превращения лутергина

При реакции ацетализации получен кеталь 2.

При действии уксусного ангидрида и уксуснокислого натрия из основания получено O,N-диацетилное производное (3), свидетельствующее о присутствии в нем гидроксильной группы и тетрагидроизохинолинового ядра.

Нагревание лутеидина в кислых растворах приводило к образованию α -дикетона (5), строение которого подтверждено получением диоксима (6).

Взаимодействия основания с гидразин гидратом образует пиразалиновое производное (7), претерпевающее каталитического разложение превращением в соединение содержащее в своей структуре циклопропановое кольцо (8).

Выводы.

1. В результате проведенных исследований, получены фракция алкалоидов нейтрального, кислого и фенольного характера и щелочнонерастворимые основания с экстрагированием трёхпроцентной уксусной кислотой измельченных листьев стеблей безвременника.

2. Из фенольно-основных фракции выделено лутергина и идентифицировали по бумажном хроматографией. Установлена строение лутергина по спектральным данным и химическим превращениям, выделенный алкалоид относится к группе гомопрорпорфинового ряда.

Список литературы:

1. Юсупов М.К., Садыков А.С. Алкалоиды из семян безвременника кессельринга // Докл. АН УзССР. 1967. № 3 с.25-27.
2. Аликулов Р.В. Алкалоиды *Colchicum kesselringii* Rgl. и *Merendera robusta* Bge. строения новых гомопрорпорфиновых и гомопрорпорфиновых алкалоидов. Дисс. на соиск.уч.степ. к.х.н., Ташкент, 1993. С. 26-32.
3. Аликулов Р.В., Кенжаев Д.Р., Нормуродов Б.А., Маулянов С. Алкалоиды *Colchicum Luteum* Baker // Вестник НУУз, -Т.,- 2015. -№3/1, с.219
4. Мухамедьярова Н.Л., Юсупов М.К., Левкович М.Г., Асланов Х.А., Садыков А.С. Строение лутеидина. – Химия природ. соедин., 1976, №3, с. 354-359.
5. Юсупов М.К., Мухамедьярова Н.Л., Асланов Х.А., Строение лутеидина. – Химия природ. соедин., 1976, №3, с. 359-363.

СТРОЕНИЕ 12-ДЕМЕТИЛРЕГЕКОЛИНА**Аликулов Рустам Валиевич**

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

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, проф., Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Атамуродова Дилором Маматмуминовна

преподаватель, Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез

Алимназаров Бекмурод Хуррамович

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

Дурмонова Сайёра Соатмуродовна

преподаватель Термезского филиала Ташкентского государственного технического университета
им. И. Каримова,
Республика Узбекистан, г. Термез

STRUCTURE 12-DEMETHYLREGEKOLINA**Rustam Alikulov**

Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences,
Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Khayit Turaev

Doctor of Chemical Sciences, professor, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Dilorom Atamurodova

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Bekmurod Alimnazarov

Senior Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Sayora Durmonova

Lecturer at the Termez Branch of the I. Karimov Tashkent State Technical University,
Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В статье изучено выделение алкалоида фенольного характера 12-деметилрегоколина с экстрагированием трехпроцентной уксусной кислотой измельченных листьев стеблей *Colchicum kesselringii*. Установлено строение выделенного алкалоида 12-деметилрегоколина по спектральным данным и химическим превращениям. Показано, что выделенный алкалоид относится к группе гомопрорапорфинового ряда.

ABSTRACT

The article studied the isolation of the alkaloid phenolic character of 12-demethylrecoline with extraction of crushed leaves of the *Colchicum kesselringii* with 3% acetic acid. The structure of the selected alkaloid 12-demethylrecoline was

established from spectral data and chemical transformations. It is shown that the isolated alkaloid belongs to the group of the homoporphyrin series.

Ключевые слова: алкалоиды фенольного характера, 12-деметилрегеколин, экстракция, *Colchicum kesselringii*, гомопропорфин, кессельрингин, регеколин, О,О-диацетил-12-деметилрегеколин.

Keywords: phenolic alkaloids, 12-demethylrecoline, extraction, *Colchicum kesselringii*, homoporphyrine, caesselringin, regecolin, O,O-diacetyl-12-demethylrequoline.

Введение. Растения родов безвременника (*Colchicum* L.) и мерендеры (*Merendera* Ramond) широко распространены в Центральной Азии и относятся к наиболее алкалоидоносным в семействе лилейных. На территории Центральной Азии произрастает шесть их видов: безвременник Кессельринга (*C. kesselringii* Rgl.) безвременник желтый (*C. luteum* Baker), мерендера крупная (*M. robusta* Bge.), мерендера Иоланты (*M. jolante* E. Czerniak), мерендера гиссарская (*M. hissarica* Rgl.) и мерендера отпрысконосная (*M. sobolifera* С.А.М.). Первые четыре исследовались как потенциальные источники ценных противоопухолевых соединений колхицина и колхамина, а также новых групп изохинолиновых оснований [2, с. 47].

Главным алкалоидом растения *C. kesselringii* Rgl. является кессельрингин. В 1961 г. из безвременника Кессельринга был выделен кессельрингин – первый алкалоид из среднеазиатских видов безвременника и мерендеры [5, с. 25]. Этот алкалоид, не содержащий, в отличие от колхицина, трополонового кольца, был охарактеризован целым рядом реакций превращения и производных. Однако строение его и ряда аналогов, выделенных из растений, оставалось неустановленным [1, с. 26; 6, с. 86].

Наша цель – выделить алкалоиды из надземных частей *C. kesselringii* Rgl., произрастающего в Центральной Азии (Сурхандарья). Для получения экстракта с алкалоидами применяли 3% уксусную кислоту. При этом получили 0,13% алкалоиды нейтрального характера, из которых достоверно идентифицировали колхицин. Смесь алкалоидов основного фенольного характера обнаружили соединения, не содержащие трополоновое кольцо.

В результате изучения качественного состава суммы алкалоидов установлено, что фракция алкалоидов нейтрального характера на всех исследованных нами видах растений состоит в основном из трополоновых алкалоидов (колхицин и др.) и небольшого количества их фотохимических изомеров (β -люмиколхицин). Фракция алкалоидов фенольного характера из листьев и стеблей безвременника Кессельринга включает в основном 2-деметил- β -люмиколхицин, в клубнелуковицах и семенах преобладает 3-деметилколхицин. Во фракциях фенольных алкалоидов из клубнелуковиц и семян этих растений также содержится в основном 3-деметилколхицин. Фракция кислых веществ во всех растениях состоит исключительно из трополоновых соединений афракции сильных оснований в одних растениях [3; 4].

Экспериментальная часть.

Состав основания $C_{18}H_{14}O_4N$, имеет т. пл. 312–314°. 12-деметилрегеколин имеет в УФ-спектре максимумы поглощения при 248, 300 и 395 нм, в ИК-спектре – полосы поглощения гидроксильной группы (3240 см^{-1}), карбонильной группы (1690 см^{-1}) и $C=C$ -связей бензольного кольца (1585 см^{-1}).

В ПМР-спектре основания (в CD_3OD) присутствуют резонансные сигналы протонов от одной метоксильной группы (6,70 м. д.) и одного геминального по отношению к гидроксильной группе протона (3,88 м. д.).

В масс-спектре 12-деметилрегеколина обнаруживаются пики ионов с m/e 341 (M^+ , 100%), 326, 298, 242, 241, 240, 228, 227, 213, 212, которые являются азотсодержащими фрагментами. По спектральным данным, 12-деметилрегеколин резко отличается от ранее известных изохинолиновых оснований, и не удалось отнести его к одной из рассмотренных нами групп веществ безвременников. По спектральным данным, соединение отнесли к группе гомопропорфиновых, основание которых содержится в ряде колхицинсодержащих растений семейства лилейных, в том числе и в безвременнике Кессельринга.

УФ-спектры снимали на спектрометре СФ-4А в метаноле, ИК-спектры – на двухлучевом спектрометре UR-10 в KBr, спектры ПМР – на приборе XL-100 фирмы «Varian» в $CDCl_3$.

Индивидуальность и подлинность веществ контролировали методами БХ. Радиальную БХ на бумаге марки Filtrak осуществляли с помощью подвижных фаз: n -бутиловый спирт – соляная кислота – вода – 50:7,5:13,5 (система 1) и p -бутиловый спирт – 5% CH_3COOH (1:1, органическая часть) (система 2). Пятна веществ проявляли модифицированным реактивом Драгендорфа и парами йода.

Выделение алкалоидов. 1,4 кг высушенных измельченных листьев стеблей безвременника, заготовленного в периоды цветения и отцветания, пятикратно экстрагировали трехпроцентной уксусной кислотой. Фракцию алкалоидов получали по ранее описанной методике.

Количества фракций алкалоидов составляли:

Алкалоиды нейтрального характера – 1,82 г (0,13%)

Фенольные алкалоиды – 0,28 г (0,02%)

Алкалоиды кислого характера – 0,42 г (0,03%)

Щелочнонерастворимые основания – 2,36 г (0,17%)

Фенольноосновные алкалоиды – 1,38 г (0,10%)

Сумма фракций алкалоидов – 6,26 г (0,45%)

Результаты и их обсуждение.

Кессельрингин (1, схема) (R_f 0,67, система 1) во фракции фенольноосновных алкалоидов идентифицировали подлинным его образцом. Во фракции оснований обнаружили неизвестные соединения с R_f 0,16, 0,56, 0,75.

Выделение 12-деметилрегеколина. В маточном растворе после кристаллизации регеколина содержатся, кроме этого алкалоида (R_f 0,26, система 2), соединения с R_f 0,26, 0,15 и 0,32. Первые два из них хроматографически идентифицировали с изорегелином и изореколином соответственно, при обработке этой смеси водой выделяли 0,06 г вещества с R_f 0,32, которое отличается по физическим константам и спектральным данным от известных алкалоидов. Это новое основание оказалось 12-деметилрегеколином. Т. пл. 312-314° из воды.

О,О-диацетил-12-деметилрегеколин (2, схема). 0,03 г основания растворяли в 2 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и в раствор 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-диацетильное производное 12-деметилрегеколина.

О,О,N-триацетил-12-деметилрегеколин (3, схема). К раствору 0,03 г основания в 2 мл уксусного ангидрида добавляли 1 г свежеплавленного уксуснокислого натрия и смесь нагревали одни сутки при 45-50°. Избыток уксусного ангидрида удаляли прибавлением метанола и упариванием смеси, оставшееся вещество растворяли в воде и экстрагировали хлороформом.

Выделили О,О,N-триацетильное производное 12-деметилрегеколина.

О-метил-12-деметилрегеколин (4, схема). 0,10 г регеколина 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. Разделив хлороформный и водный слои смеси, хлороформную часть ее еще дважды промывали водой, сушили над сульфатом натрия и растворитель отгоняли.

Выделили **О-метил-12-деметилрегеколин** (5, схема), идентичный регеколину и О-метилрегеколину.

Схема 1.

Строение и превращения 12-деметилрегеколина

Выводы.

1. В результате проведенных исследований получены фракции алкалоидов нейтрального, кислого и фенольного характера и щелочнонерастворимые основания с экстрагированием трехпроцентной уксусной кислотой измельченных листьев стеблей безвременника.

2. Из фенольноосновных фракций выделен 12-деметилрегеколин и идентифицирован по бумажной хроматографии. Установлено строение 12-деметилрегеколина по спектральным данным и химическим превращениям. Выделенный алкалоид относится к группе гомопропорфинового ряда.

Список литературы:

1. Аликулов Р.В. Алкалоиды *Colchicum kesselringii* Rgl. и *Merendera robusta* Bge. Строение новых гомопрояпорфиновых и гомоапорфиновых алкалоидов: Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. – Ташкент, 1993. – С. 26-31.
2. Садыков А.С., Юсупов М.К. Динамика накопления алкалоидов в *Colchicum kesselringii* RGL и *Merendera robusta* Bge // Узб. хим. журн. – 1959. – № 6. – С. 47-52.
3. Строение нового гомопрояпорфинового алкалоида регеколхина / Р.В. Аликулов, Б.Х. Алимназаров, Г.Т. Нуралиев, Ю.А. Гелдиев Ю.А. // *Universum: Химия и биология* [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6893> (дата обращения: 08.05.2019).
4. Строение нового гомопрояпорфинового алкалоида 12-деметиллутеина / Р.В. Аликулов, Б.Х. Алимназаров, Ю.А. Гелдиев, Б.Ю. Рузиева // *Universum: Химия и биология* [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5592> (дата обращения: 08.05.2019).
5. Юсупов М.К., Садыков А.С. Алкалоиды из семян безвременника Кессельринга // Докл. АН УзССР. – 1967. – № 3. – С. 25-27.
6. Юсупов М.К., Чоммадов Б.Ч., Асланов Х.А. N-оксиды гомоапорфиновых алкалоидов из *Merendera radeana* // *Химия природ. соедин.* – 1991. – № 1. – С. 86-91.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ВЯЗКИХ СИСТЕМ
ПРИ ПЕЧАТАНИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ**Султонов Шавкат Абдуллаевич***старший преподаватель, Навоийский государственный педагогический институт,
Узбекистан, г. Навои
E-mail: sshav85@inbox.ru***Амонов Мухтор Рахматович***д-р хим. наук, проф., Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: sshav85@inbox.ru*ASSESSMENT OF EFFECTIVENESS OF VISCOUS POLYMER SYSTEMS
FOR PRINTING TEXTILE MATERIALS ACTIVE DYES**Shavkat Sultonov***Senior Lecturer Navoiy State pedagogical institute,
Uzbekistan, Navoi***Mukhtor Amonov***Prof. Dr., Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В статье приведены данные эффективности применения полимерных вязких систем при печатании текстильных материалов активными красителями. Установлена зависимость вязкости системы от концентрации бентонита и выявлено, что самые при оптимальном содержании компонентов: бентонит:К-4:ГАЭ=1:0,05:0,2 обеспечивают устойчивые структуры с необходимой динамической вязкостью. Выявлено влияние концентрации щелочного агента и времени выдерживания активных красителей на степень фиксации. При этом установлено, что степень фиксации активных красителей при печати с использованием загустки не снижается и на 10-25% выше, чем при использовании существующих загусток. Изучены структурно-механические и реологические свойства разработанных полимерных систем, и сделан вывод о более глубоком проникновении печатных красок в глубь ткани по сравнению с печатанными красками, загущенными альгенатом натрия.

