UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 11(65)

Ноябрь 2019

Часть 2

**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 Нуруллоевич, 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. – № 11(65). Часть 2. М.,
Изд. «МЦНО», 2019. – 76 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/11-65>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2019.65.11-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2019 г.

Содержание	
Химические науки	5
Медицинская химия	5
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И ОЦЕНКА ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ	5
Абидова Азиза Джалиловна Цеомашко Наталья Евгеньевна Арипова Салима Фазыловна	
Неорганическая химия	14
ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА С ГЛИНИСТЫМИ СЛАНЦАМИ	14
Умаров Фахриддин Шарофутдинович Нимчик Алексей Григорьевич Усманов Хикматулла Лутфулаевич Кадилова Зулейха Раимовна	
ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА	21
Муталов Шухрат Ахмаджанович Ниязова Мавлюда Мухитдиновна Ниязов Данияр Бахтиярович	
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ АММОФОСФАТНЫХ ПУЛЬП НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕЙ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ МАССЫ ЦЕНТРАЛЬНО-КЫЗЫЛКУМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	24
Ортикова Сафие Саидмамбиевна Ибрагимов Акмал Акрамович Мирсалимова Саодат Рахматжановна	
КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АРОИЛГИДРАЗОНАМИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 5,5-ДИМЕТИЛ-2,4-ДИОКСОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ	28
Турсунов Мурод Амонович Кодирова Зулфия Кобиловна Эргашов Мансур Ярашович	
РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	32
Муталов Шухрат Ахмаджанович Ниязова Мавлюда Мухитдиновна Ниязов Данияр Бахтиярович	
ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АМОРФНОГО ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА	35
Атоев Эхтиёр Худоёрович Рузиева Комила Эрназаровна	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АГЛОПОРИТА ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ УЗБЕКИСТАНА	39
Нимчик Алексей Григорьевич Усманов Хикматулла Лутфулаевич Кадилова Зулейха Раимовна	
Нефтехимия	47
МЕХАНИЗМ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА ПАРАФИН ПРИ ЕГО ОЧИСТКЕ КОМПОЗИЦИЕЙ АДСОРБЕНТОВ ИЗ МЕСТНЫХ ГЛИН	47
Рахмонов Ортик Комилович Мамадалиева Садокат Валижановна	

КОМПОЗИЦИЯ ПОЛИКОМПЛЕКСОНОВ – РЕАГЕНТ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ	50
Цивадзе Аслан Юсупович Фридман Александр Яковлевич Максимов Антон Львович Новиков Александр Константинович Полякова Ирина Яковлевна Горбунов Александр Матвеевич Петрухина Наталья Николаевна Шабанов Максим Петрович Титова Валентина Николаевна Явич Ада Ароновна	
ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОЧИЩАЕМОГО ПАРАФИНА ОТ РАЗМЕРА ГРАНУЛ ПРИМЕНЯЕМОГО АДСОРБЕНТА	59
Мамадалиева Садокат Валижановна	
Органическая химия	62
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ БЕНЗОИЛИРОВАНИЯ α - АМИНОНИТРИЛОВ	62
Чулиев Жамшид Рузибаевич Юсупова Ферузабану Зафар кизи Кодиров Абдурахад Абдурахимович Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович Аскарлов Ибрагим Рахманович	
РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ БИС(ГИДРОКСИ-2-ХЛОРАЛКИЛ) СУЛЬФИДОВ	65
Ишигеев Роман Семенович Шкурченко Ирина Владимировна Потапов Владимир Алексеевич Амосова Светлана Викторовна	
Физическая химия	68
РАЗРАБОТКА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	68
Акбаров Хамдам Икромович Рашидова Камила Хамидовна Азимов Лазизбек Азаматович	
Химия элементоорганических соединений	72
ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 2-(АЛКОКСИ)ОКТИЛТЕЛЛАНОВ	72
Мусалова Мария Владимировна Хабибулина Альфия Галимулловна Мусалов Максим Викторович Потапов Владимир Алексеевич Амосова Светлана Викторовна	

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ****ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ
И ОЦЕНКА ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ****Абидова Азиза Джалиловна**

мл. науч. сотр. Межвузовской научно-исследовательской лаборатории Ташкентской медицинской академии (МНИЛ ТМА МЗ РУз),
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tsne_77@list.ru

Цеомашко Наталья Евгеньевна

д-р биол.наук, ст. науч. сотрудник, МНИЛ ТМА МЗ,
Узбекистан, г. Ташкент

Арипова Салима Фазыловна

д-р хим. наук, профессор Института химии растительных веществ,
Узбекистан, г. Ташкент

**OBTAINING COMPONENTS FOR WOUNDED COVERINGS AND EVALUATION
OF THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY****Aziza Abidova**

Junior Researcher, Interuniversity Research Laboratory of the Tashkent Medical Academy (IRL TMA MH RUz)
Uzbekistan, Tashkent

Natalya Tseomashko

Doctor of Biological Sciences, Senior Researcher, IRL TMA MH
Uzbekistan, Tashkent

Salima Aripova

Doc Chem. Science, Professor, Institute of Chemistry and Plant Compounds,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Доминирующей тенденцией современных раневых покрытий является использование композиционных полимерных матриц на основе биосовместимых, биodeградируемых природных полимеров с добавлением биологически активных соединений. В качестве полимерной основы для раневого покрытия нами выбран коллаген, который мы выделяли из сухожилий хвостов млекопитающих, в качестве биологически активных компонентов были протестированы алкалоиды, выделенные из растения рода *Convolvulus*. Изучена антимикробная и пролиферативная активность алкалоидов, выделенных из растений рода *Convolvulus*, а также токсичность данных соединений. Установлено, что 5% раствор конвольвина и конволамина эффективен против широкого спектра стафилакокков, кишечной палочки и грибов рода *Candida*, а алкалоид филлальбин вызывает пролиферацию клеток кожи фибробластов в концентрации 10 мкг/мл и при этом тормозит рост грибов рода *Candida*. Кроме того для данных соединений установлены показатели IC₅₀ и LD₅₀. На основе очищенного коллагена с добавлением различных концентраций алкалоидов созданы раневые покрытия в виде тонких плёнок для дальнейших доклинических исследований и анализа их ранозаживляющих свойств.

ABSTRACT

The dominant trend in modern wound dressing is the use of composite polymer matrices based on biocompatible, biodegradable natural polymers with the addition of biologically active compounds. As a polymer base for wound dressing, we selected collagen, which we isolated from the tendons of mammalian tails, and alkaloids isolated from a plant of the genus *Convolvulus* were tested as biologically active components. The antimicrobial and proliferative activity of alkaloids isolated from plants of the genus *Convolvulus*, as well as the toxicity of these compounds, were studied. It was found that a 5% solution of convolvulin and convolvamine is effective against a wide range of *staphylococci*, *Escherichia coli* and *Candida fungi*, and the phyllalbine alkaloid causes proliferation of fibroblast skin cells at a concentration of 10 µg / ml and inhibits the growth of *Candida fungi*. In addition, IC₅₀ and LD₅₀ are established for these compounds. Based on purified collagen with the addition of various concentrations of alkaloids, wound coatings in the form of thin films were created for further preclinical studies and analysis of their wound healing properties.

Ключевые слова: раневое покрытие, филлалбин, конвольвин, антимикробная активность, цитотоксичность, пролиферативная активность, токсичность.

Keywords: wound cover, phyllalbin, convolvulin, antimicrobial activity, cytotoxicity, proliferative activity, toxicity.

Лечение ран и ожогов, уход за повреждениями кожи, слизистых оболочек и хирургическими швами на протяжении многих веков является одной из важных проблем в медицине.

В комплексном подходе к проблеме местного лечения ран и ожогов одно из главных мест отводится лечению с использованием раневых покрытий (РП). Наиболее эффективными являются биологически активные РП, обладающие необходимыми свойствами для нормального течения раневого процесса с учетом стадии, с дополнительным лечебным действием введенных в них биологически активными веществами БАВ [7, 8]. На сегодняшний день ассортимент РП заметно вырос и составляет более 300 разновидностей [2, 3, 4, 10], но ни одно из известных РП не соответствует всем требованиям предъявляемым к повязкам. Указанные повязки и композиции неспособны предупредить вторичные деструктивные явления и раневые осложнения, связанные с накоплением в ране агрессивных продуктов обмена: свободных радикалов, протеолитических ферментов, которые вызывают вторичное повреждение тканей и приводят к более медленному заживлению ран. Их недостатком является также то, что они воздействуют лишь на отдельные звенья патогенеза раневого процесса.

В этой связи остаётся актуальным поиск и создание новых композиций РП. В данном научном исследовании проведена оценка и отбор биологически активных компонентов для создания композиций РП на основе коллагена.

Материалы и методы исследования.

Экспериментальные исследования проведены с соблюдением правил, принятыми Европейской конвенцией по защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или иных научных целей (ETS N 123), Страсбург, 18.03.1986г. Полученные результаты подвергали статистической обработке с использованием стандартного пакета программ Statistika for Windows по общеизвестным методам вариационной статистики с оценкой значимости показателей ($M \pm m$) и различий рассматриваемых выборок по t-критерию Стьюдента. Различия в сравниваемых группах

считались достоверными при уровне значимости 95% ($p < 0,05$) [9].

В работе использовались белые беспородные мыши массой 15-20г., крысы массой 150-180г.

Получение основы для раневых покрытий. В качестве основы для раневых покрытий был выбран коллаген. Для получения коллагена из свежих хвостов крыс и крупного рогатого скота извлекали сухожилия. Сухожилия расщепляли на нити и измельчали и опускали в колбу с 0,1%-ного раствором ледяной уксусной кислоты и оставляли в холодильнике на 48 ч. Затем содержимое колбы центрифугировали (6000 об/мин в течение 1 ч) и осадок опять разводили 0,1%-ного раствором уксусной кислоты (3:1), через 24 ч. центрифугировали, надосадок сливали, а гелеобразный осадок хранили в холодильнике. Перед использованием раствор коллагена подвергали диализу против дис. воды. Диализованный раствор коллагена наносили по 10 мл. на чашки Петри (диаметром 90 мм). Коллагеновые пленки уплотняли парами аммиака. Через 2 - 5 мин коллаген полимеризовался до тонкой пленки. Перед полимеризацией в коллаген можно вносить биологически активные вещества (БАВ), создавая различные композиции раневых покрытий. В наших исследованиях в качестве БАВ были отобраны алкалоиды с антимикробной, цитотоксической и пролиферативной активностью.

Получение биологически активных компонентов РП – алкалоидов. Для выделения и очистки сумм алкалоидов и индивидуальных соединений из растений рода *Convolvulus* воздушно-сухое сырьё – надземной части растения *Convolvulus krauseanus*, измельчено и проведена восьмикратная экстракция основных смесей алкалоидов 85%-ным этанолом. Спиртовые извлечения объединено, сгущено до водного остатка и подкислено 5%-ным раствором серной кислоты до pH 3-4. Кислые извлечения промыты бензином и подщелочены концентрированным раствором аммиака до pH 10-11. Алкалоиды извлечены хлороформом до отрицательной реакции на алкалоиды. Хлороформные извлечения осушены безводным Na₂SO₄, профильтрованы и отгнан растворитель. Хлороформные суммы алкалоидов в круглодонной

колбе обработаны экстракционным бензином при нагревании на водяной бане с обратным холодильником. Объединённые бензиновые растворы алкалоидов сгущены, осушены досуха под вакуумом в результате чего получена смесь алкалоидов конвольвина и конволамина.

Для получения филлальбина 1 кг воздушно-сухого сырья *Convolvulus subhirsutus* измельчены, смочены 5%-ным раствором аммиака и загружены в перколятор ёмкостью 5 литров. Через 2 часа залиты хлороформом в соотношении 1:5. Через сутки хлороформное извлечение слито, а процедура повторена 6 раз. Объединённые и сгущённые хлороформные извлечения исчерпывающе обработаны 10%-ным раствором серной кислоты. Объединённый кислый раствор промыт экстракционным бензином, подщелачен концентрированным раствором аммиака, после чего алкалоид извлечён хлороформом до отрицательной реакции на алкалоиды. Растворитель отогнан и получена сумма алкалоидов. Полученная вышеописанным методом хлороформная сумма алкалоидов обработана экстракционным бензином при нагревании на водяной бане. Остаток суммы алкалоидов растворен в ацетоне, который извлекает филлальбин.

Изучение острой токсичности РП и компонентов РП. Изучение острой токсичности компонентов РП проводили на половозрелых белых крысах-самцах с исходной массой тела 138-160 гр. Экспериментальные группы были сформулированы по 6 штук в каждой. Компоненты РП разводили до получения основных разведений – 200 мг/кг, вначале 96⁰ этиловым спиртом, а затем – двукратные разведения в физрастворе и получали таким образом следующие концентрации алкалоидов: 100-50-25-12,5-6,25-3,12 мг/кг, которые вводили однократно внутривенно (в/в) и подкожно (п/к). Спустя 3-4 часа после введения компонентов животным давали натуральные и брикетные корма. Наблюдение за экспериментальными животными проводилось на протяжении 14 суток.

Изучение хронической токсичности РП и компонентов РП. Опыты проводили на белых беспородных крысах – самках массой 150-160г. Растворы компонентов РП вводили в желудки крыс ежедневно в дозах 5-10-50 мг/кг в течение одного месяца. Каждую дозу испытывали на шести крысах. Контрольной группе животных в аналогичных условиях вводили воду. Все подопытные и контрольные животные находились в одинаковых условиях и на обычном рационе. На протяжении всего опыта животные находились под ежедневным наблюдением; регистрировали общее состояние, поведение, потребление корма и воды, состояние волосных покровов и слизистых оболочек. После последнего введения алкалоидов у всех групп животных из хвостовой вены, путём частичной резекции (0,5-1,0 см), были взяты аликвоты крови для определения развернутых показателей на гематологическом анализаторе BC-3000 (Mindray, P.R.China). Затем под легким эфирным наркозом у животных,

путем одномоментной декапитации, собирали кровь для биохимических исследований.

Изучение биохимических показателей крови экспериментальных животных. Биохимические показатели сыворотки крови определяли унифицированными методами: общий белок – биуретовым, аспартат-аминотрансферазу (АсАт) и аланинаминотрансферазу (АлАт) – унифицированным методом Райтмана-Франкеля, щелочную фосфатазу – унифицированным методом с нитрофенилфосфатом, γ -гамма-глутамил-трансферазу с γ -гамма-глутамил-п-нитроанилидом, холестерин-энзиматически колориметрическим методом, общий белок – колориметрическим биуретовым методом (наборы реактивов фирмы CYPRESS Diagnostics, Бельгия и Human, Германия) на биохимическом анализаторе BA-88 A (Mindray, P.R.China).

Изучение кожно-раздражающего действия РП. Изучение кожно-раздражающего действия РП производилась в соответствии с ГОСТ ISO10993-11-2011. На выстриженный участок кожи спинки животных площадью 15x10 см аппликацию исследуемого вещества в виде геля наносили на участок размером 2x2 см. Животных фиксировали в течение 4-х часов. Реакция кожи регистрировалась по окончании экспозиции через 1 и 16 часов после аппликации. Реакцию кожи учитывали по шкале кожных проб в баллах по показателям реакции кожных покровов.

Изучение местно-раздражающего действия на глаза (нативного средства и рабочих концентраций). Местно-раздражающее действие на глаза препаратов оценивали на кроликах. Отмечали выраженность гиперемии и отека конъюнктивы, инъекцию сосудов склеры, состояние роговицы и радужной оболочки, количество и качество выделений из глаза.

Получение культуры клеток фибробластов для скрининга веществ на цитотоксичность. Забор образцов кожи у животных осуществляли после забоя с выбритого места. Образцы ткани помещали во флаконы с средой ДМЕМ, содержащей антибиотика гентамицин (50 мкг/мл) и амфотерицин Б (10 мкг/мл) и 2М раствора глутамина и хранили не дольше 4 часов при + 40⁰С. Экспланты размером 2-5 мм² дермой вниз помещали в 50 см² культуральные флаконы. После закрепления эксплантов в каждый культуральный флакон добавляли по 2 мл ростовой среды ДМЕМ/F-12, содержащей 10% сыворотки эмбрионов коров - FBS и 1% раствор антибиотика-антимикотика. Инкубацию проводили в CO₂-инкубаторе при 37⁰С и 5% CO₂ в течение суток. Через 2 суток заменяли среду по 4 мл в каждый культуральный флакон. Пролиферацию клеток наблюдали на 2-3 день инкубации, монослой клеток формировался на 7-20 день. Далее производили пассаж клеток и субкультивирование [5].

Получение первичной культуры клеток гепатоцитов. Для получения первичной культуры гепатоцитов печень крысы извлекали в стерильных условиях, измельчали и аккуратно гомогенизировали,

стараясь не разрушить клеточную стенку. Далее в гомогенат добавляли стерильный 0,9% раствор NaCl и центрифугировали при 800 об/мин. Осадок ресуспендировали в ростовой среде ДМЕМ, содержащей 10% FBS, 1% раствора антибиотика-антимикотика и 2 mM раствора глутамина. Клетки культивировали в 96-луночных планшетах в CO₂-инкубаторе при 37°C, 5% CO₂ и 80%-ной влажности [6].

Тест с нейтральным красным. Для анализа клетки высевают в 96-луночные планшеты. По истечении 24 ч питательную среду заменяют средой, содержащей определенное количество тестируемых образцов и контролей, и инкубируют в CO₂-инкубаторе 72 часа. Далее планшеты отмывают дважды 1*PBS и инкубируют в свежеприготовленном растворе нейтрального-красного в среде ДМЕМ (3,3 мкг/мл) в CO₂-инкубаторе в течение 3 ч. После удаления супернатанта и тщательного промывания лунок раствором 1*PBS, в лунки вносят органический растворитель - кислый этанол по 100 мкл/лунку, встряхивая в течение 45 мин. Поглощение определяют при длине волны 540 нм. Контролем служат интактные клетки, оптическая плотность (ОП) которых принимается за 100%-ную выживаемость клеток. Жизнеспособность клеток определяют, как отношение (в процентах) абсорбции интактных клеток от неинтактных. Все эксперименты выполняют трижды для каждого вещества и концентрации, анализируют, статистически обрабатывают, и при необходимости повторяют.

Концентрация исследуемого соединения, которая вызывает 50%-ную гибель клеток (IC₅₀) может быть рассчитана графически по дозозависимой кривой [1].

Определение противомикробной активности агар-диффузионным методом. Суспензию бактериальных клеток подготавливали из суточной субкультуры соответствующего штамма, с 1×10⁶ колоний в 1 мл. Стерильный питательный агар (Immunpräparate, Berlin, D, 25 г агар/л дис. вода) инокулировали бактериальными клетками (200 мкл бактериальных клеток в 2 мл 0.9% NaCl суспензии и в 20 мл среды) и вносили в чашки Петри для получения твердой фазы. *Candida albicans* (1×10⁵ КОЕ/мл) была инокулирована в стерильный Mueller-Hinton-agar (Becton Dickinson, Heidelberg) в соответствии с ГФ (XI выпуск) и DIN E 58940-3 для агар диск-диффузионных методов [Wayne P. Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) performance standards for antimicrobial disk diffusion susceptibility

tests 19th ed. approved standard. CLSI document M100-S19 2009]. Тестовые материалы в количестве 40 мкл (по 0.2 мг индивидуальных соединений) растворяли в ДМСО и наносили на стерильные бумажные диски (6 мм диаметр, Schleicher and Schuell, D, ref. no. 321860). Ампициллин, тетрациклин и нистатин в концентрации 200 мкг/диск были использованы как препараты сравнения. Контролем служил соответствующий растворитель. ДМСО испаряли в потоке воздуха при комнатной температуре. Диски были депонированы на поверхности инокулированных агаровых чашек и выдержаны 2 ч в холодильнике для предиффузии веществ в агаре. Чашки с бактериями инкубировали при 37°C в течение 24 ч, с грибами - при 26°C в течение 48 ч. Зона ингибирования (включая диаметр диска) была измерена и зарегистрирована после времени инкубации. Средние значения ингибирования были вычислены после 3-кратного повторения.

Результаты и их обсуждение.

Из сухожилий млекопитающих выделен и очищен коллаген. Выделены и очищены компоненты для РП: с антимикробной активностью – это алкалоиды (конвольвин и конволамин), полученные из надземной части и корней *Convolvulus krauseanus*; с пролиферативной активностью - индивидуальное соединение филлальбин. Данные соединения выделены из растений рода *Convolvulus* (*C. subhirsutus*, *C. krauseanus*) в лаборатории алкалоидов ИХРВ АН РУз, под руководством проф. С.Ф. Ариповой. Все соединения по структуре имеют общий скелет тропана (8-азабициклооктана), являются сложными эфирами аминспирта тропина и вератровой (конвольвин, конволамин) кислоты и отличаются лишь заместителем при атоме азота: конвольвин - R₁ = H, R₂ = CH₃; конволамин - R₁ = CH₃, R₂ = CH₃ и филлальбин - R₁ = CH₃, R₂ = H.

Первоначальный скрининг алкалоидов был проведен при концентрации 100 мкг/мл на двух типах нормальных клеток млекопитающих – культуре клеток фибробластов (ККФ) и первичной культуре клеток гепатоцитов (ПКГ), полученных неферментативным методом. Токсичность и пролиферативную активность на клетках проводили нейтрально-красным методом. В качестве положительного контроля на цитотоксичность использовали высокотоксичный алкалоид колхицин. В качестве отрицательного контроля служили клетки, в которые вносили только среду культивирования (табл. 1).

Таблица 1.

Цитотоксическая активность алкалоидов в концентрации 100 мкг/мл,
% ингибирования роста клеток (M ± m, n = 9, P<0,05)

Вещества	ККФ	ПКГ
Конвольвин	100±0,17	100±0,25
Конволамин	65,5±0,31	89±4,2
Филлальбин	0	14±1,2
Колхицин	100±0,15	100±0,6
Клетки без веществ	0	0

Как видно из таблицы 1, высокую цитотоксическую активность показали алкалоиды конвольвин и колхицин, в то время как конволамин был чуть менее токсичен, а филлальбин не ингибировал рост клеток фибробластов в данной дозе и незначительно подавил рост гепатоцитов.

Наибольший интерес для практической медицины имеют вещества, активные в низких и очень низких концентрациях. В наших экспериментах мы также исследовали эти же соединения в концентрации 10 мкг/мл (табл. 2).

Таблица 2.

**Цитотоксическая активность алкалоидов в концентрации 10 мкг/мл,
% ингибирования роста клеток ($M \pm m$, $n = 9$, $P < 0,05$)**

Вещества	ККФ	ПКГ
Конвольвин	100±0,24	88±6,2
Конволамин	0	8±0,02
Филлальбин	Пролиф.	0
Колхицин	100±0,21	98±4,2
Клетки без вещ-в	0	0

Как видно из таблицы 2, токсичность конвольвина в данной концентрации лишь слегка снизилась, но остаётся высокой, в то время как токсичность конволамина и филлальбина по

сравнению с колхицином и конвольвином практически отсутствует и более того проявляется пролиферативный эффект на клетках фибробластах под воздействием филлальбина (табл. 3.)

Таблица 3.

Воздействие веществ на ККФ ($M \pm m$, $n = 6$, $P < 0,05$)

Процент живых клеток фибробластов, %						
Вещества	5 мкг/мл.	2,5 мкг/мл.	1,25 мкг/мл.	0,6 мкг/мл.	0,3 мкг/мл.	0,15 мкг/мл.
Филлальбин	133±0,12	136±0,12	179±0,26	164±0,35	168±0,23	146±0,16
Конволамин	135±0,11	131±0,23	138±0,21	140±0,17	126±0,17	112±0,25
Контроль	100	100	100	100	100	100

Как видно из таблицы 3, все алкалоиды показавшие очень низкую цитотоксичность относительно колхицина, в очень низких концентрациях не вызывают цитотоксического эффекта на здоровых клетках кожи, а при

концентрации 0,6 – 1,25 мкг/мл вызывают пролиферацию фибробластов.

Длительное воздействие (72 часа) на ККФ данных алкалоидов в концентрации 0,15 - 5 мкг/мл значительных изменений не показало при постановке теста с нейтральным красным (табл. 4).

Таблица 4.

Процент живых клеток фибробластов, после 72 часового воздействия веществ ($M \pm m$, $n = 6$, $P < 0,05$)

Процент живых клеток фибробластов, %							
Вещества мкг/мл.	10	5	2,5	1,25	0,6	0,3	0,15
Филлальбин	120±0,69	140±0,3	139±0,37	166±0,4	171±0,54	171±0,6	138±0,7
Конволамин	79±0,64	84±0,5	125±0,68	136±0,3	135±0,92	122±0,8	105±0,7
Контроль	100	100	100	100	100	100	100

Как видно из таблицы 4, длительное воздействие данных алкалоидов (около 3 суток) в концентрациях от 2,5 до 0,15 мкг/мл не приводит к значительным изменениям пролиферативной активности клеток. А при снижении концентрации веществ наблюдается скачок пролиферации, особенно при концентрации 0,3 – 0,6 мкг/мл. Тем не менее, при концентрации 5 – 10 мкг/мл наблюдается значительное ингибирование клеток, свидетельствующее о кумулятивном эффекте алкалоида конволамина.

На основании полученных данных можно заключить, что наиболее перспективными соединениями для дальнейшего исследования являются малотоксичные для здоровых клеток

алкалоиды – конволамин и филлальбин, а филлальбин при этом интересен ещё и с пролиферативно-регенеративной стороны.

Для изучения острой, хронической и специфической (антимикробной) активности в дальнейшем алкалоиды конвольвин и конволамин исследовались не как индивидуальные соединения, а как сумма алкалоидов, где конвольвина было 70%, а конволамина 30%, с целью экономии средств, так как данные соединения оставлены в исследовании для сравнения, как высокотоксичные. Изучение острой токсичности суммы алкалоидов (конвольвина, конволамина) и индивидуального алкалоида филлальбина, выделенных из растений рода *Convolvulus*, проведено на половозрелых белых крысах-самцах с

исходной массой тела 138-160 гр. Экспериментальные группы были сформулированы по 6 штук в каждой. Предоставленные на испытание алкалоиды разводили до получения основных разведений – 200 мг/кг, вначале 96⁰ этиловым спиртом, а затем – двукратные разведения в физрастворе и получали таким образом следующие концентрации алкалоидов: 200-100-50-25-12,5-6,25-3,12 мг/кг, которые вводили однократно внутривенно (в/в) и подкожно (п/к). Спустя 3-4 часа после введения изучаемых алкалоидов животным давали натуральные и брикетные корма. Наблюдение за экспериментальными животными проводилось на протяжении 14 суток. Симптомы интоксикации у животных отмечены при введении суммы алкалоидов в дозах 12,5 мг/кг и выше, а в дозе 100 мг/кг наблюдалась 100% гибель животных при введении данной суммы алкалоидов в/в и п/к. Введение алкалоида филлальбина в дозе 100 мг/кг вызывала гибель 10% животных и симптомы интоксикации у выживших животных, которые проходили спустя сутки. Дозы филлальбина 50 мг/кг и ниже не вызывали симптомов интоксикации и гибели животных. В результате эксперимента установлено, что для суммы алкалоидов (конвольвина, конволамина) LD₅₀ = 25 мг/кг (в/в) и 50 мг/кг (п/к), а для филлальбина LD₅₀ = 150 мг/кг (в/в) и 200 мг/кг (п/к).

Изучение местного действия суммы алкалоидов (конвольвина, конволамина) и индивидуального алкалоида филлальбина, выделенных из растений рода *Convolvulus* на кожные покровы и слизистую оболочку глаз, а также способность проникать через неповрежденную кожу проводили на белых крысах. Растворы алкалоидов наносили на кожу экспериментальных животных из расчета 10 мг/см². Реакцию кожи регистрировали по окончании 4-х часовой экспозиции через 1 и 16 часов, после однократной аппликации. Установлено, что алкалоиды – филлальбин, и сумма алкалоидов (конволамин, конвольвин) не вызывают раздражения кожных покровов. Изучено также кожно-резорбтивное действие растворов алкалоидов из расчета 10 мг/см² при многократном воздействии (20 накожных аппликаций) на кожные покровы белых крыс. Установлено, что в течение всего периода эксперимента гибели животных и клинических признаков интоксикации не наблюдалось.

Таким образом, можно сделать вывод, что изучаемые алкалоиды не обладают раздражающим действием на кожу при многократном воздействии.

Для выявления кожно-резорбтивного действия белых крыс фиксировали в специальных станках. Хвосты подопытных животных погружали в пробирки с растворами алкалоидов (10 мг/мл) на 4 часа при температуре 36-37⁰С. После окончания эксперимента кожу хвостов обмывали водой с мылом. В течение 3-х недель наблюдения за экспериментальными животными признаков интоксикации и гибели не отмечено.

Изучено действие растворов вышеуказанных алкалоидов на слизистую оболочку глаз. Для этого в конъюнктивный мешок правого глаза кролика однократно вносили по 2 капли растворов алкалоидов (10 мкг/мл), левый глаз служил контролем, куда вносили капли физ. раствора. Под влиянием исследуемых объектов через 1,5 минуты отмечалось слезотечение. Через 2-3 минуты указанное явление полностью прекращалось.

Таким образом, результаты исследований позволяют констатировать отсутствие местного кожного и кожно-резорбтивного действия изученных алкалоидов, а также раздражающего действия на слизистую глаз.

Изучена субхроническая токсичность алкалоидов – суммы алкалоидов (конвольвина, конволамина) и индивидуального алкалоида филлальбина. Опыты проводили на белых беспородных крысах – самках массой 150-160г. Растворы алкалоидов вводили в желудки крыс ежедневно в дозах 5-10-50 мг/кг в течение одного месяца. Каждую дозу испытывали на шести крысах. Контрольной группе животных в аналогичных условиях вводили воду. Все подопытные и контрольные животные находились в одинаковых условиях и на обычном рационе. На протяжении всего опыта животные находились под ежедневным наблюдением; регистрировали общее состояние, поведение, потребление корма и воды, состояние волосяных покровов и слизистых оболочек. После последнего введения алкалоидов у всех групп животных из хвостовой вены, путём частичной резекции (0,5-1,0 см), были взяты аликвоты крови для определения развернутых показателей на гематологическом анализаторе BC-3000 (Mindray, P.R.China). Затем под легким эфирным наркозом у животных, путем одномоментной декапитации, собирали кровь для биохимических исследований, извлекали внутренние органы для морфологических исследований.

Биохимические показатели сыворотки крови определяли унифицированными методами с использованием наборов реактивов фирмы CYPRESS Diagnostics (Бельгия) на биохимическом анализаторе BA-88 A (Mindray, P.R.China).

Результаты проведенных исследований показали, что длительное пероральное применение алкалоидов тропанового ряда в низкой дозе, хорошо переносятся подопытными животными. Все подопытные животные не отличались от контрольных крыс по общему состоянию, поведению, приросту массы тела. Гематологические и биохимические показатели крови крыс, принимавших изучаемые препараты в дозах 5-10 мг/кг, находятся в пределах допустимых общепринятых норм и показателей интактной группы животных (Табл. 5), но с повышением дозы показатели меняются в сторону патологии при длительном приёме суммы алкалоидов (Табл.6).

Таблица 5.

Биохимические показатели крови крыс, принимавших раствор филлальбина в течение 30 дней в трёх концентрациях

Группы	Активность аланин-аминотрансфераза, ALT	Активность аспартат-аминотрансфераза, AST	Активность щелочной фосфатазы, ALP	Активность гамма-глутамилтрансферазы, γ GT	Холестерин, Chol	Общий белок, TP	
	Ед/л (при 37°C)					Ммоль/л	г/дл
Контроль (интактные)	74,27 $\pm$ 3,16	245,50 $\pm$ 16,39	797,17 $\pm$ 108,98	4,83 $\pm$ 0,76	103,90 $\pm$ 12,02	158,93 $\pm$ 8,94	
	70,67 $\pm$ 3,89	242,67 $\pm$ 16,75	735,98 $\pm$ 101,10	4,33 $\pm$ 0,80	94,82 $\pm$ 12,90	150,25 $\pm$ 8,08	
10 мг/кг	71,63 $\pm$ 4,48	241,67 $\pm$ 16,94	672,88 $\pm$ 112,35	4,17 $\pm$ 0,79	96,82 $\pm$ 11,55	155,62 $\pm$ 8,16	
50 мг/кг	66,63 $\pm$ 3,71	208,83 $\pm$ 16,35	729,02 $\pm$ 104,68	3,83 $\pm$ 0,74	128,33 $\pm$ 11,52	160,50 $\pm$ 8,66	

Примечание: $P \geq 0,05$ по сравнению с контролем

Таблица 6.

Биохимические показатели крови крыс, принимавших раствор суммы алкалоидов в течение 30 дней в трёх концентрациях

Группы	Активность аланин-аминотрансфераза, ALT	Активность аспаргатаминотрансфераза, AST	Активность щелочной фосфатазы, ALP	Активность гамма-глутамилтрансферазы, γ GT	Холестерин, Chol	Общий белок, TP
	Ед/л (при 37°C)					Ммоль/л
						г/дл
Контроль (интактные)	74,27 $\pm$ 3,16	245,50 $\pm$ 16,39	797,17 $\pm$ 108,98	4,83 $\pm$ 0,76	103,90 $\pm$ 12,02	158,93 $\pm$ 8,94
	70,27 $\pm$ 3,16	242,67 $\pm$ 16,75	735,98 $\pm$ 101,10	4,33 $\pm$ 0,80	94,82 $\pm$ 12,90	150,25 $\pm$ 8,08
10 мг/кг	87,60 $\pm$ 4,89	319,67 $\pm$ 16,71*	818,88 $\pm$ 112,35	5,00 $\pm$ 0,79	107,85 $\pm$ 11,55	155,62 $\pm$ 8,16
50 мг/кг	100,95 $\pm$ 3,71*	376,00 $\pm$ 18,23*	1062,35 $\pm$ 154,66*	6,00 $\pm$ 0,74	151,23 $\pm$ 12,19**	134,42 $\pm$ 6,69**

Примечание: $P < 0,002$ по сравнению с контролем; ** $P < 0,05$ по сравнению с контролем

Как видно из таблицы 6, показатели активности ферментов - щелочной фосфатазы, аспартат- и аланин-аминотрансфераз достоверно увеличиваются ($P < 0,002$) у животных принимавших в течение месяца сумму алкалоидов (конвольвина, конволамина) в дозе 50 мг/кг, увеличивается также и холестерин в крови ($P < 0,05$), в то время как показатель общего белка снижается ($P < 0,05$), что свидетельствует о сбоях, как минимум в работе органов пищеварительного тракта и некоем кумулятивном эффекте сумм алкалоидов.

В этой связи использовать дозу 50 мг/кг сумм алкалоидов в терапии не желательно и максимальная доза не должна превышать 10 мг/кг. Филлальбин в дозе 50 мг/кг безопасен при внутривенном введении.

Проверены антимикробные свойства сумм алкалоидов конвольвина и конволамина, и филлальбина. Изучение антимикробной активности сумм алкалоидов (СА) и филлальбина (Ф) проводили с использованием условно-патогенных штаммов микроорганизмов, предоставленных НИИЭМИЗ МЗ РУз (1 штамм грамотрицательных бактерий – *Escherichia coli* (№4777), 1 штамм грамположительных бактерий – *Staphylococcus epidermidis* (№МЗ-87) и 1 штамм грибов рода *Candida* – *C. albicans* (№723)). Для исследования применяли суточную агаровую культуру бактерий, из которых перед опытом готовили суспензию бактерий с концентрацией 10^8 микробных клеток на 1 мл растворителя. Предоставленные на испытание

алкалоиды растворяли в этиловом спирте до стоковой концентрации – 20%, а стоковый раствор разбавляли далее физиологическим раствором в 2 и более раз. В результате для исследований подготовили следующие концентрации алкалоидов: 20%, 10%, 5%, 2,5%, 1,25%, 0,6% и 0,3%. Приготовленную взвесь исследуемых штаммов микроорганизмов засеивали методом «газона» на поверхность питательного агара в чашках Петри, излишек жидкости тщательно отсасывали стерильной пипеткой, а поверхность агара подсушивали. Для каждого штамма использовали отдельную чашку Петри с питательным агаром. На поверхность засеянного питательного агара наносили исследуемые алкалоиды в объеме 0,05 мл из каждого разведения. Для каждой исследуемой культуры бактерий использовали по 2 чашки с питательным агаром. После подсыхания капель раствора алкалоидов все посеы инкубировали в термостате при 37°C . Также были поставлены контроли ростовых качеств бактерий взятых в эксперимент. Через сутки инкубации производили учёт полученных результатов. Наличие зоны отсутствия роста микроорганизмов отмечали знаком «+»: «+++» - зона задержки роста более 25 мм; «++» - зона задержки роста 20-25 мм; «+» - зона задержки роста до 20 мм; «-» - отсутствие зоны задержки роста. Также определена минимальная ингибирующая концентрация, подавляющая рост микроорганизмов (МИК). Результаты исследований представлены в таблице 7.

Таблица 7.

Антимикробная активность алкалоидов на референс-штаммах микроорганизмов

Референс-штаммы	Алкалоиды	Концентрация, в %							МИК, в %
		20	10	5	2,5	1,25	0,6	0,3	
<i>Escherichia coli</i> (№4777)	СА	+++	+++	+++	-	-	-	-	5
	Ф	++	+	+	-	-	-	-	5
<i>Staphylococcus epidermidis</i> (№МЗ-87)	СА	+++	++	+	+	-	-	-	2,5
	Ф	+	+	-	-	-	-	-	10
<i>Candida albicans</i> (№723)	СА	+++	+++	+++	++	+	-	-	1,25
	Ф	+++	++	++	+	-	-	-	2,5

Примечание: +++ зона задержки роста более 25 мм; ++ зона задержки роста 20-25 мм; + зона задержки роста до 20 мм; - отсутствие зоны задержки роста.

Установлено, что сумма алкалоидов обладает избирательной противомикробной активностью и подавляет рост ряда грамотрицательных и грамположительных бактерий, а также рост грибов рода *Candida*. Филлальбин также подавляет рост микроорганизмов, но в гораздо высоких концентрациях, чем исследуемая сумма алкалоидов. Установлено, что филлальбин более активен, чем сумма алкалоидов по отношению к *C. albicans*.

В результате проведенных исследований из изу-

ченных алкалоидов в качестве биологически активного компонента для раневого покрытия на основе коллагена был отобран алкалоид филлальбин. Данный алкалоид в концентрациях 10 -12,5 мкг/мл был внесён в гелеобразную форму коллагена, после полимеризации была образована тонкая плёнка раневого покрытия, пригодного для дальнейших доклинических исследований в качестве нового раневого покрытия с антимикробной и пролиферативной активностью.

Список литературы:

1. Азимова Ш.С., Ураков Б.А., Цеомашко Н.Е. Оценка цитотоксичности лекарственных средств, изделий медицинского назначения, косметических средств, химических соединений, пестицидов и средств для ветеринарии. Методические рекомендации. - Ташкент: ИХРВ АН РУз, 2016. - 46 с.
2. Гладкова Е.В., Норкин И.А., Белова С.В., Бабушкина И.В., Мамонова И.А. Биodeградируемое раневое покрытие и способ получения биodeградируемого раневого покрытия. Патент РФ № 2519158, 2014 г. - 33 с.
3. Кириленко Ю.К., Постнов С.Е., Решетов И.В., Чиссов В.И., Юданова Т.Н. Повязка для лечения ран. Патент РФ №2219954, 2003 г. - 32 с.
4. Куринова М.А., Гальбрайт Л.С., Скибина Д.Э. Современные раневые покрытия (Обзор) // Современная медицина: актуальные вопросы: сб. ст. по матер. XLVIII-XLIX междунар. науч.-практ. конф.– Новосибирск: СибАК, 2015. № 10-11(43). - С. 2-19
5. Цеомашко Н.Е., Азимова Ш.С. Получение первичных культур клеток кожи – фибробластов и кератиноцитов // Медицинский журнал Узбекистана. – 2013. - №4. - С. 97-100.
6. Цеомашко Н.Е., Цай Е.А., Азимова Ш.С. Получение первичных культур клеток гепатоцитов для in vitro исследований// Узбекский биологический журнал. - 2015. - № 2. - С. 40-42.
7. Цыган В.Н. Патогенетическое обоснование применения биоактивных раневых покрытий на догоспитальном этапе медицинской помощи / В.Н. Цыган, В.И. Бадалов, К.Н. Касанов // Медико-биологические и социально-психологические проблемы безопасности в чрезвычайных ситуациях. – 2013. – № 4. – С. 66–70.
8. Чумаков А.А., Дмитриева Л.А., Комнова З.Д. и др.// Журнал «Стоматология». - 1985. - №5, - С.6-9.
9. Frykberg RG, Driver VR, Carman D, Lucero B, Borris-Hale C, Fylling CP, Rappl LM, Clausen PA. *Chronic wounds treated with a physiologically relevant concentration of platelet-rich plasma gel: a prospective case series* //Ostomy Wound Manage. – 2010. – V. 56(6). – P. 36-44.
10. Joshua S. Boateng Wound healing dressings and drug delivery systems: a review / Joshua S. Boateng [et al.] // Journal of pharmaceutical sciences. – 2008. – V. 97, – № 8. – P. 2892–2923.
11. Levenson JL, Valverde R, Olbrisch ME. *Factitious wound infections in an altruistic living liver donor*// Prog Transplant. – 2008. –V. 18(1). – P. 22-24.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА С ГЛИНИСТЫМИ СЛАНЦАМИ

Умаров Фахриддин Шарофутдинович

докторант, Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория, Химия силикатов'',
Узбекистан, г. Ташкент

Нимчик Алексей Григорьевич

канд. хим. наук, докторант, Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория, Химия силикатов'',
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Nimchik64@mail.ru

Усманов Хикматулла Лутфулаевич

канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория, Химия силикатов'',
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: xikmatulausmanov49@mail.ru

Кадилова Зулейха Раимовна

д-р. хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория, Химия силикатов'',
Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

THERMOGRAPHIC RESEARCH PROCESSES OF HYDRATION OF CEMENT WITH SHALE

Fahriddin Umarov

Doctorant, Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent

Alexey Nimchik

Cand. Chem. sciences, doctoral candidate, Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent,

Hikmatulla Usmanov

Cand. tech. sciences, p. n c, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent

Zuleikha Kadirova

dr. Chem. sciences, professor, Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты термографических исследований процессов гидратации цемента с использованием глинистых сланцев в качестве сырьевого компонента. Изучением процессов гидратации и твердения цементного камня из оптимальных составов цементного камня с использованием глинистых сланцев установлено, что гидратация происходит бурным взаимодействием клинкерных минералов с водой, сопровождающаяся выделением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в незначительных количествах в начальные сроки и возрастающее с увеличением времени твердения, что свидетельствует о том, что процесс гидратации продолжается весь период твердения образцов с образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция.