ABSTRACT

The article describes the data of the effectiveness of the use of polymer viscous systems in the printing of textile materials with active dyes. The article the research results about the dependence of the viscosity of the concentration system of bentonite and it was found that bentonite K-4: HAE=1:0.05:0.2 provides stable structures with the required dynamic viscosity in case of having optimal components. The influence of the concentration of the alkaline agent and the holdup time of the active dyes on the degree of fixation was revealed during the research. Along with this it was found that the degree of fixation of active dyes when printing using a thickener has not been reduced and in contrast it was higher by 10-25% than when using existing thickeners. The structural-mechanical and rheological properties of the developed polymer systems were carefully studied and revealed a deeper penetration of printing inks into the fabric, compared with printed inks thickened with sodium alginate.

Ключевые слова: вязкость, концентрация, бентонит, степень фиксации, загустка, компонент, набивка, пористость, полимерная композиция, реологические свойства.

Keywords: viscosity, concentration, bentonite, degree of fixation, thickener, component, packing, porosity, polymer composition, rheological properties.

В современном мире большое внимание уделяется вопросу подбора подходящих загущающих композиций для активных красителей, которые отвечали бы экономическим и экологическим требованиям, предъявляемым к ним в настоящее время на отделочных предприятиях. Поэтому наиболее перспективными прежде всего являются низкоконцентрированные композиции на основе природных и синтетических полимеров отечественного производства, таких как природный бентонит, гидролизованная акриловая эмульсия и универсальный флокулянт К-4, которые не только сами обладают сравнительно низкой стоимостью (на уровне альгинатной загустки), но и обеспечивают экономии химических материалов и энергоносителей. Все вышеперечисленные преимущества могут быть реализованы с внедрением таких загусток, при этом качество печатных рисунков не будет уступать качеству импортных аналогов [1; 2].

В связи с этим в данной статье проанализировано поведение химических компонентов и их эффективность при печатании текстильных материалов активными красителями.

С целью оптимизации состава печатной краски на основе активных красителей и разработанных низкоконцентрированных загущающих составов необ-

ходимо проанализировать роль компонентов, входящих в печатную краску. При изготовлении традиционной печатной краски при печатании активными красителями по одностадийному способу придерживаются следующего состава, г/кг:

- краситель – 1,5-2,0
- гидрокарбонат натрия – 20
- лудигол – 10
- мочевины – 80
- загуститель – до 1000.

Гидрокарбонат натрия в печатной краске выполняет роль щелочного агента для создания среды на стадии хранения на уровне $\text{pH}=8,5\div 9,0$ и $\text{pH}=10,0\div 11,0$ на стадии фиксации. В связи с тем, что водородный показатель разработанных загусток составляет около 10,0, в работе проводились исследования по выявлению влияния концентрации щелочного агента в печатной краске при использовании различных активных красителей, а также времени выдерживания печатной краски на качество отпечатка, которое оценивали по интенсивности полученных рисунков и степени полезного использования активного красителя (СПИК). Соответствующие данные иллюстрируются графиками на рис. 1.

а)

б)

Рисунок 1. Влияние концентрации гидрокарбоната натрия в печатной краске на интенсивность окраски (а) и степень фиксации красителя (б)

Из полученных данных можно сделать вывод, что при использовании красителя активного бирюзового КП нецелесообразно уменьшать концентрацию гидрокарбоната натрия, т. е. в составе печатной краски его концентрация должна быть в пределах 20 г/кг.

При хранении печатной краски с достаточно высокой щелочностью может происходить гидролиз активного красителя. Чтобы выявить влияние времени

хранения на степень гидролиза активного красителя при использовании разработанных низкоконтрированных загусток, осуществляли печать одной печатной краской сразу после ее приготовления и после выдерживания в течение 1, 2 и 6 часов. Для сравнения такой же опыт проводили с печатными красками, приготовленными с загусткой из импринта. Соответствующие данные представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Влияние времени хранения печатной краски на результаты печатания активными красителями

№ п/п	Загустка	Время выдержи- вания печатной краски, час	Интенсивность окраски образца, K/S, ед.	Устойчивость окрас- сок к стирке, баллы	СПИК, %
1	2	3	4	5	6
Активный оранжевый КП					
1	Композиция на основе бентонита-ГАЭ-К4	0	3,21	5/4	61,6
2		1	4,19	5/4	58,5
3		2	4,40	5/4	62,9
4		6	3,22	5/4	52,1
5	Импринт	0	4,81	5/4	66,5
6		1	5,01	5/4	64,2
7		2	4,53	5/4	59,4
8		6	3,91	5/4	56,4
9	Альгинат натрия	0	4,78	5/4	68,1
10		1	4,70	5/5	66,5
11		2	4,76	5/4	63,8
12		6	3,92	5/4	60,7
Активный бирюзовый 4КП					
13	Композиция на основе бентонита-ГАЭ-К4	0	2,16	5/4	80,7
14		1	2,44	5/4	74,1
15		2	2,84	5/4	76,0
16		6	3,33	5/3	81,3
17	Импринт	0	3,20	5/5	79,2
18		1	3,14	5/4	72,5
19		2	2,72	5/4	76,7
20		6	2,74	5/4	77,1
21	Альгинат натрия	0	2,96	5/5	88,5
22		1	2,83	5/4	89,6
23		2	2,86	5/4	83,4
24		6	2,90	5/4	80,6

Из полученных данных, представленных в табл. 1, видно, что степень полезного использования активных красителей при печати разработанной загусткой как свежеприготовленным составом, так и после выдерживания его в течение суток при температуре на 10+25% выше, чем при использовании импринта, и до 40% выше по сравнению с альгинатной загусткой. На основании этого можно сделать заклю-

чение, что гидролиз активного красителя при использовании низкоконтрированной загустки происходит в пределах допустимых значений.

В печатной краске лудигол является слабым окислителем и предохраняет активный краситель от восстановительного действия целлюлозы и загустителя. Опыт некоторых отделочных предприятий показывает, что при использовании традиционных загусток лудигол для большинства красителей можно

исключить из состава печатной краски. Поэтому важно выяснить необходимость введения в печатную краску этого компонента при использовании новых, более сложных по химическому составу загусток.

Для этого осуществили печать, в состав которой входил лудигол, и без него. Причем оценивали влияние времени выдерживания этих печатных красок на результаты печати (табл. 2).

Таблица 2.

**Влияние наличия лудигола в печатной краске при использовании пористой загустки и красителя
Дримарен фиолетовый X2RL**

с	Концентрация лудигола в печатной краске, г/кг	Время выдерживания печатной краски, час	Интенсивность окраски образца, К/С, ед	Устойчивость окрасок к стирке, баллы	СПИК, %
1	10	0	1,32	5/4	34,13
2		1	3,61	5/4	45,62
3		2	3,47	5/4	55,17
4		6	4,52	5/4	54,3
5	0	0	1,63	5/4	26,14
6		1	4,07	5/3	41,43
7		2	4,42	5/3	45,45
8		6	5,49	5/3	46,16

Из табл. 2 следует, что введение лудигола не только не повышает выход красителя на ткань, но и приводит к некоторому снижению интенсивности отпечатка. В то же время результаты говорят о том, что печать с использованием разработанной загустки, как при наличии в печатной краске лудигола, так и без него, выдержанной в течение не менее 1 часа, обеспечивает существенное увеличение выхода красителя и повышение степени его фиксации.

Таким образом, увеличение интенсивности окраски при печатании краской после ее выдерживания свыше 1 часа может быть вызвано оседанием

композиции, в связи с чем были проведены исследования по изменению плотности печатной краски в течение суток. Зависимость плотности печатной краски от времени ее выдерживания представлена в виде гистограммы на рис. 2, из которой видно, что плотность печатной краски увеличивается после выдерживания ее в течение часа, а потом остается постоянной (до 6 часов). Это свидетельствует о том, что структура печатной краски на основе разработанной загустки не изменяется при хранении ее в течение суток.

Рисунок 2. Зависимость плотности печатной краски от времени ее выдерживания

Рисунок 3. Зависимость степени фиксации от концентрации мочевины и способа фиксации красителя

Мочевина является основным важным компонентом печатной краски при печатании активными красителями. В связи с этим для оптимизации состава печатной краски при использовании разработанной загущающей системы было исследовано влияние концентрации мочевины на качество печатной краски и результаты печати при различных способах фиксации красителя. Как известно, фиксация красителя при печатании текстильных материалов в различных производствах осуществляется горячим воздухом или же запариванием насыщенным и перегретым водяным паром. Нами выявлено, что в случае

фиксации красителя сухим горячим воздухом оптимальной концентрацией мочевины является 100 г/кг, а при запаривании насыщенным и перегретым водяным паром – 60 и 80 г/кг соответственно. Это наглядно видно из представленной на рис. 3 гистограммы, отображающей зависимость степени фиксации от концентрации мочевины и способа фиксации красителя.

Таким образом, разработана технология печатания хлопчатобумажных тканей активными красителями, определены оптимальные концентрации компонентов печатной краски, условия фиксации красителя и промывки ткани после печати.

Список литературы:

1. Епишкина В.А. Использование акриловых сополимеров в процессе печатания активными красителями / В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс, А.М. Киселев, В.К. Васильев // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. – 2008. – № 2. – С. 59-62.
2. Некрасова В.Н. Эффективные загустители для активных красителей / В.Н. Некрасова, Т.Л. Щеглова, О.А. Белокурова // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. – 2009. – № 2. – С. 49-52.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ЭНЕРГЕТИКА АДсорбЦИИ аммиака в цеолите NaX

Рахматкариева Фируза Гайратовна

д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Металлургические процессы и материалы»
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhfi@yandex.ru

Абдурахмонов Эльдор Баратович

канд. хим. наук (PhD), старший научный сотрудник лаборатории «Металлургические процессы и материалы»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: eldor8501@mail.ru

Худайберганов Мансур Сабурович

магистр, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека
Узбекистан, г. Ташкент

ENERGETIC OF AMMONIA ADSORPTION IN ZEOLITE NaX

Firuz Rakhmatkarieva

DSc, leading researcher, «Metallurgical processes and materials» laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

Eldor Abdurahmanov

PhD, senior researcher, «Metallurgical processes and materials» laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

Mansur Xudayberganov

Magistr, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Измерены изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и термокинетика адсорбции аммиака в цеолите NaX при температуре 303K с помощью адсорбционной калориметрии. Дифференциальные теплоты адсорбции аммиака имеют 4 фрагмента, соответствующих формированию от мономерных до трехмерных комплексов аммиака с катионами H^+ и Na^+ в позициях S_{III} и $Na^+ S_{II}$. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции аммиака в NaX - 36,2 Дж/моль*К, откуда следует, что подвижность адсорбированных молекул аммиака заметно ниже, чем у молекул аммиака в жидкости. Изотерма адсорбции описана трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

ABSTRACT

Isotherm, differential heats, entropy and thermo kinetics of ammonia adsorption in NaX zeolite at 303K have been measured by means of adsorption calorimetry. Differential heats of ammonium adsorption have 4 fragments corresponding to the formation of monomeric to three-dimensional ammonia complexes with the H^+ and Na^+ cations in the positions of S_{III} and $Na^+ S_{II}$. The mean molar integral entropy of ammonia adsorption in NaX is - 36.2 J / mol*K, the mobility of adsorbed ammonia molecules is noticeably lower than that of ammonia molecules in liquid. The adsorption isotherm is quantitatively reproduced by three-term VOM theory equations.

Ключевые слова: Дифференциальные теплоты, цеолит NaX, аммиак, адсорбционная калориметрия.

Keywords: Differential heats, NaX zeolite, ammonia, adsorption calorimetry.

Адсорбционно-калориметрическое исследование адсорбционных равновесий в системе газ-цеолит дает богатую информацию о свободной энергии, энтальпии и энтропии адсорбции. Цеолит, исследованный в данной работе, имеет анионную алюмосиликатную регулярную микропористую структуру [1]. Структура цеолитов X состоит из суперполостей, имеющих почти сферическую симметрию с диаметром ~ 0.125 нм и размером окна ~ 0.74 нм. Каждая полость связана с четырьмя другими полостями, расположенными тетраэдрически. Структура также содержит содалитовые полости, соединенные друг с другом вдвоенными шестичленными кольцами. Одновалентные внедрешеточные катионы преимущественно занимают кристаллографические позиции I, I', II и III'. Внутрикристаллическая среда структуры «хозяина» модифицируется катионным обменом, а «гостевые» молекулы, обычно, отличаются поляризуемостью, квадрупольными или дипольными моментами, формой и размером.

Вода является уникальной зондовой молекулой для исследования цеолитов из-за малых размеров и полярности. Однако, количественные и термодинамические исследования цеолитовой воды затруднены из-за её химической активности и побочных необратимых реакций. В связи с этим было принято решение исследовать равновесные свойства менее реакционно способной квадрупольной молекулы аммиака в кристаллической среде цеолита NaX, что и стало целью настоящего исследования.

Для осушки и очистки аммиака его пропускали через колонку с цеолитом. Растворенные газы удалялись замораживанием адсорбтива с последующей откачкой. Адсорбцию изучали объемным методом, а теплоты с помощью микрокалориметра, описанного

в [2,3]. Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом Пельтье позволило на порядок увеличить точность измерений теплоты адсорбции. Ещё одно и очень значимое преимущество нашего прибора-это его способность надежно измерять теплоту, выделяющуюся в течение неограниченного времени. Состав исследованного цеолита $\text{H}_6\text{Na}_{80}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$.

Изотерма адсорбции аммиака на протонах и катионах Na^+ в позиции S_{III} резко повышается ее вверх (рис.1.). Адсорбция на Na^+ в позиции S_{II} и формирование многомерных комплексов сопровождается почти линейным ростом. Изотерма удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор [5,6]:

$$N = 4722 \exp[-(A/45,40)^{15}] + 4691 \exp[-(A/27,83)^4] + 10650 \exp[-(A/15,36)^3],$$

где N – адсорбция в микропорах в $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я., $A = RT \ln(P^0/P)$ является адсорбционной энергией в кДж/моль.

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) аммиака в NaX, измеренные при 303K, представлены на рисунке 2. Кривая Q_d имеет сложный волнообразный вид. Каждый фрагмент на кривой отражает стехиометрическое соотношение между числом однородных центров адсорбции и числом адсорбированных молекул. Общее число катионов, приходящихся на $1/8$ э.я. или суперполость, составляет 10.75. Эти катионы располагаются следующим образом: 2 в позиции S_{I} , 4 в позиции S_{II} , а остальные 2 распределены по позициям S_{III} . На кривой дифференциальных теплот адсорбции всего выделено 4 основных фрагмента: 0 – 4.0 (I фрагмент), 4.0 – 8.0 (II), 8.0 – 16.0 (III), 16.0 и 19.7 (IV) $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я.