ABSTRACT

The paper presents the results of thermographic studies cement hydration processes using shale as a raw material component. Studying the hydration and hardening of cement stone from the optimal composition of cement stone using shale, it was found that hydration occurs by the rapid interaction of clinker minerals with water, accompanied by the release of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, an insignificant amount in the early stages and an increasing amount with an increase in hardening time, indicating the fact that the hydration process continues the entire period of hardening of the samples with the formation of hydrosilicates, hydroaluminates and calcium hydroferrites.

Ключевые слова: глинистый сланец, клинкер, минерал, портландцемент, гидроксид кальция, термография, гидросиликаты, гидроалюминаты.

Keywords: shale, clinker, mineral, Portland cement, calcium hydroxide, thermography, hydrosilicates, hydroaluminates.

Введение

Известно, что [1-4] процессы гидратации и твердения цементного камня являются одним из основных факторов, характеризующих его эксплуатационные свойства. Изучению процессов гидратации цементного камня посвящены многочисленные работы отечественных и зарубежных исследователей.

В процессе гидратации цементного камня безводные клинкерные минералы силикаты, алюминаты и алюмоферриты кальция взаимодействуя с водой затворения, превращаются соответственно в гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция. Скорость и степень процессов гидратации зависит от тонкости помола цемента, температуры среды твердения, водоцементного отношения, а также от минералогического состава клинкера, вещественного состава цемента и др. [5-7].

Расширение сырьевой базы строительной промышленности, разработка строительных материалов на основе нетрадиционных материалов взамен природных привозных, сегодня остается неотложной и актуальной задачей, поставленной перед исследователями, работающими в этой области.

В этом плане вовлечение в производство глинистых сланцев Деванасайского месторождения, не пригодных для сельского хозяйства, в качестве потенциального и перспективного сырьевого компонента, используемого в производстве портландцемента, является несомненно актуальным.

Цель исследования

Обоснование возможности использования глинистых сланцев Деванасайского проявления и шлаковых отходов металлургических производств в качестве компонента для производства портландцементного клинкера и изучение влияния коэффициента насыщения (КН) и силикатного модуля (η) на процессы минералообразования и усвоения CaO в разработанных оптимальных составах портландцементных сырьевых смесях.

Материалы и методы исследований.

Для составления трехкомпонентной сырьевой смеси портландцементного клинкера использованы глинистые сланцы Деванасайского месторождений Самаркандской и известняк Джизакской областях Узбекистана [8], а также в качестве железосодержащего компонента добавляли переработанные металлургические шлаки АО «Узметкомбинат».

Получены цементы на основе клинкеров с коэффициентом насыщения $\text{КН}=0,85-0,89$ и силикатного модуля $\eta=2,5-2,7$ с добавкой природного гипса, помол до остатка 8% на сите №008. Процесс гидратации изучали в цементных растворах состава 1:0, водоцементное отношение $\text{В/Ц}=0,4$ через 1 и 3 часа, а также через 1, 3 и 28, 90, 180 суток после затвердевания водой.

При этом следует отметить, что наряду с другими методами исследования процессов гидратации цементного камня также успешно применяется и дифференциально-термический анализ. Для этого использованы венгерский дериватограф системы Ф.Паулик-И.Паулик-Л.Эрдей, на котором одновременно осуществлялась синхронная запись дифференциальной кривой с кривыми изменениями линейных размеров (усадки) и потери веса. Чувствительности гальванометра, ДТА – 1/15, ДТГ – 1/10, скорости нагрева 10 град./мин в платиновых тиглях с крышечками. Дифференциальную и температурную запись осуществляли дифференциальной Pt-Pt-Rh термопарой. Кривые нагревания снимались при величине навески в среднем 2 г. Одновременно на других образцах из исследуемого материала записывается изменение линейных размеров с использованием крутильных весов, также с зеркальным отсчетом. Анализ полученных результатов проводили с использованием фундаментальных работ по термическому анализу [9,10].

Так как процессы гидратации в цементном камне определяют его основные физико-механические свойства, представлял интерес изу-

чить, как происходят эти процессы в разработанных цементах, на основе нетрадиционного сырья - Дева-насайского глинистого сланца при нормальных условиях твердения.

Следует отметить, что одной из характеристик степени гидратации цементного камня является изменение содержания гидратной (химически связанной) воды в процессе его твердения. Дифференциально-термический анализ в комплексе с термогравиметрическими кривыми позволяет определить степень гидратации различных вяжущих материалов по содержанию в них гидратной воды, а также количество некоторых новообразований гидроксида кальция и карбоната кальция по потере массы в пределах соответствующего эффекта.

Результаты исследования и обсуждение.

Исследован цементный камень из оптимального состава, разработанного с использованием Дева-насайского глинистого сланца $KH=0,89$, $n=2,7$ твердевший в нормальных условиях 1, 3, 28 и 90 суток (рис.1). Из рисунка видно, что все четыре дифференциальные кривые, по мере увеличения температуры, имеют тенденцию к смещению вверх по оси ординат. Это объясняется следствием взаимодействия образца с кислородом воздуха при повышенных температурах вследствие окислительных процессов, который приводит к подъему базовой линии ДТА. Во всех образцах наблюдаются три основных эндотермических эффекта, однако их интенсивность значительно отличается в зависимости от времени твердения.

Первый эндотермический эффект средней интенсивности, проявляющийся в интервале температур 50-112°C связан с удалением адсорбционно связанной воды из образцов и частичным обезвоживанием гидроалюминатов кальция. Второй наиболее

сильно выраженный эндотермический эффект, наблюдается в области температур 425-559°C. Он характеризует дегидратацию гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, образовавшегося вследствие гидратации трехкальциевого силиката C_3S и двухкальциевого силиката C_2S , а также удалением первоначально химически связанной воды. Третий, слабо выраженный, но усиливающийся с возрастанием времени гидратации и твердения цементного камня проявляется в интервале температур 708-840°C. Этот эндозэффект является следствием разложения карбоната кальция $CaCO_3$.

Сравнение кривых ДТА (рис.1) показывает, что первый эндотермический эффект с возрастанием времени гидратации становится более диффузным, то есть имеет относительно более размытый вид. При этом наблюдается расширение температурного интервала эндотермического эффекта. Если для образцов 1 и 2 потеря массы в основном определялась удалением адсорбционной воды, дислоцированной преимущественно на поверхностных слоях цементного камня, то для образцов 3 и 4, вероятно, характерно удаление также и молекул адсорбционной воды из внутренних слоев.

Причиной этого является более глубокое внедрение адсорбционной воды, с возрастанием времени твердения, в объем цементного камня и вероятно поэтому тепловое удаление адсорбированной влаги охватывает более широкий интервал температур в образцах 3 и 4. Например, для образца с суточным временем гидратации температурный интервал первого эндозэффекта ограничен диапазоном температуры 73-144°C, где ($\Delta T = 71^\circ C$), то же значение для образца твердения 90 суток составляет $T=50-162^\circ C$, или $T=112^\circ C$.

Таблица 1

Потери массы образцов цементного камня, в различные сроки твердения при фиксированных значениях температуры

Время гидратации	Потери массы, в %.			
	200°C	300°C	400°C	600°C
1 сутки	5,1	5,9	6,5	8,4
3 суток	6,8	8,6	8,9	12,0
28 суток	7,6	9,4	10,8	14,5
90 суток	7,1	9,1	10,5	14,1

Из результатов термографического анализа цементного камня, твердевшего в нормальных условиях, до 90 суток (табл.1 и рис.1) видно, что кинетика и количество потери массы находится в прямой зависимости от времени твердения. Так в образцах твердевших одни сутки потеря гигроскопической воды составляет 5,1%, а к 90 суткам доходит до 7,1%. Также и химически связанная вода впервые сутки твердения, при 300°C составляет 5,9%, а при

400°C составляет 6,5%, а к 90 суткам соответственно 9,1% и 10,5%.

Термограмма всех четырех образцов цементного камня, твердевших в различные сроки при нормальных условиях, показывает первый эндозэффект в интервале температур 50-162°C (табл.2, 3 и рис.1). Как и следовало ожидать с возрастанием времени гидратации увеличивается температурный интервал ΔT и соответственно потеря массы Δm (рис.2).

Рисунок 1. Дифференциально-термические кривые цементного камня, твердевшего:
 а-1 сутки; б-3 суток; в-28 суток, г-90 суток

Таблица 2.

Количественные данные анализа первого эндотермического процесса

Время гидратации		Температура начала T_n , °C	Температура конца T_k , °C	Температурный ин- тервал T , °C	Потери массы Δm	
Сутки	часы				мг	%
1	24	73	144	71	11	2,9
3	72	70	152	82	16	4,2
28	672	60	162	102	21	5,5
90	2160	50	162	112	21,5	5,6

Известно, что содержание гидратной воды в исследуемых образцах гидратированного цементного камня является характеристикой степени его гидратации. Исходя из этого, можно выделить из всех весовых потерь ту долю, которая относится только ко второму эффекту, и применить эту полученную

величину содержания связанной воды как критерий степени гидратации исследуемых образцов.

Как известно, обезвоживание гидратных новообразований гидросиликатов и гидроалюминатов в твердеющем цементном камне происходит до температуры 600°C.

Рисунок 2. Кривые зависимости потери веса от времени твердения цементного камня: а-1 сутки; б-3 суток; в-28 суток; г-90 суток

Исходя из этого определяя потерю веса в пределах этой температуры, выражающую содержание химически связанной воды в гидратированном цементном камне, мы можем судить о степени его гидратации. При этом следует отметить, что темпе-

ратурный интервал ΔT первого и второго эндотермического эффекта хорошо коррелируются между собой.

Таблица 3.

Количественные данные анализа второго эндотермического процесса

Время гидратации		Температура начала $T_n, ^\circ\text{C}$	Температура конца $T_k, ^\circ\text{C}$	Температурный интервал, $T, ^\circ\text{C}$,	Потери массы Δm	
Сутки	часы				мг	%
1	24	425	516	91	6	1,5
3	72	436	544	108	10	2,6
28	672	442	552	110	12	3,1
90	2160	448	559	111	14	3,6

Зависимости интервала температур ΔT от времени гидратации образцов в логорифмическом масштабе и потеря веса образцов от времени гидратации наглядно иллюстрирует (рис.3 и рис.4) характер гидратационной способности образцов по истечении времени. В выбранных координатах корреляционная зависимость хорошо укладывается на прямую линию и показывает существующую закономерность.

Количество и вид гидратных соединений, таких как гидросиликаты разной основности, гидроалюминаты и гидроферриты, образующиеся в процессе

гидратации и твердения цементного камня хорошо выявляются методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ цементного камня с различным коэффициентом насыщения и силикатным модулем, твердевших в нормальных условиях показывает, что процесс гидратации и образование гидратных фаз происходит в зависимости от времени твердения.

Рисунок 3. Зависимость температурного интервала ΔT десорбции химически связанной воды от логарифма времени твердения цементного камня: а-24 час; б-72 час; в-672 час и г-2160 час

Рисунок 4. Зависимость потери массы Δm от времени твердения цементного камня от времени твердения: а-24 час; б-72 час; в-672 час; г-2160 час

В рентгенограммах образцов, твердевших в течение 1 и 3 часа, наблюдаются линии $d = 0,491$; $0,262$; $0,193 \text{ нм}$, соответствующие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ интенсивность которых увеличивается во времени, что свидетельствует об активной гидратации клинкера.

Также на рентгенограммах наблюдаются линии $d = 0,303$; $0,280$; $0,183 \text{ нм}$, соответствующие основному продукту гидратации силикатных составляющих клинкера тоберморитоподобному гидросиликату кальция типа $\text{CSH}(\text{B})$, которые прикрываются линиями негидратированной частью трехкальцее-

го и двухкальцевого силиката. Линии соответствующие $\text{Ca}(\text{OH})_2$, незначительные в начальные сроки твердения возрастают с увеличением времени твердения, что свидетельствует о том, что процесс гидратации интенсивно продолжается весь период твердения образцов.

Основываясь, на полученные результаты и используя, метод математического моделирования проведена попытка моделирования процесса гидратации и твердения испытываемого цементного камня в течение одного года (Рис. 5.).

Рисунок 5. График моделирования прогноза процесса гидратации цементного камня в зависимости от Δm в течение одного года

Результаты расчетов дали возможность показать (рис.5) модель корреляционной зависимости изменения (m) твердеющего цементного камня в течение одного года. Полученные результаты расчетов полностью согласуются с литературными данными процесса гидратации и твердения обычного портландцемента в нормальных условиях.

Выводы.

Таким образом, изучением физико-химических свойств опытных составов клинкеров на основе Деванасайских глинистых сланцев с использованием Джизакского известняка и шлаковых отходов АО «Узметкомбинат» показано, что по содержанию основных компонентов полученные опытные портландцементы с различным коэффициентом насыще-

ния и силикатного модуля удовлетворяют требованиям, предъявляемые к производственным портландцементам.

Изучением процессов гидратации и твердения цементного камня из оптимальных составов показано, что гидратация происходит бурным взаимодействием клинкерных минералов с водой, сопровождающийся выделением Ca(OH)_2 незначительное количество в ранние сроки и возрастающее с увеличением времени твердения, который свидетельствует о том, что процесс гидратации продолжается весь период твердения образцов с образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция.

Список литературы:

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. Москва, 1973, 498 с.
2. Пашенко А.А., Мясникова Е.А. и др. Теория цемента. Киев. Будівельник, 1991, 168 с. И.И
3. Ларионова З.М. Методы исследования цементного камня и бетона. Москва, Стройиздат, 1970. С.159.
4. Шпынова Л.Г. Формирование и генезис микроструктуры цементного камня. Львов. Вища школа. 1975 г. 157с.
5. Торопов Н.А., Химия цемента. Москва. 1956. 271 с.
6. Курбатова. Химия и гидратация портландцемента. М., Стройиздат, 1977, 158 с.
7. Тимашев В.В. Синтез и гидратация вяжущих материалов. М. Наука, 1986, 424с.
8. Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Эркабаев Ф.И., Умаров Ф.Ш., Ходжаев Н.Т. Возможности использования глинистых сланцев Деванасайского месторождения в качестве сырьевого компонента цементного клинкера. Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, журнал Технологии бетонов, 2010, № 5-6, С. 38-42.
9. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969.-208 с.
10. Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. М.: Недра, 1964.-214 с.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Муталов Шухрат Ахмаджанович

*д-р хим. наук, профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент*

Ниязова Мавлюда Мухитдиновна

*канд. хим. наук, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент*

Ниязов Данияр Бахтиярович

*ассистент, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент*

E-mail: oilandgasdepartment@yandex.ru

WASTE WATER PURIFICATION OF LEATHER INDUSTRY

Shuhrat Mutalov

*Doctor of Chemical Sciences, Professor, Tashkent Chemical-Technology Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Mavlyuda Niyazova

*Candidate of Chemical Sciences, Tashkent Chemical-Technology Institute
Uzbekistan, Tashkent*

Daniyar Niyazov

*Assistant, Tashkent Chemical-Technology Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Изучен процесс очистки сточных вод кожевенных заводов от ионов трехвалентного хрома реагентным методом путем применения порошкообразного флокулянта «Унифлок». Определено, что pH сточной воды является одним из определяющих факторов, влияющих на скорость образования и осаждения хлопьев. Применение флокулянта «Унифлок» позволяет очистку сточных вод от ионов трехвалентного хрома до предельно допустимых норм.

ABSTRACT

This paper shows the reagent method of wastewater treatment of tanneries from trivalent chromium ions. The possibility of using powdered flocculant "Uniflock" has been investigated. It was determined that the pH of wastewater is one of the determining factors affecting the rate of formation and deposition of flakes. The use of the "Uniflock" flocculant allows wastewater treatment from trivalent chromium ions to the maximum permissible norms.

Ключевые слова: сточная вода, коагулянт, флокулянт, ионы трехвалентного хрома.

Keywords: wastewater, coagulant, flocculant, trivalent chromium ions.

В настоящее время важной задачей в направлении охраны поверхностных и подземных вод от загрязнения сточными водами является эффективная очистка промышленных сточных вод от содержащихся в них токсичных примесей.

Из всех отраслей легкой промышленности кожевенное производство относится к самым крупным потребителям воды. Общий сброс сточных вод кожевенных заводов достигает 50-60 млн.м³ в год, что составляет 2% от общего количества промышленных стоков. По степени загрязненности сточные

воды кожевенных заводов прочно занимают второе место.

В Республике Узбекистан только 30% заводов имеют очистные сооружения, остальные предприятия сбрасывают неочищенные стоки. Наличие хрома в воде препятствует жизнедеятельности микроорганизмов и затрудняет процесс биохимической очистки сточных вод. В силу этих причин исследования, направленные на интенсификацию процессов изъятия хрома из сточных вод являются на сегодняшний день актуальными.

По степени загрязненности сточные воды от дубильных процессов являются высококонцентрированными и токсичными. Их состав зависит от вида дубления, типа применяемых дубителей. Основным реагентом процесса хромового дубления являются соли хрома(III). В ходе процесса дубления невозможно достичь полного извлечения Cr^{3+} . Практически извлекается около 70-80% хрома. Остальное количество неиспользованного хрома остается в отработанных растворах.

Сточные воды от хромового дубления содержат большое количество соединений хрома (III) - до 4,5 г/л Cr_2O_3 , что составляет 95-99% его общего содержания в сточных водах.

Соли хрома (III) являются токсичными веществами и поэтому присутствие их в сточных водах нежелательно.

В связи с этим, актуальной проблемой кожевенного производства является очистка сточных вод от ионов трехвалентного хрома. Целью данной работы было исследование процесса очистки сточных вод кожевенного производства от ионов трехвалентного хрома. Опыты по очистке сточных вод от ионов хрома проводились на модельных растворах. Процесс очистки сточных вод от ионов хрома включает в себя стадию реагентной очистки где рекомендуется применение в качестве флокулянта водорастворимый полиэлектролит флокулянт “Унифлок”. При этом сточную воду содержащую хром (III) обраба-

тывают известковым молоком, коагулянтом и флокулянтом. В сточную воду содержащую в растворенном виде хрома (III) в количестве 800 мг/л добавляют 15 мл насыщенного раствора известкового молока, при этом pH среды становится равным 10, 10 мл коагулянта – 0,5% ного раствора FeCl_3 затем 30мл флокулянта – 2% ного раствора “Унифлок”. После добавления известкового молока происходит образование гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и ионы трехвалентного хрома переходят ионно-диспергированное состояние в виде взвешенных частиц.

Проведенные исследования показали, что pH сточной воды является одним из определяющих факторов, влияющих на скорость образования и осаждения хлопьев. Установлено, что при добавлении к сточной воде известкового молока происходит изменение значений pH во времени, т.е. процесс нейтрализации происходит не мгновенно, а требует определенного времени. Равновесное значение pH в объеме 100 мл было достигнуто за 7-10 мин, при этом наблюдалось снижение значений pH после добавления отдельных порций известкового молока.

Для достижения оптимального значения pH в системе, равное 9,5, при котором выпадают ионы трехвалентного хрома, необходимо добавить известковое молоко в таком количестве, чтобы первоначальное значение pH было равно 10.

Рисунок 1. Изменение pH сточной воды во времени в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Из рис.1. видно, что обработка раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ должна производиться в определенном интервале времени для достижения постоянных значений pH.

Для интенсификации процесса осаждения гидроксида хрома нами были использованы флокулян-

ты полиакриламид (ПАА) и “Унифлок”, способствующие укрупнению частиц и образованию быстро оседающих хлопьев.

До настоящего времени во многих предприятиях в качестве флокулянта широко применяется привозимый из-за границы ПАА.

Нами было предложено применение порошкообразного флокулянта «Унифлок» выпускаемый у нас в республике, что является наиболее эффективным при очистке сточных вод кожевенного производства [1].

Исследование флокулирующей способности полиэлектролитов проводили путем определения кинетики осаждения взвеси в градуированных цилиндрах объёмом 100 мл. Предварительно замеряли мутность сточной воды на приборе Снеллена.

Для определения оптимальной области pH процесса флокуляции в цилиндры вводили различные количества 0,1н H_2SO_4 и NaOH. В каждый цилиндр вводили определенную дозу 2%-ного раствора флокулянта, тщательно перемешивали и оставляли на 20-25 минут. После отстаивания определяли относительный объем образовавшегося осадка и мутность воды. Установлено, что pH раствора влияет на конформационное состояние макромолекулы в растворе. Макромолекулу полимера можно представить в виде огромного полииона, окруженного множе-

ством противоположно заряженных противоионов. В разбавленных растворах в процессе диссоциации за счет взаимного отталкивания одноименно заряженных ионогенных функциональных групп вдоль полимерной цепи макромолекула может принимать развернутую конформацию, что подтверждается также резким увеличением вязкости растворов. При этом происходит наиболее эффективное электростатическое взаимодействие дисперсных частиц с заряженными группами полимера, что способствует быстрому образованию хлопьев и их эффективному осаждению. Отклонение от оптимальной области pH приводит к разрушению образующихся хлопьев.

Таким образом, определены оптимальные условия осаждения ионов трехвалентного хрома и состав фильтрата после удаления осадка следующее, мг/л: хрома (III) 0,4-0,6; взвешенные вещества 25, что указывает на эффективность очистки сточных вод кожевенного производства флокулянт «Унифлок».

Список литературы:

1. Патент №1825750 М.К. Налибаев, Т. Ержанов. Способ очистки сточных вод от хрома (III).

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ АММОФОСФАТНЫХ ПУЛЬП
НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕЙ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ МАССЫ
ЦЕНТРАЛЬНО-КЫЗЫЛКУМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Ортикова Сафие Саидмамбиевна

*доктор философии (PhD), старший преподаватель кафедры «Химическая технология»,
Ферганский политехнический институт,
100170, Узбекистан, г. Фергана, Ферганская, 86«а»
E-mail: ortikova.sofiya@mail.ru*

Ибрагимов Акмал Акрамович

*ассистент кафедры «Химическая технология», Ферганский политехнический институт,
100170, Узбекистан, г. Фергана, Ферганская, 86«а»
E-mail: samo2089@mail.ru*

Мирсалимова Саодат Рахматжановна

*канд. хим. наук., доцент кафедры «Химическая технология», Ферганский политехнический институт,
100170, Узбекистан, г. Фергана, Ферганская, 86«а»
E-mail: ortikova.sofiya@mail.ru*

**RHEOLOGICAL INDICATORS OF AMMOPHOSPHATE PULPS BASED
ON THE PHOSPHORAL-CONTAINING MINERALIZED MASS
OF THE CENTRAL-KYZYLKUM DEPOSIT**

Safiye Ortikova

*Doctor of Philosophy, PhD, Senior Lecturer of «Chemical Technology» Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana*

Akmal Ibragimov

*Assistant of «Chemical Technology» Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana*

Saodat Mirsalimova

*Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of «Chemical Technology» Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana*

АННОТАЦИЯ

В настоящем исследовании приводятся результаты исследований по изучению реологических характеристик (плотность и вязкость) как не упаренной, так и упаренной аммофосфатных пульп, полученных разложением фосфорсодержащей минерализованной массы Центрально- Кызылкумского месторождения фосфорной кислотой с последующим разделением кальцийфосфатной пульпы на твердую и жидкую фазы и нейтрализацией последней до pH 4,0-4,5. Установлено влияние нормы экстракционной фосфорной кислоты, pH среды и температуры на плотность и вязкость упаренной и не упаренной аммофосфатных пульп. Реологические характеристики аммофосфатных пульп обуславливают их подвижность, что позволяет проводить их перекачку без особых затруднений на технологическом оборудовании.

ABSTRACT

In research results of studies on the rheological characteristics (density and viscosity) of both unevaporated and evaporated ammophosphate pulps obtained by decomposing the phosphorus-containing mineralized mass of the Central- Kyzylkum deposit with phosphoric acid, followed by separation of the calcium phosphate pulp into solid and liquid phases and before ammonizing the latter to pH 4,0-4,5 are presented. The influence of the norm of extraction phosphoric acid, pH of the medium, and temperature on the density and viscosity of evaporated and unevaporated ammophosphate pulps has been established. Obtained values of the rheological characteristics justify the mobility of ammophosphate pulps, which will ensure their pumping without special difficulties on technological equipment.

Ключевые слова: фосфорсодержащая минерализованная масса, фосфорная кислота, аммофосфатная пульпа, процесс аммонизации, плотность, вязкость.

Keywords: phosphorus-containing mineralized mass; phosphoric acid; ammophosphate pulp; ammonation process; density; viscosity.

Прослеживаемая мировая тенденция естественного снижения среднего содержания P_2O_5 в фосфатном сырье приводит к необходимости все большего обращения к бедной фосфатно-сырьевой базе. Проблема эффективной переработки низкосортного фосфатного сырья на концентрированные фосфорсодержащие удобрения остается актуальной и усложняется с ростом производства фосфорсодержащих минеральных удобрений. В настоящее время основным промышленно значимым источником фосфатного сырья в Узбекистане остается фосфоритовая руда Джерой-Сардаринского месторождения, получаемый из нее концентрат содержит около 26% P_2O_5 [3,4]. По своему составу это бедное сырьё, а его переработка представляет серьезные трудности. Это сопряжено низким содержанием целевого компонента в сырье, высоким количеством разнообразных примесных пород: карбонатов, глинистых минералов, нерастворимого остатка, зачастую тесно спрощенными с фосфатным минералом. Такое сырье трудно или вовсе необогатимо существующими методами, а эффективных способов его прямой переработки нет. В связи с этим изыскания нетрадиционных методов технологической переработки низкосортного фосфатного сырья является задачей, требующей особого внимания.

С целью улучшения качества и ассортимента фосфорсодержащих минеральных удобрений на базе низкосортных фосфоритов и установлению реологических свойств пульп, нами было исследовано получение аммофосфата с высоким содержанием питательных компонентов. Исходным сырьём являлась фосфорсодержащая минерализованная масса, являющаяся отходом, образующимся при переработке фосфоритовых руд Центрально-Кызылкумского месторождения и экстракционная фосфорная кислота производства АО «Аммофос-Максам» [5,6]. На последующем этапе исследований предприняли технологический подход, обусловленный тем, что в одном технологическом цикле можно получить сразу два вида продуктов, как одинарные фосфорные, так и комплексные минеральные удобрения. Процесс их получения состоит из следующих основных технологических стадий: 1) Разложение фосфатного сырья экстракционной фосфорной кислотой; 2) Разделение кислой фосфатной пульпы на жидкую и твердую фазы; 3) Грануляция и сушка твердой фазы методом интенсивного окатывания с получением одинарного фосфорного удобрения; 4) Аммонизация жидкой фазы аммиаком до pH = 4.0-4.5 с последующей грануляцией и сушкой продукта с получением NPCa-удобрения [7].

Целью настоящего исследования явилось определение реологических свойств (плотности и вязкости) неупаренных и упаренных аммофосфатных

пульп при температурах 30-80°C, полученных из жидкой фазы кальцийфосфатной пульпы.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования явились фосфорсодержащая минерализованная масса Центрально-Кызылкумского месторождения (вес. %): 14,33% P_2O_5 ; 43,66 CaO; 1,19 MgO; 1,38 Fe_2O_3 ; 1,18 Al_2O_3 ; 1,75 F; 2,22 SO_3 ; 14,70 CO_2 и ЭФК АО «Аммофос-Максам» состава, (вес. %): 14,32 P_2O_5 ; 0,86 CaO; 0,29 MgO; 1,32 Fe_2O_3 ; 0,32 Al_2O_3 ; 1,31 F; 0,38 SO_3 .

Активация фосфорсодержащей минерализованной массы экстракционной фосфорной кислотой проведена в диапазоне весовых соотношений P_2O_5 в кислоте к P_2O_5 в сырье от 1: 0,38 до 1 : 0,165, т.е. в пределе норм фосфорной кислоты от 35 до 78% от стехиометрической нормы на образование монокальцийфосфата.

Методика проведения лабораторных экспериментов была следующей: в стеклянный термостатированный стакан, в котором находилась навеска ЭФК, медленно дозировалось расчетное количество фосфорсодержащего сырья в течение 10-15 мин. при интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки 250-300 об/мин) и температуре кислоты 60°C. Продолжительность контактирования компонентов составляла 30 мин. После истечения заданного времени реактор удалялся из термостата, а содержимое реактора отфильтровывалось под вакуумом 650-700 мм рт. ст. на воронке Бюхнера, применяя один слой фильтровальной бумаги. Жидкая фаза, состоящая из монокальцийфосфата и фосфорной кислоты, нейтрализовалась газообразным аммиаком до значений pH 4,0 и 4,5. Общее содержание питательных компонентов в аммофосфатных пульпах до и после упарки определялось по [1]. Усвояемая форма P_2O_5 определялась, как в растворе 2-х %-ной лимонной кислоты, так и в 0,2 М растворе трилона Б. Усвояемая форма CaO определялась только по 2-х %-ной лимонной кислоте. Азот по методу Кьельдаля. Измерение величины pH аммонизированных пульп проводилось при помощи лабораторного иономера И-130 М с электродной системой из электродов ЭСЛ 63-07, ЭВЛ -1М3.1 и ТКА с точностью до 0,05 единиц pH. Плотность пульп определялась пикнометрическим методом с точностью измерений 0,05 отн. %, а кинематическая вязкость – с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 с погрешностью 0,2 отн. % в интервале температур 30-80°C.

Результаты и их обсуждение. Результаты проведенных научно-исследовательских работ показали, что значения плотности и вязкости неупаренных аммофосфатных пульп в зависимости от нормы ЭФК и pH при одинаковой температуре возрастают (таблица 1).

Таблица 1.

Показатели реологических характеристик неупаренных аммофосфатных пульп, полученных на основе аммонизации жидкой фазы продуктов активации минерализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов

Норма ЭФК, %	рН	Плотность, г/см ³						Динамическая вязкость, сПз.					
		30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С	80 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С	80 °С
35	3,99	1,1007	1,0917	1,0825	1,0749	1,0685	1,0629	1,61	1,3	1,14	1,02	0,91	0,81
	4,53	1,0946	1,0856	1,0771	1,0699	1,064	1,0582	1,48	1,19	1,03	0,92	0,82	0,74
44	4,00	1,1061	1,0967	1,0882	1,0802	1,0731	1,0681	1,78	1,47	1,29	1,15	1,03	0,95
	4,48	1,1112	1,1021	1,0931	1,0851	1,0784	1,0724	1,69	1,38	1,21	1,07	0,98	0,87
48	4,18	1,1154	1,1069	1,0984	1,0902	1,0829	1,0771	1,92	1,6	1,35	1,21	1,09	1,02
	4,52	1,1194	1,1112	1,1026	1,0948	1,0878	1,0811	2,32	1,96	1,71	1,49	1,36	1,31
52	4,02	1,1267	1,1192	1,1111	1,1043	1,0969	1,0907	2,05	1,71	1,45	1,32	1,19	1,14
	4,54	1,1231	1,1152	1,1072	1,0999	1,0921	1,0856	2,19	1,81	1,57	1,43	1,28	1,19
57	4,02	1,1342	1,1267	1,1197	1,1129	1,1059	1,0989	2,92	2,43	2,12	1,79	1,56	1,47
	4,55	1,1302	1,1226	1,1156	1,1088	1,1017	1,0948	3,07	2,54	2,23	1,91	1,71	1,56
61	4,01	1,1406	1,1339	1,1268	1,1198	1,1126	1,1049	3,47	2,95	2,56	2,28	2,09	1,92
	4,50	1,1371	1,1301	1,1231	1,1165	1,1094	1,1019	3,34	2,86	2,42	2,13	1,92	1,75
65	4,01	1,1476	1,1402	1,1332	1,1268	1,1196	1,1121	3,98	3,29	2,88	2,54	2,32	2,15
	4,51	1,1443	1,1374	1,1302	1,1234	1,1163	1,1084	3,19	2,71	2,29	2,03	1,81	1,65
70	3,99	1,1508	1,1431	1,1362	1,1305	1,1235	1,1157	3,83	3,15	2,71	2,38	2,18	1,97
	4,50	1,1543	1,1462	1,1401	1,1337	1,1273	1,1208	4,15	3,51	3,06	2,79	2,54	2,43
75	4,00	1,1579	1,1506	1,1437	1,1378	1,1318	1,1252	4,59	3,89	3,46	3,13	2,91	2,82
	4,51	1,1619	1,1541	1,1471	1,1419	1,1361	1,1302	4,36	3,68	3,24	2,94	2,73	2,57
78	4,00	1,1693	1,1612	1,1552	1,1497	1,1442	1,1391	5,85	4,88	4,29	3,86	3,54	3,51
	4,51	1,1654	1,1576	1,1511	1,1461	1,1407	1,1351	4,84	4,16	3,64	3,28	3,11	3,05

Как видно из таблицы 1 при температуре 30 °С плотность пульпы колеблется от 1,0946 до 1,1693 кг/см³ и вязкость от 1,48 до 5,85 сПз. Однако, с увеличением температуры от 30 до 80 °С эти значения снижаются от 1,1693 до 1,0582 кг/см³ и от 5,85 до 0,74 сПз соответственно.

В случае использования упаренной аммофосфатной пульпы с влажностью 45 и 50% при температурах 30 и 40 °С наблюдается загустевание пульп, полученных при нормах ЭФК 35, 75 и 78% (таблица 2).

Таблица 2.

Показатели реологических характеристик упаренных аммофосфатных пульп, полученных на основе аммонизации жидкой фазы продуктов активации минерализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов

Норма ЭФК, %	рН	Плотность, г/см ³						Динамическая вязкость, сПз.					
		30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С	80 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С	80 °С
35	3,9	**	1,387	1,381	1,372	1,365	1,360	**	22,6	18,85	15,24	12,47	9,71
	4,5	**	1,369	1,359	1,350	1,341	1,338	**	19,0	16,35	12,98	10,35	7,94
44	4,0	1,405	1,396	1,391	1,384	1,375	1,368	42,3	35,8	30,13	25,23	21,42	18,58
	4,49	1,449	1,440	1,435	1,426	1,418	1,410	37,7	31,6	25,27	21,92	18,39	16,21
48	4,0	1,347	1,340	1,330	1,324	1,317	1,312	18,1	14,7	11,43	9,28	6,2	4,43
	4,5	1,417	1,408	1,401	1,395	1,386	1,377	33,9	26,9	22,17	18,38	15,51	13,24
52	4,0	1,526	1,515	1,503	1,495	1,480	1,472	45,6	38,5	33,69	28,43	25,39	21,67
	4,5	1,502	1,492	1,481	1,471	1,461	1,450	48,8	42,4	36,63	30,67	27,88	23,71
57	4,0	1,542	1,535	1,524	1,514	1,503	1,493	87,0	49,4	40,86	35,92	32,65	28,37
	4,5	1,432	1,422	1,417	1,407	1,397	1,392	92,8	52,9	43,78	38,25	34,67	30,92
61	4,0	1,559	1,552	1,543	1,530	1,523	1,516	43,9	34,5	28,38	24,19	19,84	17,39
	4,5	1,475	1,460	1,454	1,443	1,436	1,428	40,5	29,9	26,57	20,41	18,62	15,98
65	3,9	1,326	1,320	1,313	1,306	1,300	1,293	38,7	30,0	25,22	20,95	18,32	16,46
	4,5	1,317	1,308	1,299	1,295	1,288	1,283	35,2	27,5	23,31	18,26	16,43	14,57
70	3,9	1,3652	1,357	1,346	1,340	1,333	1,327	53,1	45,1	37,82	31,56	29,05	25,46
	4,5	1,3874	1,379	1,371	1,363	1,355	1,347	67,2	47,7	38,71	33,61	30,68	27,32

75	4,0	**	**	1,253	1,247	1,240	1,235	**	**	286.63	234.57	199.04	173.1
	4,5	**	**	1,240	1,236	1,228	1,220	**	**	279.24	229.83	188.36	162.43
78	4,00	**	**	1,270	1,263	1,255	1,249	**	**	363.74	295.69	241.48	198.79
	4,53	**	**	1,291	1,284	1,278	1,272	**	**	302.25	244.7	207.67	185.05

Несмотря на это, тенденция снижения плотности и вязкости с увеличением температуры резко приводит к снижению значений данных показателей от 1,5591 до 1,2203 кг/см³ и от 92,89 до 4,43 сПз, соответственно. Тогда как с увеличением нормы ЭФК от 35 до 78% от стехиометрии и значения pH, плотность и вязкость имеет колебательный характер. Например, при температуре 40 °С плотность возрастает от 1,3599 до 1,5438 кг/см³ и от 18,85 до 28,38 сПз, соответственно при стехиометрии от 35 до 61%, а при стехиометрии от 65 до 78% понижается от 1,3134 до 1,2916 кг/см³, вязкость возрастает от 25,22 до 363,64 сПз.

Это может быть объяснено поведением компонентных составляющих в пульпе. Так как до аммонизации жидкая фаза состояла из H₃PO₄, Ca(H₂PO₄)₂, (Fe, Al)PO₄ и др. Однако до аммонизации pH 4,0 и 4,5 согласно [7] при pH от 1 до 1,6 образуется соль (Fe,Al)₃NH₄H₈(PO₄)₆•6H₂O, которая хорошо кристаллизуется, легко фильтруется и отделяется. В процессе нейтрализации при повышении pH примерно до 2,5 образуется воднорастворимый NH₄H₂PO₄, а также аморфно-коллоидные не отстаивающиеся и плохо фильтрующиеся осадки - (Fe,Al)NH₄HPO₄F₂. При нейтрализации магнийсодержащей кислоты образуется также Соль Mg(Fe,Al)NH₄(HPO₄)₂F₂.

(Fe,Al)₃NH₄H₈(PO₄)₆•6H₂O хорошо кристаллизуется, легко фильтруется и отделяется [8].

При повышении pH до 5,5 продолжается образование NH₄H₂PO₄, комплексные фосфаты железа и алюминия преобразуются в Mg(Fe,Al)(NH₄)₂(HPO₄)₂F₃, (Fe,Al)NH₄(PO₄)₂•0,5H₂O, (Fe,Al)NH₄HPO₄F₂, выпадают двузамещенные фосфаты кальция и магния, фторид-фосфат магния, осажденный гидроксилпатит, образуется неустойчивый в водном растворе промежуточный фосфат магния Mg₃(NH₄)₂(HPO₄)₄•8H₂O, который разлагается с образованием MgNH₄PO₄•H₂O. Все фосфаты, кроме гидроксилпатита, цитратнорастворимы. Все эти соединения с изменением pH и температуры, в той или иной степени, неизбежно сказываются на реологических характеристиках аммонизированных пульп.

Закключение. Проведенные исследования показывают принципиальную возможность получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений на базе техногенных отходов, а найденные значения реологических характеристик неупаренных и упаренных аммофосфатных пульп, обуславливают их подвижность, позволяющую проводить их перекачку без особых затруднений на технологическом оборудовании.

Список литературы:

1. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. - М.: Химия, 1975.
2. Кононов А.В., Трутнева Н.В., Ленёва З.Л., Евдокимова Л.М. Количество и состав твердой фазы, образующейся при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты из рядовых руд бассейна Каратау в интервале изменения pH 1,3-2,5 // Химическая промышленность. -1983. - №7. - с. 417-419.
3. Назирова Н.Р., Таджиев С.М., Закиров Б.С., Тухтаев С. Получение НРК-удобрения из мытого сушенного-фосфоритового концентрата// Universum: Технические науки: электронный научный журнал.-2016. №10(31). Режим доступа: URL:<http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3774>.
4. Назирова Н.Р., Таджиев С.М., Мирсалимова С.Р., Худоярова Д. Интенсивная технология НРК-удобрений на основе мытого сушенного фосфоритового концентрата Центральных Кызылкумов // Проблемы современной науки и образования: научный журнал.-2019. №2(135). Режим доступа: URL:<http://ipi1.ru/homepage/arkhiv-zhurnal.html>.
5. Ортикова С.С., Алимов У.К., Намазов Ш.С., Каймакова Д.А. Исследование водонерастворимой части кислот кальций фосфатной и аммофосфатной пульп, полученных на основе разложения минерализованной массы Кызылкумских фосфоритов экстракционной фосфорной кислотой. Химическая промышленность.- Санкт-Петербург, 2015.- т.92, №6.- С. 289-296.
6. Ортикова С.С., Алимов У.К. Намазов Ш.С., Реймов А.М., Каймакова Д.А. Рациональный способ решения проблемы переработки забалансовой руды фосфоритов Центральных Кызылкумов на аммофосфатное удобрение. Узбекский химический журнал. -Ташкент, 2015. - № 5. -С.56-60.
7. Ортикова С.С., Алимов У.К., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. Фосфорные и азотнофосфорно-кальциевые удобрения, получаемые путем фосфорнокислотной переработки забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность сегодня. - Москва, 2016.- №11.- С.13-21.
8. Портнова Н.Л., Кленцкий А.И., Кононов А.В. Реакции, протекающие при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты // Деп. в Отделении НИИТЭХима (г. Черкассы) № 3275/79 деп.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АРОИЛГИДРАЗОНАМИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 5,5-ДИМЕТИЛ-2,4-ДИОКСОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Турсунов Мурод Амонович

доктор философии (PhD) по химическим наукам, доцент, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: tursunovma@mail.ru

Кодирова Зулфия Кобировна

старший преподаватель, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: godirovazulfiya@mail.ru

Эргашов Мансур Ярашович

канд. хим. наук, профессор, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара,
E-mail: ergashevmya@mail.ru

COMPLEXES OF COPPER(II) WITH AROYLHYDRAZONES OF METHYL ESTER OF 5,5-DIMETHYL-2,4-DIOXOHEXANOIC ACID

Murod Tursunov

Doctor of philosophy (PhD) of chemical sciences, dosent
Uzbekistan, Bukhara

Zulfiya Kodirova

Senior teacher of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara

Mansur Ergashov

Candidate of chemical sciences, professor,
Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

Взаимодействием спиртовых растворов ароилгидразонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H_2L^4) и водно-аммиачного раствора ацетата меди(II) в соотношении 1:1 получены комплексы $CuL \cdot NH_3$ плоско-квадратного строения. Методами элементного анализа, ИК-, ЭПР спектроскопии установлены состав и строение полученных комплексов.