Рисунок 1. Изотерма адсорбции аммиака в цеолите NaX при 303K. 1- экспериментальные данные и 2 - рассчитанные с использованием теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)

Рисунок 2. Дифференциальные теплоты адсорбции аммиака в цеолите NaX при 303K. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации аммиака при 303K

Первый высокоэнергетический фрагмент (0–4.0 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я.) на кривой Q_d с теплотой, меняющейся от 109 кДж/моль до 85.6 кДж/моль, отнесен к адсорбции аммиака на катионах в позиции S_{III} , расположенных в 12-членных окнах суперполости. Это наиболее доступные катионы, поскольку они находятся в слабой координации к кислородным атомам решетки и поэтому адсорбция на них должна протекать с повышенными теплотами. Однако, с повышенными теплотами адсорбируется больше молекул аммиака (4.0 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я.), чем число катионов в этой позиции (2.75 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я.). Недостающие 1.25 катиона мигрируют из позиции S_{II} , находящейся в непосредственной близости от позиции S_{III} . Образование высокоэнергетических комплексов обусловлено взаимодействием аммиака с двумя смежными катионами натрия из позиций S_{III} и S_{II} .

В пределах фрагмента I мы наблюдаем повышенные теплоты в интервале от 0 до 0.77 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я. Изотермы и теплоты адсорбции аммиака в области самых малых заполнений на этих двух адсорбентах очень близки. Это указывает на то, что центр адсорбции на этих двух образцах один и тот же. Следовательно, ответственными за высокие теплоты адсорбции являются катионы Na^+ , а именно катионы H^+ , присутствие которых обнаружено на этих двух образцах методом ИК-

спектроскопии. Высокие теплоты являются следствием взаимодействия основной молекулы аммиака с кислотным центром.

Далее адсорбция идет на катионах натрия (S_{III}) с теплотой ~ 90 кДж/моль. Второй фрагмент характеризуется резким падением теплоты с 92 до 49 кДж/моль в интервале 4.0 – 8 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я. На этой стадии адсорбция теоретически может протекать как на катионах Na в позиции S_{II} , так и на катионах S_I в содалитовых полостях. Однако, исследование адсорбции аммиака в NaY [4] показало, что, несмотря на соизмеримость кинетического диаметра молекулы аммиака с диаметром входного в содалитовую полость шестичленного кислородного окна, аммиак не в суперполости. Недостающие катионы S_{II} (из-за миграции их в позицию S_{III}) восполняются за счет катионов из позиции S_I . После адсорбции на этих катионах аммиак формирует бинарные комплексы с катионами на S_{III} и S_{II} (фрагмент II) до адсорбции 16 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я. с энергией, меняющейся от ~ 46 до ~ 34 кДж/моль. И, наконец, пятый фрагмент, где ~ 4 молекулы $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я. адсорбируются с теплотой, меняющейся от ~ 34 до ~ 23 кДж/моль, мы можем отнести к адсорбции третьей молекулы на димерном комплексе с катионами H^+ и Na^+ в позиции S_{III} .

Рисунок 3. Дифференциальная энтропия адсорбции аммиака в цеолите NaX при 303K. Энтропия жидкого аммиака принята за нуль. Горизонтальная штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия

При экстраполяции кривой Q_d к нулевому заполнению на оси получаем теплоту адсорбции аммиака на H^+ , равную 110 кДж/моль, а на катионе Na в позиции S_{III}' - ~ 90 кДж/моль.

Используя прецизионные значения изотермы дифференциальных теплот адсорбции, рассчитали дифференциальную мольную энтропию адсорбции (ΔS_d) аммиака в NaX по уравнению Гиббса-Гельмгольца (рис.3.):

$$\Delta S_d = -\frac{Q_d - \Delta_v H}{T} - R \ln(P/P^\circ) \quad (3.5)$$

где P - давление паров аммиака, P° (303K) = 4,24 кПа.

Энтропия адсорбции отложена от энтропии жидкого аммиака при измеряемой температуре. Вся кривая расположена ниже уровня энтропии жидкого аммиака. Кривая начинается с низких отрицательных значений (-115 Дж/моль*К и растет до -23,38 Дж/моль*К при 8 $NH_3/(1/8)$ э.я., после чего волнообразно растет до насыщения цеолита аммиаком. Интегральная среднемольная энтропия адсорбции составляет -25,3 Дж/моль*К, что указывает на потерю подвижности адсорбированных молекул аммиака в порах цеолита NaX, которая занимает промежуточную позицию между подвижностью в жидком и твердом аммиаке.

Рисунок 4. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции бензола в цеолите NaX при 303K

Время установления адсорбционного равновесия (τ) при малых заполнениях (до 8 $NH_3/(1/8)$ э.я.) сильно замедлено (рис.4.) и снижается от 16 до 10 часов, далее τ снижается ступенеобразно, а к насыщению процесс завершается менее, чем за один час.

Суперполость цеолита NaX при насыщении вмещает около 20 молекул аммиака. Теплота адсорбции аммиака на H^+ равна 115 кДж/моль, а на катионе Na^+

в позиции S_{III}' - 95 кДж/моль. В процессе адсорбции наблюдается миграция катионов из позиций S_{II} в S_{III}' и из S_{I}' в S_{II} . Время установления адсорбционного равновесия в системе NH_3 -NaX при малых заполнениях сильно замедлено. Равновесие устанавливается за 16-10 часов. Изотерма адсорбции полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ.

Список литературы:

1. Mortier W. J. Compilation of Extraframework Sites in Zeolites // Butterworth: Guildford. U.K., 1982.
2. Mentzen B.F., Rakhmatkariev G.U. Host/Guest interactions in zeolitic nanostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // Узб. хим. журнал. -2007. -№6. -С.10-31.
3. Rakhmatkariev G.U. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. -2006. -V. 54. -P. 423-430.
4. Boddenberg B., Rakhmatkariev G., Wozniak A., Hufnagel S. A Calorimetric and Statistical Mechanics Study of Ammonia Adsorption in Zeolite NaY // Phys. Chem. Chem. Phys. -2004. -V.6 (9) - P. 2494-2501.
5. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотерм адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор // Изв. АН СССР. Сер.хим. -1988. -№ 11. -С.2644.
6. Dubinin M.M. Physical adsorption of gases and vapors in micropores // Progress in Surface Membrane Science. New York -1975. -V. 9. -P. 1-70.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СТАТИКИ ПРОЦЕССА
ВЫПАРИВАНИЯ ЭКСТРАКТА ЛАКРИЧНОГО КОРНЯ****Мусаева Рано Халиковна**

канд. техн. наук, доцент, Бухарский инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: saliyevaok@mail.ru

Салиева Олима Камаловна

канд. техн. наук, доцент, Бухарский инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: saliyevaok@mail.ru

Қулдашева Фируза Салимовна

ассистент, Бухарский инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Бухара

Мусаева Нигина Хамидовна

ассистент, Бухарский инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Бухара

**RESEARCH OF MATHEMATICAL MODEL OF A STATICS OF PROCESS
OF EVAPORATION THE EXTRACT OF LICORICE ROOT****Rano Musayeva**

candidate of technical Sciences, associate Professor, Bukhara engineering and technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Olima Saliyeva

candidate of technical Sciences, associate Professor, Bukhara engineering and technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Kuldasheva Firuza

assistant, Bukhara engineering and technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Nigina Musayeva

assistant, Bukhara engineering and technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В данной статье изучен процесс одноступенчатого выпаривания экстракта лакричного корня в выпарном аппарате и построена математическая модель статики процесса концентрирования.

ABSTRACT

In this article the process of single-stage evaporation of licorice root extract in the evaporator is studied and a mathematical model of the statics of the concentration process is constructed.

Ключевые слова: экстракт, выпаривание, концентрация, лакричный корень, тепловой процесс.

Keywords: extract, evaporation, concentration, licorice root, thermal process.

В последние годы значительно возрос уровень технической оснащенности пищевой промышленности, в частности экстрактивного производства. Однако дальнейший прогресс в этом направлении немыслим без детального и глубокого изучения процессов и аппаратов пищевой технологии на основе методологических принципов системного анализа, широко опирающегося на метод математического моделирования.

Математическая модель процесса, являясь системой математических описаний его элементов, из которых состоит собственно сам процесс, должна отражать сущность протекающих в объекте явлений. Для математической модели должен быть задан алгоритм моделирования. Модель должна рассматриваться в совокупности трех ее аспектов - смыслового, аналитического и вычислительного в сочетании с современными средствами вычисления. Методы математического моделирования в сравнительно небольшой отрезок времени позволяют в условиях относительно небольших материальных затрат исследовать различные варианты аппаратного оформления процесса, изучит его основные закономерности и вскрыть резервы интенсификации [1, 27].

В экстрактивном производстве большое место занимают тепловые процессы, в частности, теплообменный процесс концентрирования лакричного корня составляет основной технологический прием при получении экстракта.

Важную роль играет системный подход к решаемой проблеме, который диктует необходимость установления причинно - следственных отношений, характеризующих протекание процесса. В этом плане целесообразно рассмотреть и проанализировать явления и эффекты процесса концентрирования во всех конструктивных элементах аппарата. Такой анализ подразумевает выявление иерархического смысла процесса (как типовой физико-химической системы). При анализе и синтезе различных вариантов технологических установок для концентрирования экстракта необходимо располагать уравнением статики, входящей в состав математической модели процесса.

При составлении математической модели процесса концентрирования экстракта лакричного корня учитываются физико-химические характеристики взаимодействующих фаз, особенности конструкций и режимы работы аппаратов и принимаются определенные допущения.

Методика составления математической модели процесса выпаривания экстракта лакричного корня включает следующие этапы исследования: выбор объекта, его изучение, обоснование структурной схемы объекта, составления математического описания явления, получения математической модели процесса, выбор методов решения математической модели объекта и оценка точности расчетов по предлагаемым математическим моделям процесса выпаривания.

Для оптимального конструктивного оформления процесса концентрирования экстракта лакричного корня в вертикально-трубчатых аппаратах большой

интерес представляет изучение характера распределения параметров по высоте кипящих труб выпарных аппаратов.

В качестве определяющих параметров процесса выпаривания лакричного корня приняты ее концентрация и температура кипения. Изучение распределения этих параметров процесса по высоте кипящих труб аппарата осуществляется путем составления математической модели статики процесса ее концентрирования.

При составлении математической модели статики процесса выпаривания экстрактов из растительного сырья основным этапом является изучение особенностей процессов, протекающих внутри кипящих труб аппарата.

Для получения математического описания процесса внутри кипящих труб выбираем их элементарные по высоте участки с начальной $j-1$ и конечной j их границами. Составляя тепловой баланс для данного случая, получим

$$Q_{\text{экс}j-1} + Q_{\text{пр}j-1} + Q_{\text{гп}} = Q_{\text{экс}j} + Q_{\text{пр}j} \quad (1)$$

где $Q_{\text{экс}j-1} = G_{j-1}C_{j-1}t_{j-1}$ - приход тепла с концентрируемым экстрактом;

$Q_{\text{пр}j-1} = G_{\text{пр}j-1}i_{j-1}$ - приход тепла парами растворителя;

$Q_{\text{гп}} = K\Delta T(t_{\text{кн}} - t_{j-1})$ - приход тепла от греющего пара посредством теплопередачи через стенки кипящих труб;

$Q_{\text{экс}j} = G_jC_jt_j$ - уход тепла с концентрированным экстрактом;

$Q_{\text{пр}j} = G_{\text{пр}j}i_j$ - уход тепла парами растворителя

$G = G_0 \frac{a_0}{a}$; $G_{\text{пр}} = G_0(1 - \frac{a_0}{a})$ - текущие расходы экстракта и паров растворителя;

$\Delta F = \pi d_{\text{вн}} n \Delta h$ - поверхность нагрева элементарных участков.

Тепловой баланс элементарного участка в развернутом виде принимает следующий вид;

$$G_{j-1}C_{j-1}t_{j-1} + G_{\text{пр}j-1}i_{j-1} + K\Delta F(t_{\text{кн}} - t_{j-1}) = G_jC_jt_j + G_{\text{пр}j}i_j = 0 \quad (2)$$

После подстановки значений конструктивно - технологических параметров процесса имеем:

$$G_0 \frac{a_0}{a_{j-1}} C_{j-1}t_{j-1} + G_0 \left(1 - \frac{a_0}{a_{j-1}}\right) i_{j-1} + K\pi d_{\text{вн}} n \Delta h (t_{\text{кн}} - t_{j-1}) - G_0 \frac{a_0}{a_j} C_jt_j - G_0 \left(1 - \frac{a_0}{a_j}\right) i_j = 0 \quad (3)$$

После ряда математических преобразований приходим к следующему уравнению:

$$G_0 a_0 \left(\frac{i_j - C_jt_j}{a_j} - \frac{i_{j-1} - C_{j-1}t_{j-1}}{a_{j-1}} + \frac{i_j - i_{j-1}}{a_0} \right) = K\pi d_{\text{вн}} n \Delta h (t_{\text{кн}} - t_{j-1}) \quad (4)$$

Разделив обе части уравнения на Δh , получим:

$$G_0 a_0 \frac{1}{\Delta h} \left[\left(\frac{i_j - C_j t_j}{a_j} - \frac{i_{j-1} - C_{j-1} t_{j-1}}{a_{j-1}} \right) + \frac{i_j - i_{j-1}}{a_0} \right] = K \pi d_{\text{вн}} n (t_{\text{кн}} - t_{j-1}) \quad (5)$$

Имея в виду, что $a_j = a_{j-1} + \Delta a$ и $i_j = i_{j-1} + \Delta i$ можем записать:

$$G_0 \frac{a_0}{\Delta h} \left(\frac{\Delta i + \Delta (ct)}{\Delta a} + \frac{\Delta i}{a_0} \right) = K \pi d_{\text{вн}} n (t_{\text{кн}} - t_{j-1})$$

$$G_0 a_0 \frac{\Delta}{\Delta h} \left(\frac{i - ct}{a} - \frac{i}{a_0} \right) = K \pi d_{\text{вн}} n (t_{\text{кн}} - t_{j-1}) \quad (6)$$

Переходя от приращений к дифференциалам, получим

$$G_0 a_0 \frac{d}{dh} \left(\frac{i - ct}{a} - \frac{i}{a_0} \right) = K \pi d_{\text{вн}} n (t_{\text{кн}} - t) \quad (7)$$

Уравнение (7) характеризует изменения параметров процесса по высоте кипяtilьных труб выпарных аппаратов при их заданных конструктивно-технологических параметрах.