ABSTRACT

The complexes of $CuL \cdot NH_3$ have been synthesized by interaction of alcohol solutions of the aroylhydrazones of methyl ester of 5,5-dimethyl-2,4-dioxohecsane acid (H_2L^4) and a water-ammoniac solution of the acetate copper(II) in the ratio 1:1. The composition and structure of the obtained complexes were determined by the usage of such methods as elemental analysis, IR-and ESR spectroscopy.

Ключевые слова: моноядерный комплекс, спиртовой раствор, ароилгидразоны, антиферромагнетизм, плоско-квадратное строение, суперпозиция.

Keywords: Mononuclear complex, alcohol solution, aroylhidrazone, antiferromagnetism, square-planar structure, superposition.

Ранее подробно изучены состав и строение различных гидразоновβ-дикарбонильных соединений методами элементного анализа, ИК- и ЯМР- 1H спектроскопии. Установлено, что продукты конденсации в зависимости от вариации заместителей β-

дикетонного фрагмента и радикалов ацильной части могут существовать в различных таутомерных формах [1–3]. Координационные соединения таких лигандов изучены достаточно подробно [3–6]. Комплексы же металлов с производными ароилгид-

разонов метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксигексановой кислоты исследованы недостаточно.

Нами взаимодействием спиртовых растворов лигандов $H_2L^1-H_2L^6$ с водно-аммиачным раствором ацетата $Cu(II)$ синтезированы зеленые мелко-

кристаллические комплексы. Идентичность ИК спектров полученных комплексов в прессованных таблетках KBr (рис. 1) с никелевыми аналогами [1–3] и результаты элементного анализа позволяют комплексам $Cu(II)$ состава $CuL \cdot NH_3$ приписать следующее мооядерное строение:

$D=NH_3$; $R=C_6H_4X-4$: $X=N(CH_3)_2$ ($CuL^1 \cdot NH_3$), OCH_3 ($CuL^2 \cdot NH_3$), CH_3 ($CuL^3 \cdot NH_3$), H ($CuL^4 \cdot NH_3$), Br ($CuL^5 \cdot NH_3$), NO_2 ($CuL^6 \cdot NH_3$);
 $D=Pipe$ $X=Br$ ($CuL^5 \cdot Pipe$);
 $D=Py$ $X=NO_2$ ($CuL^6 \cdot Py$).

В ИК спектрах комплексов $CuL \cdot NH_3$ наблюдаются полосы поглощения при 3375, 3337, 3280 и 3170 cm^{-1} , которые следует отнести к симметричным

и антисимметричным валентным колебаниям координированной молекулы аммиака (рис. 1).

Рисунок 1. ИК спектр комплексного соединения $Cu(II)$ $CuL^3 \cdot NH_3$

Таблица 1.

Параметры ИК спектров комплексных соединений $CuL \cdot NH_3$

Бирикма	NH_3	$C-H$	$C=N$	$N=C-C=N$	$N=C-O^-$	$N-N$	$Cu-O$
$CuL^1 \cdot NH_3$	3354	2975	1600	1525	1494	1068	483
$CuL^2 \cdot NH_3$	3358	2976	1605	1531	1489	1075	487
$CuL^3 \cdot NH_3$	3357	2977	1599	1528	1484	1070	488
$CuL^4 \cdot NH_3$	3359	2976	1595	1530	1486	1070	485
$CuL^5 \cdot NH_3$	3353	2974	1597	1529	1489	1070	487
$CuL^6 \cdot NH_3$	3356	2975	1596	1526	1485	1070	486
$CuL^5 \cdot Pipe$	3353	2975	1597	1526	1485	1073	483
$CuL^6 \cdot Py$	3352	2975	1596	1527	1487	1072	482

Такое отнесение подтверждают ИК спектры комплексов с Руили $Pipe$, в которых отсутствует поглощение в этой области. Синглетная полоса при 3270 cm^{-1} в спектре комплекса с $Pipe$ соответствует валентным колебаниям связи $N-H$ координированного $Pipe$. Следует также отметить наличие в ИК

спектрах этих соединений интенсивной полосы в области 1725-1735 cm^{-1} , которая обусловлена валентными колебаниями связи $C=O$ сложнэфирного заместителя. Для свободного исходного лиганда, существующего в гидразонной форме, эта полоса проявляется при 1740-1750 cm^{-1} . Низкочастотное

смещение $\nu_{(C=O)}$ при переходе от лиганда к комплексам может быть обусловлено включением электроноакцепторной группы $COOCH_3$ в шестичленную систему сопряжения комплекса. В ИК спектрах всех комплексов ряд полос средней и сильной интенсивности в области $1400-1620\text{ см}^{-1}$ следует связать с преимущественно валентными и деформационными колебаниями системы сопряжения полторных связей в пяти- и шестичленных металлоциклах [1,3–5].

Полученные ВКС Cu(II) по данным ЭПР спектров в растворе хлороформа и толуола имеют плоско-квадратное строение. Спектры ЭПР аналогичны спектрам ранее изученных соединений представляют собой суперпозицию спектров от ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}}\ 3/2$) с четырьмя линиями СТС. С целью уменьшения ширины линий и улучшения разрешения спектров растворы комплексов дегазировали [1–3, 6].

Установлено, что величина эффективного магнитного момента полученных комплексов, рассчитанная по формуле $\mu_{\text{эфф.}} = \sqrt{8\chi' \cdot m^T}$, которые равны 1,73–1,74 М.Б., практически не зависит от температуры. В твердых поликристаллических образцах этих комплексов отсутствуют линии “запрещенных” переходов в низких полях при $H \approx 1700$ э (рис. 2). Эти показатели магнитных моментов свидетельствуют о том, что все молекулы комплексов являются мономерными и нет антиферромагнитного обменного взаимодействия между ними [4–6].

Исследованные комплексы в растворах имеют изотропные спектры ЭПР, аналогичные ранее изученным соединениям [2, 3, 5–7] и характерны для моноядерных комплексов Cu(II). Эти спектры имеют четыре линии СТС с различной шириной и интенсивностью (рис.2), представляют собой суперпозицию спектров от ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu (табл.2). Все это однозначно свидетельствует о плоско-квадратном строении координационного узла Cu(II) с *транс*-расположенными атомами $[N_2O_2]$. Различная ширина линий СТС для проекций ядерного спина объясняется механизмом релаксации Мак-Коннелла, параметры которых рассчитаны по (1):

$$\mathcal{H} = g \cdot \beta \cdot H \cdot S + \langle a_{\text{Cu}} \rangle I_{\text{Cu}} \cdot S + \sum_{i=1}^2 a_{\text{Ni}} I_{\text{Ni}} \cdot S \quad (1)$$

Спектры всех комплексных соединений Cu(II) описываются изотропным спин-гамильтонианом (СГ) вида (1), где g –мера эффективного магнитного момента электрона, безразмерный g –фактор, то есть отношение магнитного момента электрона к его полному угловому моменту, иначе называют его фактором Ланде (для свободного электрона $g=2,002322$), β – магнетон Бора, $S = 1/2$, $I = 3/2$ – спин ядра атома меди, I_N – спин ядра атома азота.

Ширина линий спектров ЭПР для комплексных соединений Cu(II) описывается уравнением (2)[5–7]:

$$\mathcal{H} = \alpha + \beta m_i + \gamma m_i^2 \quad (2)$$

где учтена, что m_i – проекция ядерного спина атома меди по направлению внешнего магнитного поля, α , β , γ – коэффициенты, обусловленные различными вкладами в релаксационные механизмы.

В изученных соединениях Cu(II) неспаренный электрон находится на молекулярной орбитали типа B_{1g} , согласно этого уравнения α^2 и $(\alpha')^2$ – коэффициенты при атомных орбиталях меди ($d_{x^2-y^2}$) и атомов лигандов (σ_i), соответственно. Семантическое значение коэффициента α в уравнении (3) можно выразить через его квадрат как плотность вероятности нахождения неспаренного электрона на орбитали $|d_{x^2-y^2}|^2 > (3)$:

$$\alpha^2 + (\alpha')^2 - 2 \alpha \cdot \alpha' \cdot S = 1 \quad (3)$$

Тогда величина $(\alpha')^2$, естественно, определяет степень делокализации неспаренного электрона на орбитали атомов лигандов. Если α^2 и $(\alpha')^2$ равны 0,5, то связь металл-лиганд в комплексах является ковалентной. В случае же, если $\alpha^2=1$ и $(\alpha')^2=0$, характер связи будет чисто ионной. Эти коэффициенты α и α' связаны друг с другом уравнением (4), где S – интеграл перекрывания. Энергия изотропного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами лиганда выражена уравнением (4) [1, 2, 5–7]:

$$\langle a_N \rangle = \frac{4}{9} \pi \cdot \gamma_N \cdot \beta_0 \cdot \beta_N (\alpha')^2 |\rho_N(0)|^2 S_Z \cdot I_Z \quad (4)$$

в этом уравнении γ_N – гиромангнитное отношение атома азота, β_0 – магнетон Бора, β_N – ядерный магнетон, $\rho_N(0)$ – плотность 2s-орбитали на ядре атома азота. Необходимо отметить, что при $(\alpha')^2=0$ неспаренный электрон не находится на атомах лигандов и ДСТС исчезает.

Если для комплексного соединения $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$, имеющего в качестве заместителя $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -фрагмента а *пара*-положением бензольного кольца N-ацильной части, параметры ЭПР имеет величину: $g=2,097$, $a_{\text{Cu}}=91,09$ э, $a_N=15,8$ э, $\alpha^2=0,82$; то для $\text{CuL}^6 \cdot \text{NH}_3$ с заместителем NO_2 – эти значения находятся в пределах: $g=2,096$, $a_{\text{Cu}}=89,32$ э, $a_N=15,7$ э, $\alpha^2=0,83$ (рис. 2, табл. 2). Такое незначительное изменение в параметрах спектров ЭПР свидетельствует о том, что изменение природы заместителей в ацильной части лиганда не имеет существенного влияния на параметры ЭПР спектров по сравнению с $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$ [1, 2, 7]. Подтверждением выводов о плоско-квадратном строении комплексов меди(II) в растворах хлороформа и толуола при комнатной температуре свидетельствует величина значений степени ковалентности связи медь-лиганд, рассчитанная из изотропных параметров ЭПР по формуле (5):

$$\alpha^2 = \frac{1}{0,43} \left(\frac{a_{\text{Cu}}}{0,036} + g - 2 \right) + 0,02 \quad (5)$$

В наиболее интенсивной четвертой компоненте СТС спектра ЭПР комплексов должна разрешаться ДСТС из девяти линий от ядер двух неэквивалент-

ных атомов азота хелатирующего лиганда и молекулы аммиака.

Таблица 2.

Параметры спектров ЭПР комплексов Cu(II) в растворе толуола при комнатной температуре

Соединение	$g, \pm 0,001$	$a_{Cu}, \pm 0,01 \text{ э}$	$a_{N1/N2}, \pm 0,01 \text{ э}$	α^2
$CuL^1 \cdot NH_3$	2,0961	91,09	15,8/7,9	0,82
$CuL^2 \cdot NH_3$	2,099	86,08	12,17	0,84
$CuL^3 \cdot NH_3$	2,095	89,84	12,8	0,82
$CuL^4 \cdot NH_3$	2,0961	93,19	13,5	0,82
$CuL^5 \cdot NH_3$	2,104	93	16,05/8,03	0,84
$CuL^6 \cdot NH_3$	2,0964	89,32	15,7/7,9	0,83
$CuL^5 \cdot Pipe$	2,095	92,35	15,9/7,8	0,88
$CuL^6 \cdot Py$	2,108	90,56	16,05/8,0	0,90

Согласно теории, константа расщепления от атома азота хелатирующего лиганда должно быть в два раза больше константы расщепления от атома азота аммиака. Плохое разрешение ДСТС от двух неэквивалентных атомов азота (рис. 2, табл. 2), по-

видимому, объясняется сильным уширением линий ДСТС под влиянием электроотрицательного сложнэфирного радикала, соседствующего с металлоциклом иона Cu(II) [1, 2, 5–7].

Рисунок 2. Спектр ЭПР комплексных соединений при комнатной температуре: $CuL^1 \cdot NH_3$ в растворе хлороформа

Таким образом, методами ИК- и ЭПР спектроскопии, изучением магнето-химических свойств комплексов Cu(II) установлено, что эти соединения

в твердом состоянии и в растворе неполярных растворителей имеют плоско-квадратное строение с *транс*- N_2O_2 координационной сферой.

Список литературы:

1. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров. - Ташкент.-Нишон-Ношир.- 2016.- 350 с.
2. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот. Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2018. №3 (45). С. 45-48.
3. Аvezов К.Г. Синтез, строение и свойства комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) на основе производных фторированных β -дикетонных. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. - Ташкент.- УзМУ.- 2018.- 120 с.
4. Tursunov M. A., Avezov K. G. and Umarov B. B. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetic Aldehyde Derivatives. Moscow University Chemistry Bulletin. 2019. V. 74. N. 3. P. 138-142.
5. Avezov K.G., Umarov B.B., Tursunov M.A., Minin V.V. Copper(II) Complexes Based on 2-Thenoyltrifluoroacetone Aroyl Hydrazones: Synthesis, Spectroscopy, and X-ray Diffraction Analysis // Russian J. of Coord. Chem.- 2016.- Vol. 42.- No 7.- P. 470-475.
6. Ларин Г.М. Изучение методом ЭПР строения комплексных соединений переходных металлов. Дис. ... докт. хим. наук.- М.: ИОНХ. РАН.- 1974.- 376 с.
7. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. – Бухара. – БухГУ. – 2019. – 120 с.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Муталов Шухрат Ахмаджанович

*д-р хим. наук, профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент*

Ниязова Мавлюда Мухитдиновна

*канд. хим. наук, Ташкентский химико-технологический институт
Узбекистан, г. Ташкент*

Ниязов Данияр Бахтиярович

*ассистент, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент*

E-mail: oilandgasdepartment@yandex.ru

REGENERATION OF WASTED ZEOLITES OF GAS-PROCESSING INDUSTRY

Shuhrat Mutalov

*Doctor of Chemical Sciences, Professor, Tashkent Chemical-Technology Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Mavlyuda Niyazova

*Candidate of Chemical Sciences, Tashkent Chemical-Technology Institute
Uzbekistan, Tashkent*

Daniyar Niyazov

*Assistant, Tashkent Chemical-Technology Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Изучен процесс регенерации отработанных цеолитов с целью нахождения областей их дальнейшего использования. Определены физико-химические характеристики цеолитов после регенерации. При повышении температуры регенерации от 2000С до 5000С наблюдается увеличение удельной поверхности. В этой температурной области происходит удаление кокса десорбция прочно адсорбированных продуктов в больших и малых полостях цеолита.

ABSTRACT

Studied the process of regeneration of spent zeolites in order to find the area of their further use. The physical and chemical characteristics of zeolites after regeneration have been determined. When the regeneration temperature rises from 2000C to 5000C, there is an increase in the specific surface. In this temperature area, the desorption of well-absorbed products in large and small areas of zeolite is removed.

Ключевые слова: природный газ, цеолит, регенерация, десорбция.

Keywords: natural gas, zeolite, regeneration, desorption.

Необходимость сохранения качества окружающей среды требует кардинального повышения экологической безопасности производства. Минимизировать негативное антропогенное воздействие на биосферу можно как в результате перехода к новым технологическим процессам, отличающимся пониженными расходными коэффициентами по сырьевым и энергетическим ресурсам (соответственно, низкими удельными показателями по отходам, сточным водам и газовым выбросам) так и за счет эффективности очистки стоков и газовых выбросов,

а также утилизации отходов хозяйственной деятельности.

Для очистки природного газа в газовой промышленности используются синтетические цеолиты CaX и NaX. Цеолит NaA рекомендуется для очистки природного газа от H₂S, а NaX - от меркаптанов. В Узбекистане синтетический цеолит NaX промышленностью не производится, но широко используется в процессе газоочистки. Крупнотоннажным потребителем цеолита в качестве адсорбента является ОАО «Шуртанский газохимический комплекс» (ШГХК). Годовая потребность ШГХК в указанном

адсорбенте составляет порядка 500 т. Его закупают за границей за валюту.

Из анализа литературы следует, что решение проблемы восстановления (регенерации) молекулярно-ситовых адсорбентов (цеолитов) при очистке природного газа от сернистых соединений и нахождение областей их применения является на сегодняшний день очень актуальным.

Для изучения из ОАО «Шуртанский газохимический комплекс» были взяты образцы отработанных цеолитов NaX с диаметром гранул 4,0 мм и 2,0 мм. Отобранные пробы просеивались через сита 1,5-5,5 мм. При этом цеолиты размерами 2,0-4,0 мм составляли 70-80%. Это дает основание на рассмотрение возможности их повторного использования. В этой связи изучены их структурные, физико-химические характеристики.

Регенерация отработанного цеолита NaX путем термообработки воздухом проводили в интервале температур 200–500°C.

Для определения степени регенерации проведения термоаналитические исследования образцов 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 5°C/мин. На одно измерение было взято в количестве 5-10 мг образца. Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO₃, In, Bi, Sn, Zn. На рис. 1 приведены термограммы отработанного цеолита NaX.

Рисунок 1. Термограммы отработанного цеолита NaX

----- термограмма
 ————— дифференциальная термограмма
 - · - · - · дифференциальная сканирующая термограмма

Как видно из рис.1 потеря массы образца начинается с 45-50°C. Общая потеря массы составляет 18,6%. Энергия активации (в данном случае высвобождение поглощенного вещества из цеолита) -

323,7 Ж/г. Скорость высвобождения 2%/мин. Установлено, что отобранные сорбенты сохранили свои достаточно высокие прочностные характеристики и малую и стираемость (таблица 1).

Таблица 1.

Физико-химические характеристики отобранных цеолитов

№	Показатели	NaX D = 4,0 мм	NaX D = 2,0 мм
1.	Содержание кокса, %	1,00	2,6
2.	Содержание адсорбированных органических соединений удаляемых до 500°C в инертной атмосфере, %вес	2,2	3,1
3.	Динамическая активность, мг/см ³ , H ₂ O	36,0	38,0
4.	Равновесная активность, мг/см ³ , H ₂ O	50	53
5.	Удельная поверхность, м ² /г	90,0	92,0
6.	Кристаллическая структура	сохранена	сохранена

Как видно из таблицы 1 содержание кокса составляет 1,0-2,6%, а содержание органических соединений от 2,2-3,1%. Удаление выше указанных веществ и восстановление первоначальных свойств цеолита может быть достигнуто термодесорбционно-окислительным методом. При этом выбор условий регенерации (температура, время, объем подаваемого воздуха) будет определяться конечными свойствами повторного использования.

Проведенные эксперименты показали, что использование атмосферного воздуха, повышение температуры приводит к росту скорости окисления и снижению остаточного кокса на цеолите. При этом около 50% углерода выгорает при 220-2300С, остальная часть требует нагрева цеолита до температуры не выше 5000С. В этих условиях оптимальное количество подаваемого воздуха составляет 0,75-0,25 м³/кг цеолита. При этом время выгорания составляет в пределах 90-120 минут.

Изучение влияния температуры термоокислительной реактивации и анализ продуктов термодесорбции показал, что удаление влаги на 95-98% происходит при температуре 2000С, а удаление прочно адсорбированной H₂S и углеводородных соединений в интервале температур 200-5000С.

Список литературы:

1. Воюцкий С.В. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976, -512с.
2. Сайпуллаев Ф.С., Хайитов Р.Р. Регенерация отработанного синтетического цеолита СаА и его характеристики // Молодой ученый.- 2015.№8.- С.298-301.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.:Химия, 1976, - 510с.

Следовательно, наблюдаемый эффект роста удельной поверхности связан в основном с удалением влаги адсорбированной после выгрузки цеолита.

При повышении температуры регенерации от 2000С до 5000С наблюдается увеличение удельной поверхности от 380 до 520 м²/г. В этой температурной области происходит удаление кокса десорбция прочно адсорбированных продуктов в больших и малых полостях цеолита.

Дальнейшее повышение температуры регенерации до 6000С в случае отработанного образца приводит к снижению удельной поверхности в то время как для свежего образца она остается постоянной.

Выводы:

1. Термическая регенерация отработанного цеолита NaX должна проводиться путем термообработки в атмосфере (в токе) воздуха в интервале температур 200–500°С.
2. Определены физико-химические характеристики регенерированных цеолитов и установлено, что наиболее резкое возрастание удельной поверхности восстановленных цеолитов наблюдается в интервале температур от 150°С до 300°С.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АМОРФНОГО ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Атоев Эхтиёр Худойёрович

*канд. хим. наук, доцент, Бухарский инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г.Бухара*

Рузиева Комила Эрнazarовна

*ст. преподаватель, Бухарский инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г.Бухара*

THERMOANALYTICAL INVESTIGATION OF THERMAL TRANSFORMATIONS OF AMORPHOUS IRON HYDROXIDE

Ekhtiyo Atoev

*Ph.D. docent, Bukhara Engineering and Technology Institute,
Bukhara, Uzbekistan*

Ruzieva Komila Ernazarovna

*Art. Teacher, Bukhara Engineering and Technology Institute,
Bukhara, Uzbekistan*

АННОТАЦИЯ

Изучено термическое превращение аморфного гидроксида железа, на основе данных дифференциального термического анализа при пониженных давлениях и ядерной гамма резонансной спектроскопии выявлено образование кристаллического моногидрата уже на ранних стадиях получения при комнатной температуре, даже сушке на воздухе, хотя и препарат остается рентгеноаморфным.

ABSTRACT

The thermal transformation of amorphous iron hydroxide has been studied; based on data of the differential thermal analysis at reduced pressures and nuclear gamma resonance spectroscopy, the formation of crystalline monohydrate is revealed at early stages of production at room temperature, even drying in air, although the compound remains X-ray amorphous.

Ключевые слова: Гидратация, дегидратация, дисперсность, рентгеноаморфный, рентгенография, твердофазовый, термоаналитический, дериватограф, термогазоволюмометрия, эндоэффект, экзоэффект, мелкокристаллический, аморфный, кристаллический, термический эффект,

Keywords: hydration; dehydration; dispersiveness; X-ray amorphous; X-ray diffraction; solid phase; thermoanalytical; derivatograph; thermos-gas volumetry; endoeffect; exo-effect; microcrystalline; amorphous; crystalline; thermal effect.

Исследование характера термических превращений аморфного гидроксида железа имеет важное значение для получения аморфного, а потому и активного оксида железа с развитой удельной поверхностью.

Приводимые в литературе сведения об аморфном гидроксида железа, зачастую являются окристаллизованными [1-7]. Скорость химического процесса дегидратации и образование желаемого конечного продукта, в ряде случаев являющегося аморфным или рентгеноаморфным оксидом и обладающим высокой дисперсностью и реакционной способностью, зависит от условий и состояния образовавшегося исходного гидроксида (чисто аморфный, рентгеноаморфный или кристаллический). Из

литературных источников [2-4] известно, что даже при температуре синтеза 343 К и сушке при 373 К получают рентгеноаморфный препарат – гидратированный гидроксид моногидрата (III). Считают, что даже 28 - ми месячное старение на воздухе сохраняют препарат рентгеноаморфным [6].

Резюмируя результаты довольно многочисленных работ, следует указать, что тщательный анализ нескольких термоаналитических кривых мог бы дать полную информацию о происходящих твердофазовых превращениях и исключить ошибки в интерпретации о фазовом составе и фазовых превращениях исследуемого гидроксида железа (III).

Сопоставление полученных нами данных с литературными, позволяют сделать вывод, что в вы-

шеупомянутых работах мелкокристаллические продукты обезвоживания, рентгенографически не идентифицируемые, принимаются за исходный рентгеноаморфный гидроксид.

Итак, из анализа литературных источников можно сделать вывод, что подавляющее большинство исследователей при синтеза гидроксида железа получали частично окристаллизованный гидроксид, который в силу высокой дисперсности находился в рентгеноаморфном состоянии или, в лучшем случае, в виде, соответствующем начальным стадиям кристаллизации, что послужило источником ошибочных заключений о фазовом составе исходного гидроксида и продуктов его термопревращений.

Многочисленные наблюдения показали, что повышенная температура, каковой является также и комнатная, при которой обычно проводят синтезы, уже способствует протеканию ряда превращений. В настоящей работе, при синтеза исходного гидроксида железа, максимально соблюдались условия его образования в аморфном состоянии. С целью исключения этого нежелательного явления было и предпринято синтезировать гидроксид при температуре близкой к 273 К. Для этого исходные растворы предварительно были охлаждены. Синтез был произведен из 1 н. растворов азотнокислых солей железа и гидроксида аммония при быстром сливании исходных растворов в слабо подщелоченных до $\text{pH}=10$ аммиаком охлажденной воде и интенсивном перемешивании.

Полученный темно-бурый осадок гидроксида железа промывали пятикратной декантацией охлажденной, подщелоченной водой, затем гидроксид перенесли в воронку бюхнера с отсосом промывных вод, продолжая доливать подщелоченную воду. Промывка продолжалась до исчезновения нитрат-ионов которая контролировалась действием на несколько капель промывных вод две капли раствора дифениламина в серной кислоте. Отсос продолжалось до прекращения выкапывания промывных вод из воронки. Затем осадок отжимали между фильтровальными бумагами и сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 .

Наиболее близким по составу и структуре к аморфному трехводному гидрату железа был образец, подвергнутый сушке при пониженных давлениях над пентаоксидом фосфора при комнатной температуре (содержание воды составляю 24,6%).

Высушенный гидроксид подвергали термоаналитическим исследованиям при атмосферном и пониженных давлениях на фоторегистрирующем устройстве (ФРУ), дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей на планшетном двухкоординатном самописце типа ЭПП [8-13].

Для точного решения вопроса о природе термических эффектов, использован ДТА в широком интервале пониженных давлений, термогазоволюмометрия [14], ядерная гамма резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия [15,16].

ЯГР спектры ^{57}Fe снимались при 80 и 295 К на спектрометре ЯГРС – 4М с источником ^{57}Co (в палладий) при 295 К. Калибровка шкалы осуществля-

лась по ЯГР спектрам $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с параметрами соответствующим в РНИИФТРИ.

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных при всех описанных выше способах сушки не дает сколько – нибудь достоверных указаний на структурные различия в образцах; все образцы в структурном отношении оставались рентгеноаморфными. Однако, термический анализ образцов показывают, что в вышеуказанных условиях сушки наблюдаются заметные изменения термоаналитических характеристик препаратов: эндоэффект потери воды для образцов, высушенных на воздухе и в сушильном шкафу, становится меньше и смещается в сторону более высоких температур, амплитуда экзотермического эффекта значительно снижается.

Термические кривые этого образца (рис.1, кривые 2) при атмосферном давлении характеризуются одним большим эндоэффектом дегидратации в температурном интервале 378-483 К и одним резко выраженным экзотермическим эффектом кристаллизации, начинающимся при 503-533 К.

Рисунок 1. Термоаналитические кривые аморфного гидроксида железа (III):
 1-температурная, 2-дифференциальная,
 3-волюмометрическая, 4-гравиметрическая

Вид термоаналитической кривой указывает на возможность частичного наложения эффектов дегидратации и кристаллизации. Количественную оценку состава исходного гидроксида даёт кривая АВГ (анализ выделяющихся газов)-3. Эта кривая указывает на то, что процесс термической дегидратации до начала экзотермического эффекта кристаллизации заканчивается почти полностью. ЯГР спектры аморфного гидроксида железа при 80 и 295 К квадрупольный дублет (рис. 2, кривые 1 и 2), отвечающий трехвалентному железу в окружении, симметрия которого ниже кубической.

Рисунок 2. Спектры ЯГР аморфного гидроксида железа при температурах: 1-80 К, 2-295 К

В опытах по изучению влияния условий дегидратации на фазовый состав и свойства полученного гидроксида, образец высушенный на воздухе при комнатной температуре, нагревали до температуры начала экзотермического эффекта (520 К) при атмосферном давлении в условиях одновременной записи ДТА, затем подвергали резкому охлаждению. Продукт согласно данным РФА находился в аморфном состоянии, однако на спектре ЯГР этого образца (рис. 3), снятом при 295 К, наблюдается четкий дублет, присущий аморфным фазам, на который накладывается слабо проявляющийся секстет, характерный для α - Fe_2O_3 . При 80 К на спектре ЯГР наблюдается наложение двух секстетов, характерных для продуктов дегидратации аморфного гидроксида, характеризующийся более широкими линиями, и линии α - Fe_2O_3 продукта дегидратации образовавшегося кристаллического моногидрата (рис.3. кривая 2). Эти спектры по виду близки к спектрам приводимым в работе [3]. Наблюдаемый эффект отражает процесс старения, в результате которого образуется мелкодисперсный кристаллический моногидрат.

Рисунок 3. Спектры ЯГР аморфного гидроксида железа, нагретого до температуры начала экзотермического эффекта измеренные при температурах: 1 - 295 К, 2 - 80 К.

Согласно данным РФА продукты остаются аморфными. Однако на кривых ДТА и особенно на кривых ДТА при пониженных давлениях появляется второй эндоэффект, характерный для дегидратации кристаллического моногидрата. Сочетание ДТА с газовольюметрией позволило обнаружить кристаллический продукт и вычислить его содержание в смеси.

На ранних стадиях, когда содержание образовавшегося кристаллического моногидрата еще мало, и соответствующий ему второй эндоэффект при температурах 523 К большей частью накладывается на большой экзотермический эффект кристаллизации аморфного оксида железа-продукта дегидратации аморфного гидроксида, эндоэффект дегидратации кристаллического продукта часто остается незамеченным вследствие маскирующего действия противоположного по знаку экзотермического эффекта кристаллизации. Порою, на кривых ТГ наблюдается небольшой излом, характерный для дегидратации этого продукта, но возможно из-за того, что он мал, многие исследователи не обращали на него внимания [2,4,9].

Таким образом, на ранних стадиях формирования мелкокристаллических фаз, когда обнаружение образовавшейся фазы находится за пределами разрешающей способности РФА, данные ДТА, особенно ДТА при пониженных давлениях и в сочетании с газовольюметрией, являются более надежными и точными не только для качественной, но и для количественной оценки фазового состава. Следует также подчеркнуть, что данные ДТА в ряде случаев являются более достоверными, чем ЯГР-спектроскопии. Для иллюстрации сказанного, на рис. 4. представлен заимствованный из работы [3] спектр ЯГР образца рентгеноаморфного гидроксида железа, прогретого при 773 К в течение 8 часов (количество образца не указывается). Авторы считают, что на спектре этого образца секстет от рентгеноаморфного гидроксида железа плохо различим на фоне более интенсивного секстета α - Fe_2O_3 наблюдающие две линии в середине секстета, между линиями 3-4, относят к еще сохранившейся линии "РАГЖ", вероятно здесь подразумевается рентгеноаморфный оксид железа, хотя называют рентгеноаморфный гидроксид железа. Согласно данным ДТА и РФА при 773 К не сохраняется ни аморфного оксида ни тем более гидроксида, особенно, если учесть, что при указанной температуре образец был выдержан 8 часов. Это в какой-то степени, хотя и косвенно, подтверждает данные по измерению величины удельной поверхности продуктов термообработки, согласно которым при температуре 670-770 К наблюдается резкое уменьшение величины удельной поверхности (почти в 4 раза).

Рисунок 4. Спектры ЯГР рентгеноаморфного гидроксида железа, прогретого при температуре 773 К 8 часов [3]

Вероятность присутствия аморфных фаз, появляющихся в указанном спектре, нельзя отнести также за счет наличия мелкодисперсных фаз, так как при столь продолжительной термообработке (8 часов) уже формируются достаточно укрупненные фазы, на что указывают также острые и узкие пики секстета в спектре ЯГР α -Fe₂O₃. Таким образом, данные ДТА следует принимать как характерные спектры данного вещества. При сочетании различных методов ДТА (как вышеперечисленных, так и других известных) они могут дать более достоверные данные, порой по точности не уступающие данным других весьма чувствительных методов.

Список литературы:

1. Мун А.И., Желудкова Г.В., Казанцева Н.М., Зульфугарлы Ж.И. Исследование старения совместно осажденных гидроксидов алюминия, хрома, железа // Азерб. хим. журн. - 1981. - № 3. - С. 81-85.
2. Ахметов К.М., Аргинбаев Д.К., Угорец М.З., Бейлина А.З. Исследование "старения" некоторых гидроокисей металлов I-го переходного периода. Гидроокиси скандия, хрома(III) и железа(III) // Химико-металлургич. ин-т. АН КазССР. - Караганда, 1974. - 38 с. - Деп. в ВИНТИ № 933-74.
3. Байков М.В. Исследование высокодисперсных систем, содержащие окись и гидроокись трехвалентного железа методом мессбауэровской спектроскопии // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Минск, 1978. - 17 с.
4. Цымбал Е.П. Физико-химическое исследование аморфных гидроокисей железа осажденной из водных и неводных растворов // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Краснодар, 1971. - 17 с.
5. Чертов В.М. Гидротермальное модифицирование неорганических адсорбентов // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. - Киев, 1974. - 45 с.
6. Смышляев С.И. Физико-химическое исследование гидроокисей металлов // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. - М., 1975. - 41 с.
7. Рубкси Х.П. Окислы и гидроокислы алюминия и железа // В кн. Рентгеновские методы изучения структуры глинистых минералов. /Ред. Г. Браун - М.: Мир, 1965. - С. 405-451.
8. Бурмистрова Н.П., Прибылов К.П., Савельев В.П. Комплексный термический анализ - Казань: Казан. ун-т, 1981. - 110 с.
9. Paylik J., Paylik F. Comprehensive analytical chemistry. V. 12. Thermal analysis. Part A. Simultaneous thermanalytical examinations by means of the derivatograph. (A.Subseries of Monographs on Thermal Analysis). - Amsterdam etc., 1981. - 277 p.
10. Практическое руководство по термографии /Л.Г. Берг, Н.П. Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г. Цуринов. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1976. - 222 с.
11. Пособие к практическим занятиям по физико-химическому анализу /В.Я. Аносов, Н.П. Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г. Цуринов - Казань. Изд-во Казан. ун-та, 1971. - 173 с.
12. Топор Н.Д., Огородова Л.Н., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений - М.: Изд-во МГУ, - 1987. - 190 с.
13. Азимов Г., Тожиев Ф.Х. Анаорганик моддаларнинг физика-химиявий анализи - Тошкент: Укитувчи, 1977. - 132 с.
14. Абдурахманов Р.А. Разработка теоретических основ и экспериментальных методов получения аморфных неорганических веществ (оксидов, солей, комплексных соединений) // Дис. ... д-ра хим. наук. - Бухара, 1993. - 340 с.
15. Белозерский Г.Н. Суперпарамагнетизм и изучение некоторых окислов железа методом ЯГР // Автореф. дис. ... д-ра физ. - мат. наук. - Л., 1978. - 41 с.
16. Химические применения мессбауэровской спектроскопии /Ред. В.И. Гольданского. - М.: Мир, - 970.-502 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АГЛОПОРИТА ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ УЗБЕКИСТАНА

Нимчик Алексей Григорьевич

канд. хим. наук, докторант, Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Nimchik64@mail.ru

Усманов Хикматулла Лутфулаевич

канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: xikmatulusmanov49@mail.ru

Кадирова Зулейха Раимовна

д-р. хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF AGLOPORITE FROM INDUSTRIAL WASTE IN UZBEKISTAN

Alexey Nimchik

Cand. Chem. sciences, doctoral candidate, Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent

Hikmatulla Usmanov

Cand. tech. sciences, p. n c, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent

Zuleikha Kadirova

dr. Chem. sciences, professor, Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Установлена возможность получения качественного пористого материала-аглопорита с высокими физико-механическими свойствами на основе местного глинистого сырья и техногенных отходов промышленности Ташкентского промышленного региона. Изучено влияние хлоридного обжига, компонентами которого являются отходы промышленности фосфогипс и щелочной отход содового производства на механизм и кинетику минералообразования при агломерации аглопоритового щебня. Установлено что используемые отходы - минерализаторы ускоряют процесс стеклообразования при хлоридном обжиге, снижая температуру агломерации и вспучивания на 50-80 °С, при получении прочного пористого материала. Выявлены закономерности влияния физико-химических особенностей, используемых глинистых материалов и отходов флотации Алмалыкского горно-металлургического комбината на механизм минерало и порообразования при агломерации аглопорита.

ABSTRACT

The possibility of obtaining high-quality porous aglopore material with high physical and mechanical properties based on local clay raw materials and industrial waste from the Tashkent industrial region has been established. The effect of chloride roasting, whose components are phosphogypsum industry waste and alkaline soda waste, on the mechanism and kinetics of mineral formation during agglomeration of aglopore gravel, is studied. It was established that the used waste - mineralizers accelerate the process of glass formation during chloride firing, reducing the temperature of agglomeration and pressing by 50-80 °C, while obtaining a durable porous material. The regularities of the in-

fluence of physicochemical features, used clay materials and flotation waste of the Almalyk mining and smelting complex on the mechanism of mineral and pore formation during agglomerate agglomeration are revealed.

Ключевые слова: аглопорит, физико-химические свойства, механизм, кинетика, вспучивание, хлоридный обжиг.

Keywords: agloporite, physicochemical properties, mechanism, kinetics, expansion, chloride firing.

Введение

Во время обогащения металлургических руд образуется огромное количество отходов. Ни один вид промышленной деятельности человека не влияет так широко и разрушительно на окружающую среду как горное производство. В сфере его непосредственного влияния находятся водный и воздушный бассейны, земная поверхность, недра, фауна и флора – все элементы окружающей природной среды. С другой стороны, в процессе добычи и переработки полезных ископаемых образуется значительное количество разных отходов непосредственного производства, которые часто значительно превышают массу товарной продукции. Поэтому их комплексное использование является не только основой безотходного производства, но служит радикальным средством снижения техногенной нагрузки на естественную среду и важным источником экономии труда и природных ресурсов.

Экономическое значение проблемы использования вторичных материальных ресурсов состоит в том, что правильное ее решение позволяет: увеличить виды сырья, уменьшить использование природных сырьевых материалов; предупредить потери большого количества земельных угодий, в том числе важных для сельскохозяйственного производства, которые заняты отвалами под отходы и попутные продукты; избежать больших затрат на создание складов, хранилищ, отвалов; повысить технико-экономические показатели отраслей промышленности.

Применение отходов и попутных продуктов в промышленности строительных материалов, дает большой экономический эффект благодаря снижению себестоимости продукции, затрат топлива, электроэнергии и капитальных затрат. Сырьевые материалы или компоненты, которые изготавливают из отходов, более дешевые относительно сырьевых материалов, которые изготавливаются специально из природных. Текущие капиталовложения при использовании некоторых видов отходов снижаются на (30–50 %). Кроме того, следует помнить, что известные запасы природных сырьевых материалов все более истощаются и отдаляются от промышленных регионов.

В настоящее время вопросам энергосбережения уделяется большое внимание. Одним из таких направлений является использование строительных материалов с теплоизоляционными свойствами. Для изготовления легких бетонов и теплозасыпок в качестве теплоизоляционного материала широко используется аглопорит.

Аглопоритом называют пористый зернистый материал ячеистого строения полученный вспучи-

ванием глинистых пород при их обжиге. В обжигаемом глинистом материале в разных температурных интервалах протекают сложные физико-химические процессы: дегидратация, выгорание органических примесей, взаимодействие между компонентами глины, окислительно-восстановительные реакции и другие, что обуславливает газовыделение, образование расплава, размягчение материала. При быстром обжиге температурные интервалы сближаются сдвигаясь в область высоких температур, что дает возможность совместить процесс газообразования с размягчением материала и достижения им определенной вязкости, при которой происходит вспучивание глины. При этом важно, чтобы к моменту интенсивного газовыделения произошло спекание поверхностного слоя гранул с образованием закрытых пор. В противном случае газы легко удаляются через слой материала, не вспучивая его.

По степени вспучивания различают слабо-, средне-, и хорошо вспучивающиеся глинистые породы с коэффициентом вспучивания соответственно не менее 2,5, или от 2,5 до 4,5 и выше.

Существование различных мнений о причинах вспучивания и порообразования в глинистом сырье при его высокотемпературной термической обработке для получения аглопорита и противоречивость некоторых из этих мнений свидетельствуют о недостаточной изученности основных физико-химических факторов вспучивания и порообразования (1-4).

В данной работе изучена возможность получения теплоизоляционного материала - аглопорита на основе использования техногенных продуктов, путем утилизации различных отходов промышленности, а также вскрышных глинистых пород и изучение влияния их физико-химических свойств на механизм и закономерности образования пористого аглопорита.

С этой целью были рассмотрены глинистые материалы и отходы флотации Ташкентского промышленного региона в качестве сырьевых компонентов при производстве аглопорита.

Методы исследования и применяемые материалы

По результатам предварительных исследований было установлено, что наиболее доступными и подходящими материалами для этих целей являются вскрышные глинистые породы Ахангаранского месторождения- лессы и серый необогащенный каолин Ангренского угольного бассейна, а в качестве основного алюмосиликатного компонента хвосты флотации свинцово и меднообогащительных фабрик Алмалыкского горнометаллургического комбината (5,6). В качестве минерализаторов процессов агло-

мерации и вспучивания, и в качестве хлоринатора остаточных металлов содержащихся в хвостах применены твердый щелочной отход содового произ-

водства и фосфогипс- отход производства фосфорной кислоты.

Таблица 1.