Температура кипения экстракта $t_{\text{экс}}$ зависит от ее концентрации и величины давления P в аппарате и определяется по полученному уравнению регрессии по формуле:

$$t_{\text{кип}} = f(a, P) \quad (8)$$

Энтальпия паров водных растворов зависит от температуры кипения экстракта и определяется по формуле:

$$i = 2482 + 1.97t \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \quad (9)$$

Теплоемкость экстракта C определяется по формуле уравнения регрессии

$$C = b_0 + b_1 CB + b_2 t + b_3 CBt + b_4 CB^2 + b_5 t^2;$$

в зависимости от ее концентрации и температуры.

$$C = f(a, t) \quad (10)$$

Коэффициент теплопередачи определяется по формуле

$$K = (2464 - 26,6) a \quad (11)$$

Для определения температуры конденсации греющего пара $t_{\text{кн}}$ при его давлении $P_{\text{г.к}}$ воспользуемся уравнением

$$t_{\text{кн}} = 86 + 0.15 P_{\text{г.к}} \quad (12)$$

Вышеприведенные уравнения (8,12) сводя в систему, получим следующую математическую модель

статистики процесса выпаривания экстракта лакричного корня в вертикально-трубчатых аппаратах с распределенными параметрами

1. $G_0 a_0 \frac{d}{dh} \left(\frac{i - ct}{a} - \frac{i}{a_0} \right) = K \pi d_{\text{вн}} n (t_{\text{кн}} - t);$
2. $t_{\text{кип}} = \frac{B_0 + b_1 CB - 0.014 P^2}{b_3 (b_4 - b_5 CB - b_6 CB^2)};$
3. $i = 2482 + 1.97t$
4. $C = b_0 + b_1 CB + b_2 t + b_3 CBt + b_4 CB^2 + b_5 t^2;$
5. $t_{\text{кн}} = 86 + 0.15 P_{\text{г.к}}$
6. $K = (2464 - 26,6) CB$

Данная модель процесса дает возможность изучать и анализировать процесс концентрирования экстракта лакричного корня в кипяtilьных трубах аппаратов, а также выявить характер распределения их параметров по высоте кипяtilьных труб. Благодаря этому появляется возможность спроектировать аппараты с оптимальными параметрами конструкции, а также выявить недостатки преимуществ существующих конструкций выпарных установок.

Оптимальную величину основного конструктивного параметра выпарных аппаратов поверхности их нагрева можно рассчитать, сформулировав задачу оптимизации и накладывая ограничения на технологические параметры.

Одним из вариантов расчета является принятие за критерий оптимальности удельной производительности аппарата, по которой определяется его оптимальная поверхность нагрева. При заданных технологических G_0 , a_0 , t_0 и конструктивных n , $d_{\text{вн}}$ параметрах выявляется необходимая рабочая высота кипяtilьных труб аппарата (h).

Статика процесса концентрирования экстракта лакричного корня по ее математической модели (7) исследуется с применением ЭВМ по следующему алгоритму:

1. Задаются численные значения параметров: диаметра труб $d_{\text{вн}}$ их количество n , концентрации, температуры и расхода поступающей в аппарат слабого экстракта - G_0 , CB_0 и t_0 ; давления греющего пара в кожухе аппарата $P_{\text{г.к}}$ и K .
2. Из уравнения (12), характеризующего давление водяного пара в греющей камере $P_{\text{г.к}}$ аппарата, определяется температура конденсации греющего пара $t_{\text{кн}}$.
3. Задается приращение концентрации Δa экстракта, имея в виду $\Delta a = a_j - a_{j-1}$.
4. Из регрессионного уравнения (8), полученного по экспериментальным данным, определяется температура кипения экстракта. Из уравнения (11) определяется коэффициент теплопередачи.
5. Подставляя значение, $t_{\text{экс}}$ в уравнение (9) определяется энтальпия паров растворителя.
6. Подставляя значения параметров a и t в уравнение (10) определяется значение теплоемкости экстракта C .
7. Подставляя численные значения параметров $t_{\text{кн}}$, t , i и C в уравнение (7) вычисляется концентрация и температура на данном участке труб.

8. При заданных величинах P и K повторяется расчет с пункта 3 по пункту 7, с последующей проверкой выполнения условия: $a = 40\%$ и $t = 85^{\circ}C$.

Расчет ведется до оптимальной величины концентрации экстракта при заданной величине давления обеспечивающий оптимальный режим обработки экстракта.

Список литературы:

1. Артиков А.А. Процессы и аппараты пищевых производств. Математические моделирования. Теплообменные процессы. Выпаривание. -Ташкент, Укитувчи, 2003,-123стр.
2. Артиков А.А., Маматкулов А.Х., Яхшимурадова Н.К., Додаев К. Системный анализ концентгирования растворов инертным газом.- Ташкент, Фан, 1987,- 164стр.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ИЗУЧЕНИЕ ДОЗ КОАГУЛЯНТОВ ПРИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ТЕКСТИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА****Амонова Матлуба Мухтаровна***аспирант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, Бухарский область, г. Бухара
E-mail: lyuba-ali-1988@mail.ru***Равишанов Казокмурод Асадович***канд. техн. наук, доцент, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, Бухарский область, г. Бухара***Амонов Мухтар Рахматович***д-р техн. наук, профессор, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, Бухарский область, г. Бухара***THE STUDY OF DOSES OF COAGULANTS IN WASTEWATER TREATMENT
IN TEXTILE INDUSTRY****Matluba Amonova***Postgraduate student, Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara region, Bukhara***Kazokmurod Ravshanov***PhD, associate Professor, Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara region, Bukhara***Mukhtar Amonov***doctor of technical Sciences, Professor, Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara region, Bukhara***АННОТАЦИЯ**

Выявлено оптимальные дозы минеральных коагулянтов на степень очистки сточных вод красильно-отделочного цеха.

При совместном использовании сорбента и коагулянта достигает максимальное степени очистки сточных (91-95%) и определено, что оптимальные дозы как ПАА, так и минеральных коагулянтов при совместном присутствии дают одинаковый эффект очистки по интенсивности окраски и по ХПК.

ABSTRACT

The optimal doses of mineral coagulants on the degree of wastewater treatment of the dyeing and finishing shop were revealed.

With the joint use of sorbent and coagulant reaches the maximum degree of wastewater treatment (91-95%) and determined that the optimal dose of both PAA and mineral coagulants in the joint presence give the same cleaning effect on the intensity of color and COD.

Ключевые слова: Коагулянт, сточные воды, степень, интенсивность, очистка, процесс, частицы, сорбент, реагент, бентонит.

Keyword: Coagulant, wastewater, degree, intensity, purification, process, particles, sorbent, reagent, bentonite.

Как известно, сточные воды красильно-отделочных производств (первого потока) представляют со-

бой сложную физико-химическую систему, содержащую в своем составе разнообразные виды красите-

лей, текстильно-вспомогательных веществ, ПАВ, нерастворимых органических и минеральных примесей и других соединений в количествах, требующих очистки. Вода интенсивно окрашена, ее pH колеблется от 8 до 10. Осуществление очистки сточных вод предприятий текстильной промышленности является наиболее рациональным решением проблемы предотвращения загрязнения окружающей среды.

Следует отметить, что отношение $BPK_{полн}/ХПК > 0,67$ - позволяет судить о целесообразности применения биологических методов очистки. Так, для производственных сточных вод, сбрасываемых в городскую систему канализации, это отношение должно соблюдаться в пределах не менее 0,67 [1].

Несмотря на довольно высокие средние значения показателей загрязнений сточных вод первого и второго потока по $BPK_{полн}$ и ХПК, их соотношение получается не более 0,5. Кроме того, основных загрязнений сточных вод предприятий текстильной промышленности как отмечалось выше в процессе биохимической очистки осуществляется крайне медленно и не полностью. Поэтому, очистку сточных вод предприятий хлопчатобумажной промышленности целесообразно осуществлять физико-химическими методами.

Целью данной работы является **определение оптимальных доз коагулянтов при очистке сточных вод, содержащих ТВВ и красители.**

В качестве сорбента нами использовано бентонит Навбахорского месторождения (Узбекистан) с размером частиц 0,4-1,0 мкм, а в качестве коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ и $NaHSO_3$.

В табл.1 приведена состав и концентрация загрязнений сточной воды предприятий СП ООО «TSK».

Согласно данным представленный в табл.1, довольно высоки и значения по взвешенным частицам в сточной воде. Так как процесс барботажного перемешивания химических реагентов и сточных вод последующим отстаивания является достаточно эффективным и малоэнергоёмким процессом задержания, кроме того значительно ускоряет процесс отстаивания.

Скорость осаждения взвешенных веществ по предложенному способу (барботирование и отстаивание) увеличить путем укрупнения оседающей частицы, вводя в сточную воду химические реагенты – сорбенты и коагулянты [2-3].

В данной работе исследованиями выявлены типы конкретных реагентов (сорбента и коагулянта) и их оптимальные дозы при барботажном перемешивании и отстаивании. Оптимальные дозы реагентов определяли согласно результатам исследований по снижению интенсивности окраски, взвешенным веществам и ХПК.

Таблица 1.

Состав и концентрация загрязнений сточных вод текстильного производства первого и второго потока

Показатели	Концентрация, мг/л	
	1-потока	2-потока
pH	9	8,5
Взвешенные вещества	300-400	250-300
ПАВ	70	40
Щелочность общая, мг-экв/л	9,6	8,2
Сухой остаток	1200	900
Хлориды	51	43
Сульфаты	350	280
$BPK_{полн}$	321	276
ХПК	400	350
Фосфор (в пересчете на P_2O_5)	14,5	11,7
Ион аммония	6,7	5,3
Прозрачность по шрифту, см	2	3

Из литературы нам известно, что при адсорбции происходит концентрация молекул поглощаемого вещества на поверхности сорбента под действием силового поля поверхности. Силовое поле поверхности образуется в результате наличия у пограничных молекул твердой фазы в отличие от внутрифазовых молекул большей свободной энергии. В результате этого пограничные молекулы притягивают молекулы из контактирующей фазы. При этом условно можно разделить на три вида межмолекулярного взаимодействия: 1) взаимодействие между молекулами сорбента и воды; 2) между молекулами сорбента и извлекаемого вещества; 3) между молекулами извлекаемого вещества и воды. Разность энергий этих трех

процессов и есть та энергия, с которой извлеченное из раствора вещество удерживается на поверхности сорбента. Адсорбция — процесс обратимый, т.е. сорбированное вещество может переходить с адсорбента обратно в раствор. Скорость процессов сорбции и десорбции зависит от концентрации вещества на поверхности адсорбента и в растворе.

Одним из наиболее распространенных методов очистки сточных вод текстильных предприятий, является их очистка при использовании коагулянтов. В практике очистки сточных вод применяются следующие минеральные коагулянты: сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, сульфат двухвалентного железа - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, хлорид железа - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Основным процессом коагуляционной очистки производственных сточных вод является гетерокоагуляция- взаимодействие коллоидных и мелкодисперсных частиц сточных вод с агрегатами, образующимися при введении в сточную воду коагулянтов [4].

При использовании в качестве коагулянтов солей алюминия в результате гидролиза образуются малорастворимые в воде оксигидрата алюминия, которые сорбируют на хлопьевидной поверхности взвешенные, мелкодисперсные и коллоидные вещества и при благоприятных гидродинамических условиях оседают на дно отстойника, образуя осадок.

Снижение концентрации ПАВ при очистке сточных вод первого потока в зависимости от дозы коагулянтов представлены в табл.2.

Изучение эффективности очистки сточных вод красильно-отделочного производства в зависимости от доз минеральных коагулянтов определено, что оптимальные дозы для сульфата алюминия составляют 0,75-1,0 г/л и для бисульфита натрия – 0,375-0,75 г/л (считая на безводный продукт соли), при этом эффективность очистки по показателю ХПК достигает 38-65%, по интенсивности окраски – 82-95%.

Таблица 2.

Эффективность очистки сточных вод первого потока красильно-отделочного цеха оптимальными дозами минеральных коагулянтов

Поступающая вода		Коагулянт		рН		Эффект очистки		Объем осадка, %
ХПК, мг/л	Интенсивность окраски по разведению, %	Химическая формула	Доза, г/л	до очистки	после очистки	по ХПК, мг/л %	Интенсивность окраски по разведению, %	
790	1:316	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,0	8,68	6,20	54,16	82,25	8,76
790	1:316	NaHSO_3	0,75	8,68	6,74	56,24	90,12	8,76
960	1:410	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,0	7,03	5,50	53,22	85,16	6,40
960	1:410	NaHSO_3	0,75	9,70	6,90	65,31	85,40	6,60
910	1:410	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,5	8,90	6,86	42,14	94,65	7,70
910	1:410	NaHSO_3	0,375	8,90	6,83	53,18	82,10	8,76
736	1: 280	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,5	9,70	6,78	46,24	89,37	6,83
736	1:280	NaHSO_3	0,375	9,70	6,70	48,43	65,90	7,36
682	1:490	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,0	7,60	6,76	55,32	95,10	8,53
682	1:490	NaHSO_3	0,375	7,60	6,68	51,77	94,26	8,76
566	1:286	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,75	8,63	6,25	41,37	92,30	6,43
566	1:286	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,0	8,63	6,80	45,10	92,45	7,90
750	1:210	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,75	8,66	6,45	45,40	85,15	7,30
750	1:210	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,0	8,66	6,62	52,66	85,20	7,30
970	1:750	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,5	8,12	6,40	38,26	92,10	7,62
970	1:750	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,0	8,12	6,69	43,24	92,48	7,83

Дальнейшее увеличение доз минеральных этих коагулянтов практически не повышает эффект очистки.

Таким образом применение выше указанных реагентов может обеспечить довольно высокую степень очистки по интенсивности окраски, взвешенным веществам и по другим основным важным показателям загрязнений сточных вод.

Список литературы:

1. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Водоотводящие системы промышленных предприятий. - М.: Стройиздат. 1990. - С. 37, 89, 94-96, 102-107, 109, ПО, 115-120, 173-174, 310-311, 323.
2. Садова С. Ф., Кривцова Г.Е., Коновалова М.В. Экологические проблемы отделочного производства. - М.:РИО, МГТУ, 2002. -284с.
3. Шпиз Л.Л., Киршина Е.Ю., Жданова В.А. Очистка сточных вод текстильного производства от красителей / Международная научно-практическая конференция «Инновация – 2011»: сб. науч. ст. – Ташкент, 2011. – С. 325–326.
4. Киселёв А.М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов / Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI, № 1. – С. 20–30.