Химический состав используемых материалов

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ппп
Флотоотход МОФ	59,32	13,86	9,31	1,16	0	2,31	3,14	6,02	4,18
Флотоотход СОФ	45,7	8,72	7,1	14,59	7,10	2,00	0,98	2,98	8,83
Необогащенный каолин	58,6	18,95	1,87	3,91	0,53	0,12	1,11	0,12	14,72
Лесс	49,29	11,66	4,41	13,97	3,28	1,44	0,80	1,30	13,29
Фосфогипс	10,43	0,420,42	0,15	28,32	-	0,04	0,04	40,51	19,64
Отход ТОСП	1,1	0,4	-	47,1	4,2	-	-	3,8	42,40

Изучение используемых компонентов сырьевых смесей проводились рядом физико-химических методов анализа: рентгенофазовым, петрографическим и инфракрасно – спектроскопическим, минералогическим.

Рентгенофазовый анализ используемых материалов показал различия их химического и минерало-

гического состава, что безусловно указывает на совершенно вариативное влияние на процессы твердофазных превращений происходящих при обжиге, температуру начала образования жидкой фазы и вспучивания аглопорита, на степень вспучивания и ряд других физико-химических процессов происходящих при агломерации силикатных смесей.

Рисунок 1 Рентгенограммы отходов флотации: а) МОФ-меднообогатительной и б) СОФ-свинцовообогатительной фабрик

Флотоотход меднобогатительной фабрики (МОФ)- темносерого цвета образуется при обогащении медьсодержащей руды, представляет собой алюможелезистое силикатное вещество. Результаты химического анализа проб флотоотхода показали их мало изменяемый химический состав. Пробы характеризуются высоким содержанием оксида кремнезема, достигающим 63 % а его температура плавления 1220-1240° С.

Основными минералами являются кварц (до 40%), полевой шпат (10%), гидрослюда (23%) а также небольшое количество карбонатов кальция и магния. На рентгенограммах обожженного при различных температурах флотоотхода МОФ обнаруживаются характерные максимумы кварца $d=0,3344$; $0,181$; $0,153$ нм, полевой шпат $d=0,200$; $0,166$ нм, гидрослюда $d=0,441$; $0,254$; $0,148$ нм, гематита $d=0,370$; $0,471$; $0,499$ нм, геленита $d=0,247$; $0,284$; $0,364$ нм.

Отвальные хвосты свинцовообогажительной фабрики (СОФ) Алмалыкского горнометаллургического комбината образуются при флотационном обогащении свинец-содержащей руды и представляют собой сыпучий, песчаноподобный материал серого цвета, с размером зерен 1-3 мм и влажностью 3-5%. Основными составляющими хвостов являются; оксиды кремния, кальция, алюминия и магния с следующим минералогическим составом: кварц, кальцит, доломит, полевой шпат

Анализ рентгенограмм глини- лесса и каолина показал, что основной кислотный оксид SiO_2 содержится в количестве оптимальном для вспучивания сырьевых смесей при термообжиге 48-58%. Как отмечается в ряде исследований (7-10) глины содержащие кремнезем в количестве превышающем 65%, в большинстве случаев непригодны для производства аглопорита и керамзита. По мере увеличения содержания SiO_2 и уменьшения содержания Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O K_2O вспучиваемость глинистых пород уменьшается. Особенностью химического состава исследуемых глин является небольшое содержание оксида железа – до 5%. Гранулометрический состав глин данных месторождений схожи и характеризуются небольшим содержанием крупных частиц (1-0,005мм), высоким содержанием пылевых частиц (0,05-0,005мм) и невысоким содержанием частиц тонких фракций. В то же время гранулометрический состав хвостов флотации отличается по размеру частиц от используемых природных глин. На степень вспучивания большое влияние оказывают все оксиды содержащиеся в глинах и хвостах флотации, так оптимальное содержание должно быть по некоторым исследованиям в пределах 17-22%, по мере уменьшения содержания глинозема вспучиваемость глин резко снижается. Также в ра-

ботах (7,8) установлено , что по мере снижения способности к вспучиванию в глинисты х материалах заметно уменьшается содержание MgO введение которого в составе щелочного отхода содового производства вызывает как показано дальше их вспучивание при хлористом обжиге. Кроме того известно, что увеличение в составе содержания CaO выше 3-4% , резко ухудшает спекание гранул при обжиге, а содержание щелочных оксидов калия и натрия выше 3-4% повышает вспучиваемость гранул. Ряд научных данных(9,10) показал зависимость физико-механических показателей аглопорита от физико-химических свойств используемых сырьевых компонентов, когда оптимальный химический и минералогический состав сырьевой смеси позволяет в большой мере снизить температуру образования жидкой фазы и обжига и повысить порообразование и прочностные характеристики. Резюмируя сказанное следует отметить возможность использования предлагаемых пород и отходов в качестве сырья для получения аглопорита.

Экспериментальная часть

Сырьевые материалы сначала высушивались и размалывались в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 1300-1500 г/см². Затем компоненты отвешивались в нужных количествах и насухо перемешивались. После чего в сухую смесь добавлялась вода. Из полученной смеси изготавливались гранулы 10-15 мм.в диаметре . и обжигались в электрической муфельной печи с силовыми нагревателями до температур (1000, 1100, 1200)°С. Физико-химическими исследованиями установлено ,что сырьевые смеси с флотоотходом МОФ обладают более высокой способностью к вспучиванию по сравнению с смесями на основе флотоотхода СОФ, в то же время из глинистых материалов каолин Ангренского месторождения также предпочтителен в сравнении с лесом Ахангаранского месторождения по своим химическим и минералогическим характеристикам. Определялась температура начала образования стеклофазы и завершения агломерации сырьевых смесей на основе флотационных отходов МОФ и СОФ с добавкой в качестве вспучиваемого материала леса и каолиновой глины , без минерализаторов и с их участием в результате которых были установлены закономерности влияния физико-химических свойств компонентов на процесс агломерации. Показано что температура начала вспучивания аглопорита, да и сам этот процесс находится в прямой зависимости от химического и минералогического состава исходных компонентов, так необогащенный каолин существенно повышает вспучиваемость аглопорита. Поэтому дальнейшие исследования проводились в смесях с необогащенным каолином таблица 2.

Таблица 2.

Составы исследуемых сырьевых смесей для аглопорита

Сырьевая смесь №	Каолин	Хвосты МОФ	Хвосты СОФ	Уголь	ЩОСП	Фосфогипс
1	10,0	85,0	-	5,0	15,0	20,0
2	15,0	80,0	-	6,0	20,0	30,0
3	20,0	73,0		7,0	30,0	30,0
4	10,0		85,0	5,0	15,0	20,0
5	15,0	-	80,0	6,0	20,0	30,0
6	20,0	-	73,0	7,0	30,0	30,0

Хлоридный обжиг сырьевых смесей проводился в температурном интервале 1000-1200 °С, с добавкой от 10 до 30% фосфогипса и щелочного отхода, в виде гранул 10-15мм помещенных в корундовые тигли. В ходе проведенных экспериментов установ-

лено что, при сульфохлористом обжиге происходит снижение температуры появления стеклофазы и завершение агломерации на 50-100 °С, при этом полученный материал обладает ярко выраженной пористостью.

Рисунок 2. Рентгенограммы полученных аглопоритов а) на основе флотоотхода СОФ, б) на основе флотоотхода МОФ с сульфохлористой добавкой 30% щелочного отхода +30% фосфогипса

Рентгенофазовым и петрографическим методами изучено влияние сульфохлористого обжига на механизм и кинетику агломерации аглопоритового щебня и показано, что при температуре 800-900 °С в сырьевых смесях происходит разложение исходных минералов- полевых шпатов с $d=0,200; 0,166$ нм, гидрослюд с $d=0,441; 0,254; 0,148$ нм, CaCO_3 с $d=0,303; 0,191; 0,187$ нм с образованием новых минеральных фаз в смесях с хвостами МОФ при $T_{\text{обж}}=950-1100^\circ\text{C}$ муллита с $d=0,211; 0,220; 0,339$ нм, геленита с $d=0,285; 0,243$ нм, алюмината кальция с $d=0,297; 0,252$ нм, в аглопорите с хвостами СОФ дополнительно оккорманита с $d=252$ нм, волластонита с $d=0,329$ нм (рис.2).

При медленном охлаждении синтезированного аглопорита завершаются процессы кристаллизации

гематита и магнетита, а также α -кristобалита. Оплавленные зерна кварца, сохранившиеся в виде α -кварца, переходят при 575°C в β -кварц. В остывшем аглопорите содержится до 48—50% стекла. Кристаллическими фазами полученных аглопоритов, отождествленными на фотографиях поляризационного микроскопа (рисунк 3) являются кварц, кристобалит, в небольшом количестве муллит, гематит и некоторые другие минералы. Петрограммы аглопорита на основе хвостов СОФ имеют кристаллы различной формы с небольшим количеством стеклофазы, а кристаллы геленита и алюмината кальция размером 10-15 мкм окружены большим, до 25% количеством стеклофазы. Количество стеклофазы в аглопорите на основе флотоотхода МОФ достигает 35-45% от его массы.

Рисунок 3. Петрографические снимки полученного аглопорита : а) На основе флотоотхода МОФ, б) На основе флотоотхода СОФ, увеличении 40х.

При определении температурного интервала спекания и вспучивания для смесей необогащенного каолина с флотоотходом меднообогатительной фабрики лучшие результаты получены для образцов из Ангренского необогащенного каолина с добавкой в различных количествах щелочного отхода содового производства и фосфогипса, температура агломерации смеси без сульфохлористой добавки завершается при $T_{\text{обж}} 1160-1190^\circ\text{C}$ а с добавкой 30% щелочного отхода и 30% фосфогипса происходит снижение $T_{\text{обж.}}$ до $1100-1140^\circ\text{C}$, а коэффициент вспучивания аглопорита увеличивается от 2,5 до 3,5 (таблица 3). Коэффициент вспучивания глинистого сырья без добавок и с добавками определяют как отношение объема вспученной гранулы к объему гранулы полуфабриката. Объем каждого зерна полуфабриката камнеподобного сырья, керамзитовых щебня и гравия определяют по ГОСТ 9758 и рассчитывают

по формуле $V = (\pi D^2 / 4) h$. Коэффициент вспучивания глинистого сырья определяют по формуле

$$K_{\text{всп}} = \frac{\sum_{i=1}^n V_2}{\sum_{i=1}^n V_1}$$

где $\sum_{i=1}^n V_1$ - сумма объемов гранул (зерен) полуфабриката, поступающих на вспучивание, см³;

$\sum_{i=1}^n V_2$ - сумма объемов вспученных гранул керамзитового гравия и керамзитового щебня, см³.

Таблица 3.

Температура вспучивания оптимальных составов

Составы №	Состав компонентов в %						Т°С	Коэф-Т°, вспучивания
	Каолин	отход МОФ	Отход СОФ	Уголь	ЩОСП	Фосфо-гипс		
1	10	85,0	-	5,0	20,0	20,0	1130	2,9
2	15	80,0	-	7,0	30,0	30,0	1110	3,6
3	20	75,0	-	6,0	20,0	30,0	1120	3,2
4	10	-	85,0	5,0	20,0	20,0	1150	2,7
5	15	-	80,0	7,0	30,0	30,0	1140	3,1
6	20	-	75,0	6,0	20,0	30,0	1145	3,0

Предположительно на основе проведенных физико-химических исследований, механизм реакций при синтезе аглопорита с флотоотходами МОФ и СОФ протекает по следующей схеме, при температуре 900-1000 °С происходит дегидратация глинистых минералов и гидроокиси железа и кристаллизация гематита и геленита. При этих температурах в материале происходят процессы, наиболее важные для формирования структуры аглопорита.

Внутри слоя при недостатке кислорода – среда восстановительная, поэтому железистые оксиды восстанавливаются до FeO, что способствует интенсивному образованию жидкой фазы, кроме того плавлением снижающим температуру образования жидкой фазы служит сульфохлористая добавка, в результате чего происходит снижение температуры завершения агломерации на 50-80 °С. Происходит спекание внутри гранул и на их контактах. Сыпучий слой превращается в спекшийся, но пористый из-за просасывания газов. Глинистые и слюдяные примеси частично вспучиваются, обуславливая образование в материале некоторой доли закрытых пор.

Выводы В результате проведенных исследований установлена возможность получения качественного пористого материала- аглопорита с высокими физико-механическими свойствами на основе местного глинистого сырья и техногенных отходов промышленности Ташкентского промышленного региона. Изучено влияние хлоридного обжига в качестве компонентов которого применены отходы промыш-

ленности фосфогипс и щелочной отход содового производства на механизм и кинетику минералообразования при агломерации аглопоритового щебня. Установлено что используемые минерализаторы ускоряют процесс стеклообразования при сульфохлористом обжиге, снижая температуру агломерации на 50-80 °С получая прочный пористый материал. Выявлены закономерности влияния физико-химических особенностей используемых глинистых материалов и хвостов флотации Алмалыкского горнометаллургического комбината на механизм минералообразования при сульфохлористом обжиге. В результате экспериментов выявлены материалы которые отвечают требованиям по химическому и минералогическому составу для получения аглопорита с такими свойствами, как высокая степень порообразования, прочности и низкой температуре агломерации. Сырьевые смеси необогащенного каолина и отход флотации меднообогатительной фабрики (МОФ) с комплексным использованием в качестве минерализатора процесса агломерации фосфогипса и щелочного отхода содового производства, которые как установлено комплексом физико-химических методов положительно влияют на кинетику агломерации и порообразования аглопоритового щебня.

Установлено, что сырьевые смеси на основе флотоотхода МОФ обладают более высокой способностью к вспучиванию по сравнению с смесями на основе флотоотхода СОФ.

Список литературы:

1. Мизюряев, С.А. Термическая вспучиваемость гидротированных силикатов натрия / С.А. Мизюряев, Н.В. Иванова, А.Н. Мамонов // Материалы 66-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР университета за 2008 г. «Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика.» Самара. СГАСУ. -2009. -С. 193-194.
2. Мизюряев, С.А. Регулирование основных характеристик пористого заполнителя на основе РНС / С.А. Мизюряев, Н.В. Иванова, А.Н. Мамонов // Материалы 66-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР университета за 2008 г. «Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика.» Самара. СГАСУ. -2009. -С. 197.
3. Денисов, Д.Ю. Пат. 2362749 Российская Федерация, МПК С04В 14/24. Композиция для производства пористого заполнителя. / Д.Ю. Денисов, И.В. Ковков, В.З. Абдрахимов, Л.В. Журавль; заявитель и патентообладатель Самарский государственный университет; заявл. 03.12.2007. опубл. 27.07.2009. Бюл. - 2009. №21.
4. Мизюряев, С.А. Структура теплоизоляционных материалов / С.А. Мизюряев, А.Н. Мамонов // Материалы 66-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР университета за 2008 г. «Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика» Самара. СГАСУ. -2009. -С. 205-206.

5. Nimchik. A. G, Usmanow. H. L, Kadyrowa. Z. R.. Properties of clinkers and cements, obtained on the basis of flotation of mining processing enterprises. European Science Review. 2018. №9-10, S. 264-268.
6. Нимчик. А. Г, Усманов. Х. Л, Ниязова Ш. М. Утилизация флотоотходов-перспектива улучшения экологии промышленных регионов. “ ФАН, таьлим ва ишлаб чикариш интеграцияси асосида архитектура-курилиш соҳасини ривожлантириш муаммолари” мавзусида республика илмий-амалий конференцияси. Нукус.2019. С. 93-95.
7. Онацкий С.П. Производство керамзита. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1987. – 333 с.
8. Торопков Н.Е., Кутугин В.А.Зависимость физико-химических свойств глинистого сырья в технологии керамзитов. Международный научно- исследовательский журнал. 2014, №11(30) Часть 1, Стр. 52-54
9. Абдрахимов, В.З. Изменение фазового состава керамзита из смышляевской глины Самарской области при различных скоростях охлаждения // Строительный вестник Российской инженерной академии. -2009. -Вып. 10. - С. 18-22.
10. Абдрахимов, В.З. Теоретические и технологические аспекты использования техногенного сырья в производстве теплоизоляционных материалов / В.З. Абдрахимов, Д.Ю. Денисов. Самара: Самарская муниципальная академия управления. -2010. -72 с.

НЕФТЕХИМИЯ

МЕХАНИЗМ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА ПАРАФИН ПРИ ЕГО ОЧИСТКЕ
КОМПОЗИЦИЕЙ АДСОРБЕНТОВ ИЗ МЕСТНЫХ ГЛИН*Рахмонов Ортик Комилович**зав. кафедрой «Химическая технология», Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана**Мамадалиева Садокат Валижановна**ст. преподаватель, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана*THE MECHANISM OF ULTRASONIC EXPOSURE TO PARAFFIN UNDER ITS PURIFICATION
BY A COMPOSITION OF LOCAL CLAY ADSORBENTS*Ortik Rakhmonov**Head of "Chemical Technology" Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana**Sadokat Mamadaliyeva**Senior Lecturer, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается механизм ультразвукового воздействия на парафин при его очистке композицией адсорбентов из местных глин. Результаты проведённых исследований показаны в виде таблиц: изменение гранулометрического состава и изменение удельной поверхности местных адсорбентов при очистке парафинов в зависимости от влияния ультразвука при частоте 21 кГц. В качестве адсорбентов применялись адсорбенты местного происхождения: щелочной бентонит Навбахорского месторождения, опоконидная глины Кермине и Тульсохский палыгорскит. Исследование показало, что воздействие ультразвука увеличивает устойчивость, однородность состава и концентрацию применяемых глинистых адсорбентов в расплавленном парафине. Знание механизмов возникновения, распространения и использования ультразвуковых колебаний при контактной очистке парафинов композицией адсорбентов позволяет рационально организовать и интенсифицировать данный процесс.

ABSTRACT

The article deals with the mechanism of ultrasonic action on paraffin when it is purified by a composition of adsorbents from local clays. Results of the carried out research are shown in tables: the change of the particle size distribution and the change in the specific surface area of local adsorbents when cleaning paraffin, depending on the influence of ultrasound at frequency of 21 kHz. Adsorbents of local origin have been used as adsorbents: alkaline bentonite of the Navbahor deposit, opokamorphic clay Kermine and Tulsokhsky palygorskite. The study has showed that the effect of ultrasound increases the stability, uniformity of composition and concentration of clay adsorbents used in molten paraffin. Knowledge of mechanisms of the occurrence, distribution and use of ultrasonic vibrations in the contact purification of paraffin with a composition of adsorbents makes it possible to organize rationally and to intensify this process.

Ключевые слова: парафин, ультразвуковая волна, местные адсорбенты, бентонит Навбахорского месторождения, опоконидная глина Кермине, Тульсохский палыгорскит, гранулометрический состав, частота, диспергирование, удельная поверхность, контактная очистка, кавитационный эффект.

Keywords: paraffin; ultrasonic wave; local adsorbents; bentonite of the Navbahor deposit; opokamorphic clay Kermine; Tulsokhsky palygorskite; particle size distribution; frequency; dispersing; specific surface; contact filtration; cavitation effect.

Расширение сфер применения твёрдых парафинов диктует необходимость глубокой их очистки от серы, ароматических углеводородов, минеральных масел и др. В связи с этим использование нетради-

ционных способов интенсификации, в частности, ультразвукового воздействия на процесс очистки парафинов композицией адсорбентов является актуальной.

На сегодняшний день ещё далеко не исчерпаны технические возможности ультразвука. Работы [1,5] отечественных и зарубежных ученых подтверждают перспективность использования его для интенсификации технологических процессов, основанных на массопереносе жидких сред в капиллярно-пористых телах.

Известна роль ультразвуковых колебаний в образовании стойких водяных эмульсий, суспензий и других. Когда интенсивная ультразвуковая волна проходит через жидкость, в последней образуются последовательно области сжатия и разрежения. В отдельных участках, возникают газовые или пароканопленные пузырьки и пустые полости, размеры которых колеблются от субмикроскопических до сравнительно значительных, а время их существования то очень короткое, то опять таки сравнительно длительное. В терминах гидродинамики это явление называют кавитацией.

Безусловно, образование и исследование такого явления в высоковязком расплавленном парафине (по сравнению с водными средами) сложно и для его осуществления требуются специальное оборудование.

Процесс очистки парафина производится композицией индивидуальных адсорбентов, например, термически активированной опоковидной глины месторождения Кермине, которая не позволяет доводить цветность и остаточное содержание серы в твердом парафине до требований стандарта [3].

Для интенсификации данного процесса, нами была смонтирована ультразвуковая установка на базе генератора УЗГ-10М, которая имеет следующие характеристики: потребляемая мощность-до 18 кВт,

колебательная-до 9 кВт, пределы регулирования ультразвуковой частоты 18-24 кГц. В комплекте данной установки имеются: магнитострикционный преобразователь марки ПМС-6 с ультразвуковой мощностью 2,5 кВт (с коэффициентом полезного действия, равным 45%) и другие гидродинамические излучатели.

На данной установке мы изучили механизм ультразвукового воздействия на расплавленный высокоплавленный парафин при его очистке композицией адсорбентов.