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЗОТ И ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО ЛИГАНДА

Касимов Шерзод Абдузаирович

старший преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: sh_kasimov@rambler.ru

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, профессор, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Джалилов Абдулахат Турапович

профессор, д-р хим. наук, директор Государственного унитарного предприятия
Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрат.
E-mail: gup_tniixt@mail.ru

Чориева Нигора Бароталиевна

заведующий кафедры Термезского филиала Ташкентского государственного технического
университета имени И. Каримова,
Узбекистан, г. Термез

Амонова Нодира Давлатовна

старший преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

IR SPECTROSCOPIC INVESTIGATION AND QUANTUM CHEMICAL CHARACTERISTICS OF NITROGEN AND PHOSPHORUS CONTAINING POLYMERIC LIGAND

Sherzod Kasimov

Senior Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Khayit Turaev

Doctor of Chemical Sciences, professor, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Abdulakhat Dzalilov

Professor, Doctor of Chemical Sciences, Director of the State Unitary Enterprise of the Tashkent Scientific-Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent region, Zangiota district, p / o Ibrat.

Nigora Chorlieva

Head of the Termez branch of the I. Karimov Tashkent State Technical University,
Uzbekistan, Termez

Nodira Amonova

Senior Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В статье изучено ИК спектр и квантово-химические характеристики полимерного лиганда на основе карбамида, формальдегида, ортофосфорной кислоты. Проведены исследований квантово-химическими

полуэмпирическими методами AM-1, PM3, MNDO электронное строение одного мономерного звена синтезированного полимерного лиганда. Определены строения лиганда и его координационного соединения с меди (II) по результатам проведенного исследований.

ABSTRACT

The article studies the IR spectrum and quantum-chemical characteristics of a polymer ligand based on urea, formaldehyde, orthophosphoric acid. The quantum-chemical semi-empirical methods AM-1, PM3, MNDO have been used to study the electronic structure of one monomer unit of the synthesized polymer ligand. The structures of the ligand and its coordination compound with copper (II) were determined according to the results of the conducted research.

Ключевые слова: ИК спектроскопия, квантово-химические характеристики, полимерный лиганд, полуэмпирические методы AM-1, PM3, MNDO, координационный соединения меди (II).

Keywords: IR spectroscopy, quantum chemical characteristics, polymer ligand, semi-empirical methods AM-1, PM3, MNDO, coordination copper (II) compounds.

Введение. Полимерные сорбенты являются очень важными в качестве хелатообразующих лигандов. Синтез полимерных лигандов, а именно хелатообразующих сорбентов, с их помощью разделение переходных металлов из растворов комплексообразующими сорбционными методами, изучение состава, строения, физико-химических свойств координационных соединений образующихся в процессе сорбции, является одной из основных задач химической промышленности [1, с.32].

Синтез новых комплексообразующих полимерных лигандов на основе формальдегида и эпихлоргидрина, исследование их состава, физико-химических свойств, эксплуатационные характеристики, также поиск конкретных объектов, используемых в практике для очищения сточных вод химической промышленности, в которых содержатся ионы металлов, имеет актуальное научное и практическое значение [2, с.27].

Экспериментальная часть. Соответственно, получены комплексообразующие полимерный лиганд на основе карбамида, формальдегида, ортофосфорной кислоты [3, с.120]. Лиганд - поли-2-оксо-1,3-ди(фосфоноксиметил)-5-N-метиламино-карбонил-1,3,5-триазин, на основе карбамида, формальдегида и ортофосфорной кислоты, синтезирован в мольных соотношениях 1:2,5:1 исходных веществ при температуре 80°C. По результатам элементного анализа –

найденно: С – 30,56%, Н - 4,15%, N – 19,86%, Р – 11,23%, О – 34,53%; вычислено: С – 30,11%, Н - 4,3%, N – 20,07%, Р – 11,11%, О – 34,41%. $(C_7H_{12}N_4PO_6)_n$, $n=1120-1150$. В ИК-спектре лиганда идентифицированы следующие полосы поглощений: $\nu(NH)$ 3439 cm^{-1} , $\delta_{as}(CH_2)$ 1457 cm^{-1} , $\nu(C=O)$ 1640 cm^{-1} , $\nu(P-O)$ 1119, 932 cm^{-1} .

Результаты и их обсуждение. Выбранные в качестве лиганда и координационные соединения лиганда характеризуются наличием нескольких потенциальных центров конкурентоспособных для координации к иону металла – атомы азотов и кислородов. Поэтому необходимо было изучить квантово-химическим методом характер распределения электронной плотности и эффективных зарядов на атомах в молекуле лиганда. В качестве примера приведены значения эффективных зарядов на донорных атомах в молекуле лиганда L.

Для решения поставленной задачи были выбраны полуэмпирические квантово-химические методы MNDO, PM3 и AM1 в программе Nupur Chem 8.01. Сопоставление значений электронных зарядов в молекуле лиганда полученных при использовании расчетных методов показал, что при координации к комплексообразователю будут участвовать только те донорные атомы, отрицательный заряд на которых является самым высоким.

Таблица 1.

Значения эффективных зарядов на донорных атомах в молекуле лиганда

Атомы	AM1, эВ	MNDO, эВ	PM3, эВ
$\delta_q N_{(NH)}$	-0,354	-0,399	-0,029
$\delta_q O^1_{(POH)}$	-0,784	-0,451	-0,656
$\delta_q O^2_{(POH)}$	-0,774	-0,448	-0,703
$\delta_q O^1_{(C=O)}$	-0,393	-0,400	-0,394
$\delta_q O^2_{(C=O)}$	-0,380	-0,355	-0,378
$\delta_q O^1_{(COH)}$	-0,345	-0,338	-0,313
E	-3303.9 (kcal/mol)	-3254.0 (kcal/mol)	-3326.4 (kcal/mol)

Рисунок 1. ИК-спектр координационного соединения Cu (II) с лиганда

Таблица 2.

Сдвиги в ИК спектре координационных соединений Cu (II) с лиганда

Соединения	$\nu(\text{C=O})$ см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\nu(\text{P-O})$, см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹
L	1640	-	1119	-
L+ Cu (II)	1653	13	1042	23

Функционально активные фосфогруппы, содержащиеся в лиганде, имеют кислотные свойства. ИК-спектроскопическим методом анализа установлено образование координационных соединений лиганда с ионами Cu (II) за счет депротонизации фосфогруппы и аминогруппы содержащиеся в лиганде, при значении среды раствора pH=4-6.

В результате образования координационных соединений ионов Cu (II) с лигандом, интенсивность валентного колебания связи карбонильной и фосфорной группы, сдвигается на высокочастотные области (рис, табл. 2). Это указывает на то, что

координация к комплексообразователю осуществляется через кислород карбоксильной группы. Таким образом, амидные и карбонильные группы в составе лиганда обеспечивают координацию иона металла, при этом образуются четырёхчленный металлохелат стабилизирующий шестичленным хелатным кольцом (рис.2). Данные результаты подтверждают наши выводы полученные при зарядовом контроле донорных центров в полифункциональных полидентатных лигандах на основе квантово-химического расчета.

Рисунок 2. Структура и шар-стержневая модель координационного соединения Cu с L, X - Cl, NO₃⁻

Выводы.

1. Синтезированы комплексообразующий полифункциональный полимерный лиганд - поли-2-оксо-

1,3-ди(фосфоноксиметил)-5-N-метиламино-карбонил-1,3,5-триазин и квантово-химическими полумпирическими методами AM-1, PM3, MNDO

исследовано электронное строение одного мономерного звена синтезированного полимерного лиганда и определены предпочтительные центры координации в полидентатного полифункционального лиганда. Показано, что потенциально восьмидентатный лиганд должны проявлять тридентатность.

2. Методом ИК-спектроскопии установлено, при значении $pH=4-6$ раствора происходит замещение протонов фосфогруппы лиганда ионами $Cu(II)$ и образование шести- и четырехчленного металлохелатов через амидо и карбонильные группы лиганда.

Список литературы:

1. Салдадзе К.М., Копылова - Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. - М.: -Химия, -1980.- 336 с.
2. Эшкурбонов Ф.Б. Получение ионитов на основе реакции взаимодействия тиомочевины, эпихлоргидрина и различных аминов // Узб.хим.журн. – 2013. - №5. – С. 27-30.
3. Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б. Синтез и исследование азот-, кислород-, фосфорсодержащего сорбента // Научный вестник СамГУ, г. Самарканд. -2017. -№1. -С. 120-124.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu (II), Ni (II), Co (II) И Zn (II) АЦЕТАМИДА

Мукимова Гулвар Жумаевна

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

Аллабердиев Фарход Хамроевич

канд. хим. наук, доц., Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Каримов Азизбек Дониёр ўгли

студент, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Зарипова Райима Шарифовна

канд. хим. наук, доц., Ташкентский фармацевтический институт,
Узбекистан, г. Ташкент

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COORDINATION COMPOUNDS OF Cu (II), Ni (II), Co (II) AND Zn (II) ATSETAMIDE

Gulvar Mukumova

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

Farhod Allaberdiyev

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

Azizbek Karimov

Student of Termez State University
Uzbekistan, Termez

Rayima Zaripova

candidate of chemical sciences, associate professor, Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье изучен синтез координационных соединений сукцинатов Fe (II), Co (II), Ni (II) и Cu (II) с ФА и исследованы их ИК-спектры и СДО. Определены термические характеристики образующихся координационных соединений дериватографическим методом и установлена их термическая устойчивость.

ABSTRACT

Synthesis of coordination compounds of succinates Fe (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) with FA was studied in the article and their IR-spectra and SDS were studied. The thermal characteristics of the forming coordination compounds were determined by the derivational method and their thermal stability was established.

Ключевые слова: координационные соединения, формамид, сукцинаты металлов, ИК-спектроскопия, дериватографический анализ, термическая устойчивость.

Keywords: coordination compounds, formamide, metal succinates, IR- spectroscopy, derivatographic analysis, thermal stability.

Введение. Синтез комплексных соединений сукцинатов металлов с ацетамидом, карбамидом в водных и водно-органических средах не увенчался успехом. Отсутствие взаимодействия между амидами и сукцинатами металлов объясняется большим размером сукцинатного дианиона и его конкурентоспособностью в координации центрального иона, а также координационной способностью молекул воды. Для синтеза комплексов нами выбран механохимический способ. Последний является наиболее эффективным, так как не требует дефицитных растворителей и за короткое время позволяет синтезировать комплексы различного состава с большим выходом.

Экспериментальная

часть.

$[\text{Co}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 2,47 г
 $[\text{Co}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (0,01 моля) перемешивали с 1,8 г ацетамида (0,02 моля) в агатовой ступке при комнатной температуре в течение трех часов.
 $[\text{Co}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[(\text{Cu}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{AA} \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$: 2,15 г $\text{Cu}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 моля) интенсивно перемешивали с 1,6 г ацетамида (0,01 моля) в агатовой ступке при комнатной температуре в течение трех часов.

Соединения $[\text{Ni}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cu}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Zn}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, синтезировали аналогично путем взаимодействия 0,01 моля сукцинатов железа (II), никеля (II), меди (II) и цинка с 0,02 моля ацетамида.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре Specord-75 (400-4000 cm^{-1}) с использованием методики прессования в виде таблеток с KBr. Элек-

тронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрировали на приборе Hitachi-Es 330 в области 12000-50000 cm^{-1} .

Результаты и их обсуждение. Основные колебательные частоты в ИК-спектрах поглощения комплексов приведены в таблицах 1 и 2.

Сравнение ИК-спектров свободного ацетамида и исследуемых комплексных соединений показывает, что частоты валентных колебаний связей NH смещаются в высокочастотную область, в то время как частота преимущественного валентного колебания связи C=O понижается при координировании на 5-10 cm^{-1} . Такое смещение $\nu(\text{C}=\text{O})$ обусловлено образованием связи M←O, что, в свою очередь, приводит к упрочнению связи CN и, соответственно, к повышению $\nu(\text{CN})$. Действительно, полоса $\nu(\text{CN})$, лежащая в спектре в свободном ацетамиде при 1385 cm^{-1} , смещается на 5-7 cm^{-1} в высокочастотную область спектров комплексов. Следует отметить, что в случае комплекса сукцинита меди характеристические частоты связей C=O и C-N расщеплены и соответственно проявляются при 1652, 1658 и 1380, 1390 cm^{-1} , что указывает на неэквивалентное связывание молекул ацетамида.

Из-за сложности спектра трудно выделить валентные колебания связей COO⁻ для установления дентатности карбоксилатной группы. Однако, учитывая координационную емкость металлов и используя электронные спектры диффузного отражения, можно установить геометрическую конфигурацию центральных ионов.

Таблица 1.

Основные колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК-спектрах ацетамида (AA) и его комплексов с сукцинатами кобальта, никеля

CH_3CONH_2	$[\text{Co}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}]$	$[\text{Ni}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}]$	Отнесение
	3510	3520	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{OH})$
3360	3400	3420	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{OH})$
3180	3260	3210	
1160	1650	1652	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1620	1620	1625	$\delta(\text{HOH}) + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2)$
	1540	1550	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
	1420	1425	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}) + \delta(\text{CH}_3)$
1385	1395	1390	$\nu(\text{CN})$
1350	1330	1325	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1135	1150	1155	$g(\text{NH}_2)$
1032	1045	1050	$g(\text{CH}_3)$
990	1022	1020	
	950	952	
865	860	890, 825	$\nu(\text{C}-\text{C})$
	685	670	$\delta(\text{COO})$
570	575, 530	570, 525	$\delta(\text{NCO})$
460	465	460	$\delta(\text{CC})$

Таблица 2.

Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах поглощения ацетамида и его комплексов с сукцинатами меди и цинка

CH ₃ CONH ₂	[Cu(OOC) ₂ (CH ₂) ₂ 2AA·H ₂ O]	[Zn(OOC) ₂ (CH ₂) ₂ 2AA·H ₂ O]	Отнесение
	3225	3520	$\nu_{as}(\text{NH}_2) + \nu_{as}(\text{OH})$
3360	3445	3430	$\nu_s(\text{NH}_2) + \nu_s(\text{OH})$
3180	3275	3250	
1660	1652, 1658	1655	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1620	1615	1622	$\delta(\text{HOH}) + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2)$
	1545	1530	$\nu_{as}(\text{COO})$
	1422	1435	$\nu_s(\text{OOC}) + \delta(\text{CH}_3)$
1385	1380, 1390	1392	$\nu(\text{CN})$
1350	1332	1320	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1135	1139	1152	$\rho(\text{NH}_2)$
1032	1040	1055	$\rho(\text{CH}_3)$
990	1015	1018	
	970	935	
865	862, 830	855	$\nu(\text{C}-\text{C})$
	680	655	$\delta(\text{COO})$
570	572, 520	572, 550	$\delta(\text{NCO})$
460	462	475	$\delta(\text{C}-\text{C})$

В СДО соединения кобальта (II) - [Co(OOC)₂(CH₂)₂2AA·H₂O] в видимой области наблюдается широкая полоса с перегибами при 19231, 19608, 20833 см⁻¹, обусловленными переходами ⁴T₁(⁴F) → ⁴A_{2g} и ⁴T₁(⁴F) → ⁴T₁(⁴F), которые характерны для октаэдрической конфигурации двухвалентного кобальта. В случае комплекса никеля [Ni(OOC)₂(CH₂)₂2AA·H₂O] обнаружены полосы при 14451, 25575 см⁻¹, отнесенные к спин-разрешенным переходам из основного состояния в ³A_{2g}(³F) возбужденное состояние ³T_{2g}(³F), ³T_{1g}(³P) соответственно в октаэдрическом поле. Спектр комплекса меди [Cu(OOC)₂(CH₂)₂2AA·H₂O] характеризуется двумя полосами при 14451 и 27027 см⁻¹. Первая полоса является в основном переходом xz, yz → x² - y². Вторая полоса является характеристической для би-ядерных комплексов меди типа моногидрата ацетата

меди, и появление ее обусловлено переходом с орбитали P_x в плоскости xy CuO₄ на x² - y².

Термическое поведение ацетамидных комплексов зависит от природы металла, состава и количества координированных молекул лиганда.

Выводы. Таким образом, на основании совокупности химических, физико-химических спектральных и квантовохимических данных предложено два типа строения комплекса. Для комплексов кобальта, никеля и цинка предложено октаэдрическое окружение комплексов с тетраэдрической мостиковой координацией сукцинатного аниона и аксиальной координацией молекул ацетамида. Комплексное соединение меди также имеет полимерное октаэдрическое строение с наличием связи металл-металл типа моногидрата ацетата меди. В нем по одной молекуле ацетамида и воды удерживается за счет водородной связи.

Список литературы:

1. Мукимова Г.Ж. Синтез и исследование координационных соединений сукцинатов некоторых 3d-металлов с амидами: Автореф. дис ... канд. хим. наук. – Ташкент, 1999. – С. 35-38.
2. Харитонов Ю.А., Цивадзе А.Ю., Смирнов А.Н. Анализ нормальных колебаний координированного ацетамида // Коорд. химия. – 1975. – Т.1. – № 2. – С. 214-219.
3. Колебательные спектры координационных соединений кадмия с ацетамидом / А.Ю. Цивадзе, Ю.А. Харитонов, Г.В. Цинцадзе и др. // Журн. неорг. химии. – 1974. – Т. 19. – № 10. – С. 2621-2627.
4. Изучение комплексов некоторых переходных металлов с ацетамидом методами колебательной спектроскопии/ А.Ю. Цивадзе, Ю.А. Харитонов, Г.В. Цинцадзе и др. // Журн. неорг. химии. – 1974. – Т. 19. – № 12. – С. 3321-3326.

НЕФТЕХИМИЯ**СВОЙСТВА СУЛЬФАНОЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА****Бектурдиев Гулом Мавлонбердиевич**

канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаб. «Химическая технология и ПАВ»
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: bekturdiev2015@gmail.com

Султонов Садулла Бахриддинович

магистрант Ташкентского химико-технологического института,
инженер Института общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: bekturdiev2015@gmail.com

Юсупов Сухроб Кахрамонович

докторант лаб. «Химическая технология и ПАВ» Института общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: suhrob090990@gmail.com

Юсупов Фарход Махкамович

д-р техн. наук, зав. лаб. «Химическая технология и ПАВ» Института общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: f.yusupov@yandex.ru

Салихова Озода Абдуллаевна

канд. техн. наук, доц. каф. «Технология тяжелых органических соединений» ТашХТИ,
Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: salihova.ozoda@gmail.com

Пулатов Голибжон Муродович

ст. преп. Алмалыкского филиала ТГТУ,
Узбекистан, г. Алмалык
E-mail: bekturdiev2015@gmail.com

PROPERTIES OF SULFANOL OBTAINED FROM LOW-MOLECULAR POLYETHYLENE**Gulom Bekturdiyev**

Candidate of technical sciences, senior researcher of laboratory of Chemical technology and SAS of Institute of general and inorganic chemistry of Uzbekistan Academy of sciences (UAS)
Uzbekistan, Tashkent

Sadulla Sultonov

Master undergraduate Tashkent chemical-technological institute,
engineer of Institute of general and inorganic chemistry of UAS,
Uzbekistan, Tashkent

Sukhrob Yusupov

Doctoral student of laboratory of Chemical technology and SAS of Institute of general and inorganic chemistry of UAS
Uzbekistan, Tashkent

Farhod Yusupov

*Doctor of technical science, head of the laboratory of Chemical technology and SAS
of Institute of general and inorganic chemistry of UAS*

Ozoda Salihova

*Candidate of technical sciences, docent the department "Technology of heavy organic compounds"
Tashkent chemical technology institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Golibjon Pulatov

*Senior lecturer of Almalik branch Tashkent State technical university
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье приведены некоторые коллоидные и технологические свойства сульфанола полученного из низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) – отхода производства ООО “Шуртанский ГХК”. Приведены принципиальная технологическая схема получения сульфанола и результаты приготовления облегченных буровых растворов с применением полученных образцов сульфанолов.

ABSTRACT

The article describes some of the colloidal and technological properties of sulfanol obtained from low molecular polyethylene – waste production of "Shurtan gas chemical complex" LLC. Shows a flowchart schematic process for preparation of sulfanol and results of preparation facilitated drilling fluids using sulfanol samples.

Ключевые слова: Сульфанол, сульфирование, олеум, бурение, поверхностно-активное вещество (ПАВ), низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ), реагент, сульфонаты.

Keywords: Sulphanole, sulfonation, oleum, drilling, surface active substance (SAS), low-molecular polyethylene (LMP), reagent, sulphonate.

Сульфанол применяется в нефтегазовой промышленности для приготовления облегченных буровых растворов, увеличения нефтеотдачи пластов, путём обработки призабойной зоны скважин [1,2]. Нефтяные сульфонаты получают главным образом прямым сульфированием нефтепродуктов (дистиллятов, остаточных масел) с последующей очисткой и нейтрализацией образующейся смеси сульфокислот [3-5]. Состав сульфонатов определяется составом исходного углеводородного сырья и способом сульфирования. Сульфорирующие агенты-газообразный или жидкий SO_3 , смесь жидких SO_2 и SO_3 , олеум и др. Основные продукты сульфирования-алкилароматические, нафтароматические и в меньшей степени, алифатические сульфокислоты. Очистку сульфокислот от кислого гудрона ведут в растворителе отстаиванием, центрифугированием, фильтрованием, водной экстракцией (от растворимых примесей); иногда дополнительно используют адсорбционную очистку на силикагеле, активированной глине и др. сорбентах; нейтрализуют очищенные сульфокислоты щелочами или аминами.

Как известно, при сульфировании ненасыщенных алифатических соединений, в зависимости от условий реакции, сульфогруппа присоединяется по месту двойной связи или замещает атом водорода у одного из атомов углерода, образующих двойную связь [6,7]. Последнее и является собственно сульфированием. В результате действия хлорсульфоновой кислоты при температуре около 0°C на высшие олефины образуются алкен-сульфокислоты.

Нами разработан способ синтеза технического сульфанола сульфированием фракций низкомолекулярного полиэтилена и последующей щелочной нейтрализацией. На рисунке 1 представлена принципиальная технологическая схема получения технического сульфанола по разработанному нами способу.

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема получения технического сульфанола:
 1. Дозатор; 2. Сульфуратор; 3. Холодильник;
 4. Нейтрализатор; 5. Насос; 6. Разделитель

Алкены сульфорируются олеумом по следующей общей реакции:

При нейтрализации щелочью олефинсульфокислоты превращаются в соответствующие соли, а 1,2-сультон - в соль α-окисульфокислоты. 1,3- и 1,4-сультоны гидролизуются с образованием соответствующих смесей олефинсульфонатов натрия:

Нами изучены коллоидно-химические свойства полученных ПАВ.

На рис. 2 приведены зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от концентрации.

Рисунок 2. Изменение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ.
1 - ОС-10; 2 - ОС-11; 3 - ОС-12.

По результатам исследования кинетики разрушения пены (табл. 1), полученных на основе водных растворов ПАВ, лучшие показатели зафиксированы у раствора: ОС-12 (0,2 %), этот раствор также обладает

лучшей устойчивостью во времени. Худшие показатели отмечены у растворов ОС-2 (0,2 %) и ОС-7 (0,2 %).

Таблица 1.

Стабильность и кинетика разрушения пены, полученных из растворов ПАВ

№	Поверхностно-активные вещества и их содержание (%)	Подъем пены (см ³) за 30 с	Объем столба пены (см ³) за время наблюдения, с					
			300	600	900	1200	1500	1800
1	ОС-2 (0,2 %)	177	157	147	133	117	110	97
2	ОС-7 (0,2 %)	193	177	163	147	140	133	120
3	ОС-8 (0,2 %)	251	193	177	169	162	148	138
4	ОС-12 (0,2 %)	442	408	404	394	286	278	271
5	ОС-10 (0,2 %)	290	280	260	216	166	150	146

Полученные образцы сульфанола были добавлены к исходным буровым растворам и измерена

плотность полученных смесей с использованием специальных ареометров. Результаты измерения плотности буровых растворов с добавлением сульфанолов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Технологические свойства буровых растворов

	Состав бурового раствора, %	Технологические параметры				
		Плотность г/см ³	Вязкость сек.	Водоотдача см ³ /30 мин.	Корка мм.	pH
1	Исходный буровой раствор	1,09	36	6	0,4	10
2	Исх. раствор +2 % сульфанол ОС-11	0,85	53	6	0,4	11
3	Исх. раствор + 2 % сульфанол ОС-12	0,85	47	5	0,3	11

Из данных таблицы 2 видно, что разработанные образцы сульфанолов понижают плотность исходных буровых растворов.

Заключение

Синтезированные анионные ПАВ ОС-12 и ОС-11 снижают поверхностное натяжение водных растворов

до 38 и 40 мН/м, соответственно, наибольшей поверхностной активностью обладает ОС-12. Соответственно лучшие показатели пенообразования и стабильности пены у образца ОС-12.

Список литературы:

1. Н.А Петров, В.М. Юрьев, Хисаева А.И. Синтез анионных и катионных ПАВ для применения в нефтяной промышленности / Учеб. пособие/ УГНТУ. – Уфа, 2008. – 54с.
2. Ланге К. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Перевод с англ. – М.: Изво «Профессия», 2016. – 240 с.
3. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. - М.: Химия, 1971. – 488 с.
4. Жидкова М.В., Коновалов В.В., Городнов В.П. Исследование возможности получения анионных поверхностно-активных веществ из низкокачественного углеводородного сырья для повышения нефтеотдачи пластов // Управление техносферой. -2018. -Т.1.- Вып. 1. -С. 34 – 46.
5. Петров Н.А. Научные основы и особенности синтеза ионогенных поверхностно-активных веществ для применения в нефтяной промышленности // Автореф. дисс. доктора хим. наук . –М.: 2008. – 45 с.
6. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. - М.: Издательство МГУ, 1964. – 259 с.
7. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1988. – 592 с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНО-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
НАПОЛНЕННЫХ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСАЛАТА МЕДИ (II)****Кенжаев Даврон Ражабович**

*старший преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: sh_kasimov@rambler.ru*

Джалилов Абдулахат Турапович

*д-р хим. наук, профессор, директор Государственного унитарного предприятия
Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрагим
E-mail: gup_tniixt@mail.ru*

Тураев Хайит Худайназарович

*д-р хим. наук, профессор, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru*

Гелдиев Юсуф Аллаярович

*преподаватель Термезского государственного университета,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: sh_kasimov@rambler.ru*

**PROPERTIES OF POLYMER-COMPOSITE MATERIALS FILLED WITH NANOPARTICLES
OF COPPER (II) OXALATE****Davron Kenzhaev**

*Senior Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez*

Abdulahat Jalilov

*Professor, Doctor of Chemical Sciences, Director of the State Unitary Enterprise of the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiotinsky District, Ibraht.*

Hayit Turaev

*Doctor of Chemical Sciences, Professor, Termez State University,
Uzbekistan, Termez.*

Yusuf Geldiev

*Senior Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez*

АННОТАЦИЯ

В статье исследованы влияние концентраций наночастиц оксалата меди (II) (II) в качестве нанонаполнителя на физико-механических свойств полученного композита полиэтилена с низкой плотностью. Определены оптимальные размеры нанонаполнителя по дифракционным методом. Изучено показателя текучести расплава, прочности при растяжении нанокompозита.

ABSTRACT

The article investigates the effect of the concentration of copper (II) oxalate nanoparticles as a nanofiller on the physicomechanical properties of the resulting low density polyethylene composite. The optimal size of the nanoposition is determined by the diffraction method. The melt flow rate and the tensile strength of the nanocomposite were studied.

Ключевые слова: наночастицы, медь (II) оксалат, нанонаполнитель, нанокомпозит, полиэтилен с низкой плотности, реологический свойств.

Keywords: nanoparticles, copper (II) oxalate, nanofiller, nanocomposite, low density polyethylene, rheological properties.

Введение. Неметаллические материалы отличаются от металлических с природных химических связей, у них нет свободных электронов обеспечивающее тепло- и электропроводящие свойства, а также очень низкую плотность, из-за чего они гораздо легче чем металлические материалы. Происхождение нематаллических материалов и связанные с ним условия их получения и переработки во многом определяют технико-экономические показатели и возможности их практического использования. По происхождению они подразделяются на природные, искусственные и синтетические [1, с. 18].

На основные свойства композитов оказывает существенное влияние природа и особенности полимера, форма и степень дисперсности наноразмерных частиц. Для частиц малых размеров существенным является взаимодействие элементов матрицы с их поверхностью на молекулярном уровне. Это приводит к новым эффектам, которые не следуют из макроскопических свойств матрицы полимера и параметров наполнителя [2, с.32].

Получение наночастиц в газовой фазе осуществляется - в процессе «испарение – конденсация», в газовой фазе, с помощью топомических реакций, сверхзвуковое истечение газов из сопла, а также термолитом и восстановлением. А, в жидкой фазе наночастиц получают химической конденсацией, осаждением в растворах и расплавах, золь-гель методом, электрохимическим методом. Ещё, наночастиц можно получить с использованием плазмы- плазмохимическим синтезом, электро-

эрозийным методом и ударно-волновым или детонационным синтезом. Кроме того, есть ещё механохимический, криохимический синтез и биохимические методы получения наноматериалов [3, с.17].

Экспериментальная часть. В данной работе использовано метод получения наночастиц осаждением в жидкой фазе. При синтезе использовались водные растворы оксалата натрия (0,01 М) и сульфата меди (II) (0,005 М). В качестве стабилизатора применен полиэтиленгликоль. Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмма, которых снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли $\text{CuK}\alpha$ -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°.

Размеры наночастиц определяли по формуле Шеррера. Размеры синтезированных частиц оксалата меди (II) оказался в интервале от 6,63 нм до 13,07 нм. Среднее значение равно к 10,31 нм.

Результаты и их обсуждение. Свойства и технологические характеристики нанонаполненных полимерных композиционных материалов зависят не только от размеров наночастиц но и их однородностью. Полученные нами наночастицы являются более однородными (от 6,63- до 13,07 nm) среднем 10,31 nm. Такие наночастицы способны улучшить физико-химические параметры полимерных композиционных материалов 1,5-2 раза, чем обычные наполнители (табл. 1.).

Таблица 1.

Определение размерность наночастиц с рентгенофазным методом

№	2Theta	D	I	I/I ₀	FWHM	Integrated I	D _p	D _p ср.
1	17,4400	5,08094	198	4	1,4400	17662	6,63	10,31
2	18,1400	4,88642	332	6	0,0000	0		
3	18,8800	4,69653	509	10	0,0000	0		
4	20,0400	4,42722	735	14	0,0000	0		
5	21,8370	4,06679	5147	100	0,8297	290667	11,59	
6	23,2400	3,82435	606	12	0,0000	0		
7	24,1600	3,68076	888	17	0,9696	59001	9,96	
8	36,5146	2,45879	264	5	0,7607	12449	13,07	

В качестве полимерной матрицы был выбран полиэтилен с низкой плотностью, как наиболее дешевый, доступный крупнотоннажный полимер. В качестве наполнителя были использованы наночастицы оксалата меди (II). Для нахождения концентрации оксалата меди

(II) обеспечивающей наилучшее сочетание механических свойств получаемых нанокомпозитов и технологических параметров их переработки, был получен и исследован ряд нанонаполненных образцов ПЭНП, где, концентрация нанонаполнителя варьировались от 0,1

до 2 масс.ч. Увеличение концентрации наполнителя, часто приводит к снижению показателя текучести расплава (ПТР) и затруднению переработки расплава термопластов в конечном изделии.

Оценка реологических свойств наноуполненных композитов проводили по пределу текучести расплава (ПТР). С повышением содержания оксалата меди (II) в ПКМ, текучесть композиции уменьшается (табл.2), но вместе с тем композиции, наполненные с оксалатом меди (II), можно перерабатывать и экструзионным и литейным методом. ПТР измеряли для

расплавов исходного ПЭНП и расплавов его композиций с различными массовыми частями оксалата меди (II) при температуре 190 °С (табл.2). Как видно из таблицы с повышением концентрации оксалата меди (II) уменьшается текучесть полимерного композита. Когда концентрация оксалата меди (II) в полимере достигается до 1 %, текучесть расплава композиции плавно уменьшается, когда больше одного процента изменение ПТР постепенно уменьшается (табл. 2).

Таблица 2.

Зависимость показателя текучести расплава композиций при 190 °С от ее состава (размер частиц $\leq 13,1$ nm)

Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ПЭНП	ПЭНП ПТР, г/10 мин.
ПЭНП	5,30
ПЭНП+0,1 оксалат меди (II)	5,11
ПЭНП+0,3 оксалат меди (II)	4,74
ПЭНП+0,5 оксалат меди (II)	4,08
ПЭНП+0,8 оксалат меди (II)	3,43
ПЭНП+1,0 оксалат меди (II)	2,95
ПЭНП+2,0 оксалат меди (II)	2,65

Вероятнее всего, причиной изменения структуры расплава, является больше степени увеличение расстояния между молекулами полимерной матрицы и формированием кристаллических зон. Такое объяснение находит подтверждение изменением прочности при растяжении композита зависимости от концентрации наполнителя (табл.3.). При добавлении различных концентраций оксалата меди (II) прочность композиции при растяжении существенно уве-

личивается до 1 %, далее на увеличение концентрации соли прочность композиции почти не реагирует. Это может быть объяснено с тем, что в меньших концентрациях наноуполнитель проникая между молекулами полимерной матрицы образует мостики, а с повышением концентрации размер мостиков увеличивается и растяжении непропорционально изменится относительно концентрации наполнителя. Как видно из таблицы, максимум прочности при растяжении достигается при 1-2 масс.ч. наполнителя.

Таблица 3.

Зависимость прочности при растяжении композиции от ее состава (размер частиц $\leq 13,1$ nm)

Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ПЭНП	Прочность при растяжении, МПа
ПЭНП	14,5
ПЭНП+0,1 оксалат меди (II)	9,0
ПЭНП+0,3 оксалат меди (II)	9,4
ПЭНП+0,5 оксалат меди (II)	9,9
ПЭНП+0,8 оксалат меди (II)	10,9
ПЭНП+1,0 оксалат меди (II)	14,9
ПЭНП+2,0 оксалат меди (II)	15,2

Данные, полученных зависимостей физико-механических свойств наноуполненных полимерных композитов показывает оптимальной концентрацией наполнения ПЭНП с оксалатом меди (II) является 1 масс.ч.

Выводы. Получены наночастицы оксалата меди (II) и доказана их использование в качестве наноуполнителя для полиэтиленовой матрицы. Показано, что введение наночастиц оксалата меди (II) в полиэтилен, позволяет улучшить физико-механических характеристик полимера.

Список литературы:

1. Лахтин, Ю.М. Материаловедение: учеб. для вузов. – изд-е 5-е. стереотип. / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М.: Издательский дом Альянс, 2009. – 527 с.
2. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д.Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000 – 672 с.
3. Михайлов М. Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М. Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 259 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ «ИК-МА-16» НА ОСНОВЕ КРОТОНОВОГО
АЛЬДЕГИДА И МОНОЭТАНОЛАМИНА**Нарзуллаев Акмал Холлинович**

аспирант Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар
E-mail: akmal.narzullayev.90@mail.ru

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, акад. АН РУз, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент

Панжисев Арзикул Холлиевич

старший преподаватель, Каршинский инженерно-экономический институт,
Узбекистан, г. Карши

CORROSION INHIBITOR IK-MA-16 ON THE BASIS OF THE CROTON ALDEHYDE
AND MONOETHANOLAMINE**Akmal Narzullayev**

Graduate student of Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p/o Shuro Bazaar

Hasan Beknazarov

Doctor of Technical Sciences Leading Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p/o Shuro Bazaar

Abdulahat Djalilov

D.Sc., Academician, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Arzikul Panjiyev

Karshi Engineering Economic Institute, Senior Lecturer?
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

В статье изучены закономерности влияния концентрации ингибитора коррозии в воде на коррозию стали. «ИК-МА-16» ингибирует коррозию Ст-20 с максимальной эффективностью ингибирования 95,5% при 30-40°C и при максимальном уровне концентрации (0,4%) ингибитора.

ABSTRACT

The article examines the patterns of the effect of corrosion inhibitor concentration in water on steel corrosion. "IK-MA-16" inhibits St-20 corrosion with a maximum inhibition efficiency of 95.5% at 30-40 °C and at the maximum concentration level (0.4%) of the inhibitor.

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

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

Введение. Ингибиторы коррозии тормозят, а в ряде случаев практически полностью подавляют процесс разрушения металлов в агрессивных средах, действуя как защитное покрытие и нейтрализатор.

Процессы добычи нефти и газа часто сопровождаются отложением твердых осадков неорганических веществ, накапливающихся на стенках скважин и подъемных труб, в насосном оборудовании и наземных коммуникациях системы сбора и подготовки нефти. Накопление солей усложняет добычу нефти, приводит к порче дорогостоящего оборудования, трудоемким ремонтным работам, а в итоге к значительному недобору и потере нефти [1; 6].

С целью разработки новых отечественных импортозамещающих, экспортоориентированных ингибиторов коррозии нами проводятся целенаправленные исследования по разработке ингибиторов коррозии [4].

Экспериментальная часть.

Получение ингибитора коррозии на основе кротоновой фракции.

При получении ингибитора использовались моноэтаноламин (т.), кротоновый альдегид (х.ч.), аддукт циануровая кислота. Реакция проводилась в круглодонной колбе емкостью 500 мл, снабженной обратным холодильником, в течение 6 часов при температуре 180-220 °С. Выход триазина-1,3,5 составил 80% от теоретического.

Скорость коррозии (V_k) в $\text{г м}^{-2} \text{ч}^{-1}$ вычисляли по формуле

$$V_k = \frac{M_1 - M_2}{S \cdot t}$$

где: M_1 – масса образца до испытания, г

M_2 – масса образца после испытания, г

S – площадь поверхности образца, м^2

t – время испытания, ч

Степень защиты ингибиторов коррозии вычисляли по формуле

$$Z = \frac{V_{ko} - V_{ki}}{V_{ko}} \cdot 100$$

где: V_{ko} – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$

V_{ki} – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ [3; 6].

Результаты и их обсуждение. В литературе имеются данные об использовании кротонового альдегида в качестве ингибитора коррозии. Однако из-за высокой токсичности кротонового альдегида (его ПДК в рабочей зоне составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$) данный ингибитор не нашел промышленного применения [6].

С целью использования кротонового альдегида, создания безотходной технологии и защиты окружающей среды нами изучена реакция конденсации кротонового альдегида с моноэтаноламином (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние концентрации ингибитора на скорость коррозии в соляно-кислотной среде
 Ст-20; $C_{\text{NaCl}} - 3\%$; $t = 45^\circ\text{C}$; $\tau = 24 \text{ ч}$

Ингибитор	Потери массы образца $m_1 - m_2$	V_{ko} – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	V_{ki} – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Степень защиты Z , %
ИК-МА-16	0,382	0,382	-	-
ИК-МА-16	0,0457	0,382	0,3363	88
ИК-МА-16	0,0158	0,382	0,3386	95,8
ИК-МА-16	0,0128	0,382	0,3692	96,66
ИК-МА-16	0,0178	0,382	0,3642	95,3
ИК-МА-16	0,0148	0,382	0,3672	96,1

Полученный ингибитор ограниченно растворяется в газоконденсате. При растворении в двухфазной среде – газоконденсат: вода – он выделяется в самостоятельную фазу, что ограничивает его использование в качестве ингибитора сероводородной коррозии.

С целью разработки углеводородорастворимых ингибиторов была изучена реакция кротонового альдегида с аммиаком в среде растворителя. В качестве растворителей использовали этиловый спирт. В результате были получены углеводородорастворимые

ингибиторы, обладающие хорошими защитными свойствами.

[2; 6]

Ингибитор «ИК-МА-16» обладает слабым характерным запахом кротонового альдегида. Хорошо растворяется в газоконденсате и углеводородах. Основные показатели ингибитора «ИК-МА-16» приведены в (табл. 2).

Таблица 2.

Физико-химические показатели ингибитора «ИК-МА-16»

№	Наименование показателей	Значение
1.	Растворимость: в газоконденсате в воде	растворим диспергируется
2.	Температура застывания, °С, не выше	минус 25
3	Вязкость кинематическая при 20°С м ² /с не более	25
4.	Сухой остаток, %, не менее	67
5.	Плотность ингибитора при 20°С, г/см ³ , не более	1,05

«ИК-МА-16» был испытан в качестве ингибитора коррозии в сероводородных, углекислых и солянокислых средах (табл. 3).

Таблица 3.

Влияние ингибитора «ИК-МА-16» на коррозию стали марки Ст-20 в углекислой среде (Р_{СО2}=1,0 МПа) при комнатной температуре

Концентрация ингибитора, мг/л	Время опыта, ч	Скорость в коррозии, г/м ² ч	Степень защиты, %
Без ингибитора	20	3,7	-
200	20	0,137	96,29
Без ингибитора	40	3,8	-
200	40	0,172	96,46
Без ингибитора	60	3,5	-
200	60	0,138	96,0
Без ингибитора	80	3,4	-
200	80	0,135	95,94

Как видно из приведенных данных, ингибитор «ИК-МА-16» во всех случаях показывает более высокую защиту.

К настоящему времени открыт и эксплуатируется ряд газовых месторождений в Центральной Азии, в том числе в Узбекистане, представленных карбонатными породами и имеющих высокую пластовую температуру.

Наилучшую защиту ингибиторы обеспечивают при температурах ниже 56-65 °С. Охлаждение забоя и ствола скважины до указанных температур не представляет технических трудностей, и поэтому исследование антикоррозионной активности ингибиторов проводилось при значениях температуры до 80°С.

В связи с этим экспериментальные работы по изучению скорости коррозии Ст-20 в среде 8%-ной

соляной кислоты, ингибированной различными ингибиторами и их смесями, проведены при температурах от 20 до 80°С.

Концентрация кислоты, количество ее на единицу поверхности образца, продолжительность опытов были постоянными. Опыты проводили при атмосферном давлении, так как при повышении давления скорость коррозии уменьшается.

Надо отметить, что исследовались только те ингибиторы солянокислой коррозии, которые имеют сырьевую базу и не являются дефицитными. Кроме того, изучалась возможность снижения коррозионной активности соляной кислоты путем эмульгирования ее в углеводородной среде [5].

На рис. 1 показана зависимость скорости коррозии Ст-20 от температуры для 8%-ной соляной кислоты, ингибированной «ИК-МА-16».

Рисунок 1. Зависимость скорости коррозии от концентрации «ИК-МА-16»

При использовании смеси ингибитора марки «ИК-МА-16» с мочевиной и формальдегидом происходит резкое снижение коррозионной активности в 8% растворе соляной кислоты.

Заключение. Анализ проведенных исследований показал, что изменение скорости коррозии и эффективность ингибитора зависят от концентрации ингибитора и температуры раствора.

«ИК-МА-16» ингибирует коррозию Ст-20 с максимальной эффективностью ингибирования 95,5% при 30-40°C и при максимальном уровне концентрации ингибитора 0,4% масс.

Список литературы:

1. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Защита стали от коррозии олигомерными ингибиторами и их композициями // Химия и химическая технология. – 2015. – № 1. – С. 50-52.
2. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение антикоррозионных свойств новых олигомерных ингибиторов коррозии // Композиционные материалы. – 2014. – № 3. – С. 20-24.
3. Данилов А.М. Применение присадок в топливах: Справочник / А.М. Данилов. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010.
4. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками / В.М. Капустин. – М.: Колос, 2008.
5. Синтез, свойства и технология ингибиторов коррозии на основе кротонового альдегида и аммиака / Д. Юсупов, И. Тиркашев, Э.Д. Юсупов и др. // Химическая промышленность. – 1998. – № 1.
6. Эшмаматова Н.Б. Синтез и физико-химическое исследование олигомерных ингибиторов коррозии // Приволжский научный вестник. – 2013. – Т. 1. – № 8 (24).

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАН-КРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ниёзова Дилноза Бахтияровна

магистрант 2 курса кафедры физической химии Национального университета Узбекистана им. М. Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент

Кодирова Нилуфар Козимовна

научный исследователь кафедры физической химии
Национального университета Узбекистана им. М. Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент

Курбанова Латофат Мамадиёровна

научный исследователь кафедры физической химии
Национального университета Узбекистана им. М. Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент

Акбаров Хамдам Икрамович

д-р хим. наук, проф. кафедры физической химии Национального университета Узбекистана им. М. Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент

Каттаев Нуритдин Тураевич

д-р хим. наук, доц. кафедры физической химии Национального университета Узбекистана им. М. Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ntkattaev@gmail.com

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CHITOSAN-SILICA NANOCOM- POSIT MATERIALS

Dilnoza Niyazova

2nd-year master student, Department of Physical Chemistry,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek ,
Uzbekistan, Tashkent

Nilufar Kodirova

Scientific researcher, Department of Physical Chemistry,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek ,
Uzbekistan, Tashkent

Latofat Kurbanova

Scientific researcher, Department of Physical Chemistry,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek ,
Uzbekistan, Tashkent

Khamdam Akbarov

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Physical Chemistry, National University
of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek ,
Uzbekistan, Tashkent

Nuritdin Kattaev

Doctor of Chemical Sciences, Assistant Professor, Department of Physical Chemistry, National University
of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek ,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты экспериментальных исследований по золь-гель синтезу, хитозан-кремнеземных наноконпозиций. Изучена кинетика процесса гелеобразования. Исследованы пористая структура и термодинамические свойства синтезированных наноматериалов.

ABSTRACT

The article presents the results of experimental studies on sol-gel synthesis of chitosan-silica nanocomposites. The kinetics of the gelation process, porous structure and thermodynamic properties of synthesized nanomaterials have been investigated.

Ключевые слова: хитозан, золь-гель метод, гибридные материалы, наноконпозиция, сорбция, тетраэтоксисилан, термический анализ.

Keywords: chitosan, silica sol-gel technology, hybrid materials, nanocomposite, sorption, tetraethoxysilan, thermal analysis.

На современном этапе развития высоких технологий создание наноконпозиционных дисперсных материалов с новым комплексом физико-химических свойств и структурных особенностей является одной из важнейших проблем при решении многих практических задач, связанных с использованием, например, многофункциональных композиционных материалов – сорбентов органической и неорганической природы – в качестве стационарных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии – наиболее мощного и универсального метода инструментального анализа и в то же время промышленного метода очистки и разделения близких по свойствам компонентов сложных смесей органической природы. При этом наиболее перспективными из всех существующих композиционных материалов являются материалы, получаемые на основе кремнезема [1; 4; 11; 12; 14].

В 80-х годах появились первые пионерские исследования [7; 8; 12; 16], показавшие возможность получения золь-гель методом так называемых органо-неорганических гибридных материалов. Они формировались путем включения неорганических фрагментов в органические матрицы или, наоборот, органических мономеров или олигомеров в неорганические сетки [13].

Недавние исследования показали [2; 3; 5; 6; 9; 10; 11; 15], что композиты кремния и хитозана могут быть использованы для извлечения и концентрирования токсичных металлов из растворов. Однако необходимы систематические исследования адсорбционных и термодинамических свойств хитозан-кремнеземного композита, определение предельных значений адсорбционной емкости и их пористой структуры.

В работе проведен золь-гель синтез и исследованы некоторые физико-химические свойства, хитозан-кремнеземных наноконпозиций.

Экспериментальная часть

Получение гибридных хитозан-кремнеземных наноконпозиционных материалов

В стаканчик объемом 20 мл помещали 1,7%-ный уксуснокислый раствор хитозана, затем добавляли смесь рассчитанных количеств этанола, этиленгликоля, диэтиленгликоля, глицерина. После тщательного перемешивания добавляли необходимое количество ТЭОС. Для ускорения гомогенизации смесь в

течение 3 минут выдерживали в ультразвуковом диспергаторе типа УЗУ-0,25 при температуре 20°C. Образовавшийся прозрачный раствор оставляли в закрытом стаканчике для завершения золь-гель процесса при комнатной температуре. Образцы хитозан-кремнеземных наноконпозиций были синтезированы при следующих соотношениях Хз/ТЭОС 5:1 (2), 10:1 (3) и Хз/ТЭОС/Глицерин 5:1:1 (4), 10:1:1 (5).

Термогравиметрический метод анализа образцов гибридных хитозан-кремнеземных наноконпозиционных материалов

Термогравиметрический анализ синтезированных образцов проводился на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия) с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 25-370°C, скорость нагрева равнялась 5К/мин. Количество образца на одно измерение – 5-10 мг. Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO₃, In, Bi, Sn, Zn.

ИК-спектроскопия образцов синтезированных гибридных хитозан-кремнеземных наноконпозиционных материалов

Навеску 1-2 мг предварительно высушенного до постоянного веса исследуемого образца тщательно перемешивали с 200 мг тонкодисперсного KBr и прессовали в таблетку массой ~80 мг. Регистрацию пиков на ИК-спектроскопе проводили в интервале волновых чисел 4000-400 см⁻¹ при разрешении прибора 4 см⁻¹. Исследованы ИК-спектры синтезированных образцов гибридных наноконпозиционных материалов, а также хитозана из тутового шелкопряда и прекурсора кремнезема.

Полученные результаты и их обсуждение

Исследования показали, что оптимальным условием золь-гель синтеза является pH – 6-7. Отметим, что в области pH 4-10 скорость реакции поликонденсации остается неизменной. При уменьшении pH-среды меньше четырех гидроксильные группы протонируются и переходят от SiOH в OH⁻ и SiO⁻ группы. При увеличении pH > 10 и выше идет быстрое отверждение и гель не успевает четко формироваться. Показано влияние концентрации хитозана на процессы отверждения прекурсора. Увеличение концентрации хитозана в отверждающей системе приводит

к замедлению достижения точки гелеобразования. Это можно объяснить тем, что хитозан вступает в химическое взаимодействие с прекурсором за счет гидроксильных групп прекурсора, что, возможно, погашает часть активных центров и приводит к менее сшитой структуре полимера.

На рис. 1 приведены ТГ-кривые четырех образцов хитозана с тетраэтоксисиланом в сравнении с чистым хитозаном (кривая 2). Как видно из рисунка, все четыре образца обладают значительно более выраженной термоустойчивостью в исследуемом диапазоне (20-380°C) по сравнению с исходным полисахаридом хитозаном (кривая 4).

Рисунок 1. Термогравиметрические кривые хитозана (1) и хитозан-кремнеземных нанокмпозиций (2-5)

Хитозан начинает разлагаться уже после 260°C, в то время как образцы 1, 3, 5 претерпевают незначительные изменения в массе (в пределах 10%). Таким

образом, тетраэтоксисилан значительно структурно стабилизирует хитозан, делая его более термоустойчивым.

Рисунок 2. ИК-спектр хитозан-кремнеземного гибридного нанокмпозиционного материала (образец № 4)

После дезацетилирования хитина в гетерогенных условиях на ИК-спектре наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения амид I (валентные колебания C=O) и превращение в амид II (валентные колебания CN) с более низкой частотой. Превращение в NH₂-группы зафиксировано появлением новой полосы при 1587-1592 см⁻¹. Также не происходит разрешение дуплета NH-связи при 3300 и 3100 см⁻¹.

Наблюдается некоторое уменьшение интенсивности полос поглощения OH-NH₂-групп, включенных в водородные связи, хуже разрешены полосы CH- и -CH₂-групп в области 2900-3100 см⁻¹, а также группы полос, обусловленных деформационными колебаниями в интервале 1000-1200 см⁻¹ и низкочастотной области 450-900 см⁻¹.

В спектре для кремнезема можно прежде всего отметить интенсивную, в виде широкой полосы поглощения, расположенной в области 1067 см⁻¹, относящейся к колебаниям силанольных групп Si-OH в

циклической структуре, а также полосу поглощения при 1634 см^{-1} , относящейся к $\text{C}=\text{O}$ и $-\text{C}-\text{C}-$ группам. Особо следует отметить широкую полосу поглощения в области 3389 см^{-1} и полосу при 965 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями OH -групп, относящихся к силанольной группе $\text{Si}-\text{OH}$.

В спектрах гибридного наноконпозиционного хитозан-кремнеземного сорбента в присутствии этилового спирта наблюдается полоса поглощения при 1064 см^{-1} и 794 см^{-1} , которая свидетельствует о присутствии в этих образцах хитозана и кремнезема, однако исчезновение характерных групп в области 3389 см^{-1} и полосы при 965 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями, доказывает взаимодействие хитозана с кремнеземом с образованием ковалентных связей за счет реакции поликонденсации. Также наблюдается небольшая полоса поглощения при 3252 см^{-1} , характерная для амидных групп хитозана. Подобная картинка наблюдается и с добавками диэтиленгликоля, что предполагает участие диэтиленгликоля в удлинении цепи гибридного полимер-кремнеземного материала.

Несколько иная картина наблюдается с добавками глицерина и полиэтиленгликоля. В этом случае опять обнаруживается сравнительно небольшая полоса поглощения в области 790 см^{-1} , характерная для связи OH -групп, возможно, в этом случае не все гидроксильные группы участвуют в образовании цепи гибридного полимеркремнеземного сорбционного материала, так как глицерин и полиэтиленгликоль

имеют в своем составе несколько свободных OH -групп.

Таким образом, при сравнении ИК-спектров кремнезема и хитозана, а также гибридного полимер-кремнеземного материала можно видеть полосы поглощения в области 3360 см^{-1} и 790 см^{-1} , характерные для карбонильных группировок хитозана. Это свидетельствует о возникновении водородных связей между силанольными группами кремнезема и карбонильными группами хитозана.

ВЫВОДЫ

Золь-гель методом синтезирован хитозан-кремнеземный наноконпозиционный материал и найдены оптимальные условия проведения процесса.

Изучено влияние pH -среды на время отверждения наногрибного хитозан-кремнеземного композиционного материала и подобраны оптимальные условия реакции поликонденсации.

Результаты исследований термического анализа хитозан-кремнеземного композиционного материала показали подавление кристалличности хитозана в результате межфазного взаимодействия хитозана с кремнеземом.

Анализ ИК-спектров показал сдвиг полос поглощения, характерных для карбонильных и амидных группировок хитозана, в область более низких частот. Эти данные позволяют сделать вывод о возникновении водородных связей между силанольными группами ТЭОС и карбонильными группами хитозана.

Список литературы:

1. Адсорбция фенолов на ПЭГ-темплитированном $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ / Х.Б. Мусаев, О.Н. Рузимурадов, Х.И. Акбаров и др. // Композиционные материалы. – 2018. – № 3. – С. 112-115.
2. Получение и свойства хитозансодержащих ферроцианидных сорбентов для сорбции ^{137}Cs из жидких сред / А.М. Егорин, Н.А. Диденко, Т.А. Кайдалова, Л.А. Земскова // Радиохимия. – 2014. – Т. 56. – № 3. – С. 234-240.
3. Состав и строение образцов аморфного кремнезема из шелухи и стеблей риса / Л.А. Земнухова, А.Е. Панасенко, Е.А. Цой и др. // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 1. – С. 75-81.
4. Akbarov Kh.I. Obtaining of nanodispersion silica. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series. 2016. No. 4. P. 474-475.
5. Bratskaya S.Yu., Zheleznov V.V., Privar Yu.O., Mechaev A.V., Zub Yu.L., Pestov A.V. Pentacyanoferrate (II) complexes with N-containing derivatives of chitosan and polyallylamine: Synthesis and cesium uptake properties. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2014. Vol. 460. P. 145-150.
6. Budnyak T.M., Pylypchuk I.V., Tertykh V.A., Yanovska E.S. and Kolodynska D. Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. Nanoscale Research Letters. 2015. DOI 10.1186/s11671-014-0722-1.
7. Chernev G., Todorova E., Jambazov S., Salvado I. M.M., Ivanova J. Synthesis and structure of sol-gel silica-poly-saccharide hybrids. Journal of chemical technology and Metallurgy. 2014. Vol. 49. No. 2. P. 128-132.
8. Liu1 W.T., Yang1 Y., Shen2 P.H., Gao1 X.J., He1 S.Q., Liu1 H., Zhu C.S. Facile and simple preparation of pH-sensitive chitosan-mesoporous silica nanoparticles for future breast cancer treatment. eXPRESS Polymer Letters. 2015. Vol. 9. No.12. P. 1068-1075.
9. Mironenko A., Modin E., Sergeev A., Voznesenskiy S., Bratskaya S. Fabrication and optical properties of chitosan/Ag nanoparticles thin film composites. Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 244. P. 457-463.
10. Mironenko A., Sergeev A., Voznesenskiy S., Bratskaya S. Thin chitosan films for optical gas sensors. Key Engineering Materials. 2014. Vol. 605. P. 536-539.
11. Pestov A., Nazirov A., Modin E., Mironenko A., Bratskaya S. Mechanism of Au (III) reduction by chitosan: Comprehensive study with C-13 and H-1 NMR analysis of chitosan degradation products. Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 117. P. 70-77.

12. Sánchez-Fernández A., Peña-Parás L., M. Mendoza E., Leyva A. Spectroscopic and Thermal Studies of Polyalkoxysilanes and Silica-Chitosan Hybrid Materials. *Journal of Materials Science Research*. 2016. Vol. 5. No. 1. DOI:10.5539/jmsr.v5n1p1.
13. Yeh J.-T., Chen C.-L., Huang K.-Sh. Synthesis and properties of chitosan-SiO₂ hybrid materials. *Materials Letters*. 2007. Vol. 61. P. 1292-1295.
14. Yunusov F.U., Kabulov B.J., Akbarov Kh.I. The study of structural characteristics of polycaprolactone-silica nanocomposite material obtained by the sol-gel method. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. 2016. No. 11-12. P. 81-85.
15. Zhao H., Xu J., Lan W., Wang T., Luo G. Microfluidic production of porous chitosan-silica hybrid microspheres and its Cu (II) adsorption performance. *China. Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 229. P. 82-89.
16. Zulfikar M.A., Setiyanto H.I. Wahyuningrum D. and Mukti R.R. Peat Water Treatment using Chitosan-Silica Composite as an Adsorbent. *Int. J. Environ (Indonesia)*. 2014. Vol. 8. No. 3. P. 687-710.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 6(60)
Июнь 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 05.06.19. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,75. Тираж 550 экз.

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

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

16+