По утверждению Релей [2] значительные давления возникают не только при ударе жидкости, но и при сокращении кавитационного пузырька, на некотором расстоянии от поверхности тела. Это явление также хотелось бы изучить в ходе наших экспериментов по очистке расплавленного парафина композицией адсорбентов.

Внешние наблюдения за ходом процесса очистки парафина адсорбентами с наложением ультразвуковых воздействий с частотами 18, 21 и 24 кГц в течении времени озвучивания, равным 120-600 с позволили установить некоторые механизмы ультразвукового воздействия на расплавленный парафин при его очистке композицией адсорбентов.

Установлено, что под воздействием ультразвука на расплавленный парафин происходит его интенсивное волновое движение с образованием газовых пузырьков, которые и образуют эффект кавитации. Нами, изучено влияние ультразвука на диспергирование глинистых адсорбентов в расплавленном парафине. Полученные результаты представлены в табл.1.

Таблица 1.

Изменение гранулометрического состава местных адсорбентов очистки парафина в зависимости от влияния ультразвука при частоте 21 кГц и без него

Наименование адсорбента	Гранулометрический состав (остаток на сите),%			
	без ультразвука (контроль)		с ультразвуком при частоте 21 кГц	
	на сетке 02 К	на сетке 0063	на сетке 02 К	на сетке 0063
Опоковидная глина Кермине (Навоийская обл.)	3,1	96,9	2,0	98,0
Щелочный бентонит Навбахорского месторождения (Навоийская обл.)	3,2	96,8	1,8	98,2
Туль-сохский палыгорскит (Ферганский обл.)	3,5	96,5	2,4	97,6

Из табл. 1 видно, что при использовании ультразвуковых колебаний при частоте 21 кГц адсорбенты, используемые при очистки парафина дополнительно диспергируются т.е. происходит их доизмельчение. Наибольшему измельчению подвергается бентонит,

далее опоки и палыгорскитовые минералы, что согласуется с их точностью при истекании.

Учитывая это, нами изучена удельная поверхность данных адсорбентов стандартным методом [3]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Изменение удельной поверхности местных адсорбентов при очистке парафинов в зависимости от влияния ультразвука при частоте 21 кГц и без него

Наименование адсорбента	Удельная поверхность адсорбентов, $\times 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$	
	без ультразвука (контроль)	с ультразвуком при частоте 21 кГц
Опоковидная глина Кермине	362	378
Щелочной бентонит Навбахорского месторождения	381	405
Тульсохский палыгорскит	373	381

Как видно из табл. 2 удельные поверхности используемых адсорбентов при очистке парафинов с использованием ультразвука при частоте 21 кГц повышаются. Особенно сильно повышается удельная поверхность щелочного бентонита Навбахорского месторождения (на $24 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$), далее опоковидной глины Кермине (на $16 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) и Тульсохского палыгорскита (на $8 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Безусловно, повышение дисперсности и удельной поверхности при контактной очистке парафинов благоприятно сказывается на качестве получаемых продуктов.

Это согласуется с данными [4], где дисперсность наивысшей степени получается при использовании ультразвуковых колебаний с частотой 5-40 кГц. Причем большинство частиц в этом случае измельчается до размеров меньше 1 мкм. Безусловно, с увеличением интенсивности ультразвука увеличивается и степень дисперсности. При этом дисперсность может повышаться, если ввести в жидкость небольшое количество воздуха. Это, по-видимому, влияет на величину кавитационного эффекта, а потому процесс ультразвукового диспергирования интенсифицируется.

Как видно воздействие ультразвука увеличивает устойчивость, однородность состава и концентрацию применяемых глинистых адсорбентов в расплавленном парафине.

Если сконцентрировать ультразвуковой пучок на границе раздела «воздух- расплавленный парафин», то на поверхности парафина образуется «вспучивание». Причем, при определенной интенсивности ультразвука может возникнуть фонтан, высота которого растет с ростом интенсивности. Образование фонтанов, как правило (в водных средах) сопровождается туманом (при работе на высоких частотах). Наши исследования показали, что тенденция к образованию тумана уменьшается с увеличением вязкости жидкости, например, в расплавленном парафине этот эффект не наблюдался.

Механизм воздействия ультразвуковых колебаний при очистке парафина композицией адсорбентов объясняется проникновением интенсивно колеблющихся пузырьков в поры и зазоры используемых глин. Кроме того, на границе «расплавленный парафин - глинистый адсорбент» возникают значительные ускорения, способствующие интенсивной сорбции извлекаемых из парафина сопутствующих веществ. Ускорение это-результат действия больших переменных давлений в поры и микротрещины применяемых адсорбентов.

Величина энергии отраженной волны зависит от волнового сопротивления среды (в нашем случае парафина) или, иначе, от удельного акустического сопротивления (произведение плотности среды на скорость звука в нем). Уменьшение амплитуды колебаний, а значит, и интенсивности с удалением от источника колебаний (излучателя) объясняется внутренним трением в среде (в нашем случае парафине) и её теплопроводностью.

Как видно, акустические сопротивления среды, обусловленные их природой, требуют подбора оптимальных частот ультразвуковых колебаний и времени её озвучивания.

Знание механизмов возникновения, распространения и использования ультразвуковых колебаний при контактной очистке парафинов композицией адсорбентов позволяет рационально организовать и интенсифицировать данный процесс. Как показали результаты данного исследования, скорость распространения ультразвуковых колебаний зависит от плотности, вязкости и теплопроводности парафина.

Таким образом, можем сделать вывод о том, что с использованием ультразвука процесса адсорбционной очистки парафина интенсифицируется в частности за счет повышения дисперсности и удельной поверхности используемых глинистых адсорбентов. Причем, наибольшему измельчению поддается щелочной бентонит Навбахорского месторождения, наименьшему Тульсохский палыгорскит опоковидная глина Кермины.

Список литературы:

1. Kenneth S. Suslick "Sonochemistry" Kirk-Othwer Encyclopdedia of Chennical Technology, Fourth Edition, vol.26; John Willey Sons Inc: New York, 1998, cc. 516-541.
2. Круглицкий Н.Н., Агабальянц Э.Г. Методы анализа физико-химического состава промывочных жидкостей. Харьков. Техника, 1972-180 С
3. Mamadaliyeva S.V., Abdurahimov S.A. Purifying sulphur paraffine components adsorbent from local Научно-методический журнал издательства «Проблемы науки». -2018. -№06(29)./[электронный ресурс].-Режим доступа: URL: <https://scholar.google.com/scholar?oi=bibs&cluster=5717184594933259364&btnI=1&hl=ru> (дата обращения: 12.09.2019)
4. Петров А.П. Применение ультразвука в химико- технологических процессах. М.: Химия, 1980-66С.
5. Хмелев В.Н., Леонов Г.В., Барсуков Р.В., Циганок С.Ц., Шалунов А.Н. Ультразвуковые multifunctional и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве. Барнаул: АлтТТУ 2007-400 С.

КОМПОЗИЦИЯ ПОЛИКОМПЛЕКСОНОВ – РЕАГЕНТ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

Цивадзе Аслан Юсупович

академик, научный руководитель Института физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН).

РФ, Москва

Email: tsiv@phych.ea.ru

Фридман Александр Яковлевич

д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН).

РФ, Москва

Email: fridman42@mail.ru

Максимов Антон Львович

д-р хим. наук, профессор РАН, Директор Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН).

РФ, Москва

Новиков Александр Константинович

канд. хим. наук, научный сотрудник Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
(ИФХЭ РАН).

РФ, Москва

Email: novikov.a.k.42@gmail.com

Полякова Ирина Яковлевна

канд. хим. наук, научный сотрудник Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
(ИФХЭ РАН).

РФ, Москва

Горбунов Александр Матвеевич

канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Института физической химии и электрохимии имени
А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН).

РФ, Москва

Петрухина Наталья Николаевна

канд. техн. наук, старший научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
(ИНХС РАН).

РФ, Москва

Шабанов Максим Петрович

аспирант Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН).

РФ, Москва

Email: sha444@yandex.ru

Титова Валентина Николаевна

канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН).

РФ, Москва

Явич Ада Ароновна

канд. хим. наук, научный сотрудник Института физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН).

РФ, Москва

POLYCOMPLEXON COMPOSITION - A REAGENT OF A NEW GENERATION FOR PROCESSING HEAVY HIGH-VISCOUS OIL

Aslan Yu. Tsivadze

*Academician, Scientific Director of Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry
of Russian academy of sciences (IPCE RAS),
Russia, Moscow*

Alexander Ya. Fridman

*Doctor of Chemistry, Senior Researcher of Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry
of Russian academy of sciences (IPCE RAS),
Russia, Moscow*

Anton L. Maximov

*Doctor of Chemistry, Director of A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian academy
of sciences (TIPS RAS),
Russia, Moscow*

Alexander K. Novikov

*Candidate of Chemistry, Researcher of Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry
of Russian academy of sciences (IPCE RAS),
Russia, Moscow*

Irina Ya. Polyakova

*Candidate of Chemistry, Researcher of Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry
of Russian academy of sciences (IPCE RAS),
Russia, Moscow*

Alexander M. Gorbunov

*Candidate of physical and mathematical sciences, Leading Researcher of Frumkin Institute of Physical chemistry
and Electrochemistry of Russian academy of sciences (IPCE RAS),
Russia, Moscow*

Natalya N. Petrukhina

*Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher of A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis
of Russian academy of sciences (TIPS RAS),
Russia, Moscow*

Maksim P. Shabanov

*Postgraduate Student of Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry
of Russian academy of sciences (IPCE RAS),
Russia, Moscow*

Valentine N. Titova

*Candidate of Chemistry, Leading Researcher of Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry
of Russian academy of sciences (IPCE RAS),
Russia, Moscow*

Ada A. Yavich

*Candidate of Chemistry, Researcher of Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry
of Russian academy of sciences (IPCE RAS),
Russia, Moscow*

АННОТАЦИЯ

Установлено, что реагенты на основе поликомплексонев растворимы в нефти и образуют с компонентами нефти молекулярные комплексы, возгоняемые с паром. В паровой фазе на железном катализаторе меркаптаны окисляются до сульфокислот и сульфатов, а ванадий из порфириновых комплексов – до ванадата натрия. Параллельно происходит декарбоксилирование карбоновых кислот. После проработки паром из раствора выделяется нефтеподобная фаза. При ее проработке током в катоднополяризованной генерирующей водород

водородпроизводящей матрице на мостике осаждаются металлические никель и подобные металлы и остатки ванадия, происходит гидрирование некоторых непредельных углеводородов и уменьшение плотности. Полученная нефтеподобная фаза практически не содержит ванадий и никель. Содержание серы уменьшилось с 3.6% мас. до 0.4 % мас., а асфальтенов с – 7.54 % мас 5.6%. до 2.2 %.

ABSTRACT

It has been established that polycomplexon-based reagents are soluble in oil and form molecular complexes sublimated with steam with oil components. In the vapor phase on an iron catalyst, mercaptans are oxidized to sulfonic acids and sulfates, and vanadium from porphyrin complexes to sodium vanadate. Carboxylic acids are decarboxylated in parallel. After steam treatment, an oil-like phase is released from the solution. When it is studied by current in a cathodically polarized hydrogen-producing matrix, metallic nickel and similar metals and vanadium residues are deposited on the bridge, some unsaturated hydrocarbons are hydrogenated and the density decreases. The obtained oil-like phase practically does not contain vanadium and nickel. The sulfur content decreased from 3.6% wt to 0.4% wt, and for asphaltenes from 7.54% to 2.2%.

Ключевые слова: нефть, вязкость, комплексоны, ассоциаты, возгонка, пар, фракционирование, восстановление, извлечение, сера, ванадий, никель.

Keywords: oil, viscosity, complexones, associates, sublimation, steam fractionation, reduction, recovery, sulfur, vanadium, nickel.

Введение

Композиция натриевых солей С-замещенных иминодиацетатных производных мукосахаридов, солей С-замещенных иминодиацетатов с производными эфиров пальмитиновой, олеиновой, линолевой и подобных кислот и солей С-замещенных производных нитрилотриуксусных кислот, далее поликомплесоны, это ПАВ (смачиватели и эмульгаторы) с комплексообразующей способностью в водных и неводных средах [1]. Их производят в России по методике ИФХЭ РАН из щелочных гидролизатов белок- и углеводсодержащих отходов. В настоящее время поликомплесоны применяются используются в рецептурах технических средств и товаров бытовой химии, обеспечивающих очистку изделий из металла, стекла, пластика, керамики от жиров, масел, нефтепродуктов и минеральных отложений [1- 2]. Углеводные радикалы и радикалы эфиров внедряясь в загрязнения связывают органические компоненты в гидратируемые молекулярные ассоциаты. Иминодиацетатные и нитрилотриацетатные группировки разрушают минеральные отложения и комплексы металлов с анионами органических кислот. В этом аспекте поликомплесоны перспективны для переработки тяжелой высоковязкой нефти с высоким содержанием соединений серы, ванадия, никеля и других тяжелых металлов. В растворах поликомплесонов в нефти будут образовываться гидратируемые молекулярные комплексы, возгоняемые с паром, а так же устойчивые хелатные водорастворимые комплексы металлов. Не исключено, что в паровой фазе на железном катализаторе будет происходить окислительное превращение меркаптанов до растворимых в воде солей сульфокислот, а так же декарбоксилирование солей органических кислот [3]. Из раствора, проработанного паром, можно будет извлечь металлы на частицах углерода в электрон-ионопроводящих сорбционно активных мостиков в катоднополяризованных реакционной матрицы [4], а так же с помощью этой матрицы

провести гидрирование компонентов нефти. Следует ожидать, что после фракционирования раствора в нефтеподобной фазе содержание серы, металлов окажется значительно меньше, чем в исходной нефти. Так же понизится ее плотность и вязкость. При этом не исключено уменьшение содержания асфальтенов.

Цель работы: выявить перспективы использования поликомплесонов для получения из тяжелой нефти качественной нефти путем растворения поликомплесонов в нефти, проработки растворов водяным паром, разделения фаз. проработки током нефтеподобной фазе с помощью катодно поляризованного мостика водородпроизводящей электрохимической матрицы с последующим выделением нефтеподобной фазы и измерения ее плотности и определения в ней содержания серы, ванадия, никеля и асфальтенов.

Экспериментальная часть и результаты

Химические материалы и реагенты:

- образец Ашальчинской нефти плотность 0.98 г/см³, содержание серы 3.6% мас., ванадия – 0.025 % мас., никеля – 0.0031 % мас., асфальтенов – 7.54 % мас. Кроме этого в нефти содержатся кальций, железо и другие металлы.

- поликомплесоны, производства ООО «ЦЕНТР», (Россия) Содержание группировок (NaOOCCHR)₂NCH₂CH(OH)CH(OH)CH₂N(CHRCOONa)₂, из производных полисахаридов - 7.55 ммоль/г, и группировок (NaOOCCHR)₂NCCHRC(O)-R' из производных жирных кислот - 12.8 ммоль/г, где R – заместители у углерода в радикалах α-аминокислот. R' – радикалы жирных кислот липопротеинов; содержание воды 34.3 %. Перед смешиванием нефти с поликомплесоном в последний добавляли около 5 % гидроокиси натрия для нейтрализации –SH групп меркаптанов и для их окисления до кислородсодержащих соединений серы, для декарбоксилирования солей карбоновых кислот, а так же для окисления V(II), V(III) и VO(II) до VO₃⁻. Плотность реагента ρ_{pear} = 1 г/см³.

Лабораторное оборудование:

- реактор для проработки паром, состоящий из цилиндрического сосуда из термостойкого пластика с крышкой. В сосуд помещают раствор поликомплексона в нефти. В крышку вмонтирована

трубка для подачи пара и труба из железа, заполненная железной стружкой, соединенная со стеклянным обратным холодильником. В качестве источника пара был использован парогенератор фирмы Kercher (рис.1).

Рисунок 1. Реактор для проработки паром

-матрица, генерирующая водород – устройство, схема которого приведена на рис. 2

Рисунок 2. Электрохимическая матрица, генерирующая водород для обработки нефти

1 — катодно поляризованный ОН-проводящий электрохимический мостик, (в виде нескольких полосок плетеной никелевой сетки с пришитым к поверхности волокон слоем из привитых к активному углю этаноламиновых производных ПВХ), 2 - углеродный электрод (анод), 3 — сосуд для обработки нефти, 4 — емкости с раствором гидроксида натрия, 5 — источник постоянного тока.

Методы анализа и исследований:

Элементный состав нефтеподобной фазы и продуктов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгенофлуоресцентном волновом спектрометре ARL Perform'X (Thermo Fisher Scientific, New Wave). Порошкообразные пробы прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты. Содержание асфальтенов определяли по методике [5].

Плотность измеряли весовым методом, а вязкость – с помощью вискозиметра Энглера.

1. Для исследований использовали метод ИК-Фурье спектроскопии. ИК спектры диффузного отражения были записаны на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer 2000. Образцы наносили на никелевую пластину. Интерпретацию спектров проводили с использованием литературы [6-8].

Изучение процессов растворения поликомплексонов в нефти проводили следующим образом.

Навески реагента растворяли в 100 г нефти при перемешивании при 25°C, измеряли объем растворов, его плотность и рассчитывали показатель γ – величину отклонения объема от аддитивной величины:

$$\gamma = 100 [V_{\text{р-ра}} - (\rho_{\text{нефть}} m_{\text{нефть}} + \rho_{\text{реаг}} m_{\text{реаг}}) / (V_{\text{нефть}} + \rho_{\text{реаг}} m_{\text{реаг}})],$$

где $m_{\text{нефть}}$ и $m_{\text{реаг}}$ – масса нефти реагента. $\rho_{\text{нефть}}$ и $\rho_{\text{реаг}}$ – плотность нефти и реагента. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Состав растворов реагента в нефти и показатель γ

№	Нефть, %	ρ , г/см ³	γ , %
1	90.1	0.962	2.6
2	84.7	0.953	3.3
3	75.34	0.944	4.8
4	66.7	0.941	6.5
5	50	0.938	8.4

Во всех случаях объем раствора больше аддитивного. В нашем случае это означает, что объем частиц растворителя, участвующем в сольватации больше объема того же количества чистого растворителя. На графике зависимости ρ и γ от реагента в области 15 – 20% имеется точка перегиба. Это позволяет предположить, что в растворах с концентрацией реагента до 15 % количества компонентов нефти достаточно для формирования завершенных сольватных оболочек. В области больших концентраций возникает дефицит сольватирующих молекул из нефти, что приводит к образованию сложных сольваток комплексов.

На рис. 3 приведены ИК спектры нефти, реагента и раствора №1, полученного при вышеописанном добавлении реагента к нефти. В спектре нефти в области 3590 – 3420 см⁻¹ имеется широкая полоса водородных связей с участием воды и –ОН групп органических кислот. В области 3050 – 2900 см⁻¹ имеется группа полос колебаний связи С-Н. В области 2150 -2000 см⁻¹ имеется широкая полоса с максимумом 2050 см⁻¹, относящаяся к S-H колебаниям в меркаптанах. В области 1640 см⁻¹ имеются полоса, которую относят к –C=C– колебаниям в ароматических соединениях. Также следует отметить широкую полосу в области 800 – 550 см⁻¹, относимую к внеплоскостным С-Н деформационным колебаниям в ароматических соединениях, в том числе в смолах и асфальтенах.

В спектре реагента имеются сложная полоса в области 3300 см⁻¹, отвечающая колебаниям –ОН групп полисахаридах, полоса 1745 см⁻¹ соответствует колебаниям С=О в сложных эфирах, полосы 1570 см⁻¹ и 1420 см⁻¹ – антисимметричному и симметричному колебаниям СОО– группам, полосы 1077, 1040 и 954 см⁻¹ – С-О колебаниям в сложных эфирах. В спектре раствора по сравнению со спектрами нефти и реагента имеются следующие отличия. В области 2150 -2000 см⁻¹ отсутствует полоса S-H колебаний в меркаптанах. Это указывает на реакцию S-H + NaOH → S-Na⁺ + H₂O. Уменьшилась интенсивность поглощения в области 800 – 550 см⁻¹ внеплоскостных С-Н деформационных колебаний в ароматических соединениях. Это возможно, если в плотные упаковки из ароматических структур в нефти внедряются углеводные цепи и радикалы жирных кислот. Полоса 1745 см⁻¹ колебания С=О в сложных эфирах сместилась в длинноволновую область. Это можно объяснить участием эфирных групп в образовании водородных связей в ассоциатах. Полоса симметричного СОО– колебания в иминодиацетатных группах сместилась в коротковолновую область, что характерно для образования комплексонов металлов. Это позволяет предположить, что раствор состоит из обводненных ассоциатов, типа молекулярных комплексов, включающих компоненты нефти и комплексоны. В их гидратации участвует вода, содержащаяся в реагенте.

Рисунок 1. ИК спектры: 1 – нефть, 2 — реагент, 3 – раствор №1

Исследование процессов возгонки продуктов сольватации и их превращений в паровой фазе, содержащей кислород воздуха, на железном катализаторе проводили на примере раствора №2. Проработку проводили в течение 15, 20 и 30 мин. Установлено, что первоначально в обратном холодильнике конденсируется прозрачная желтоватая жидкость, которая постепенно темнеет и становится черной. Раствор после проработки паром охлаждали. Через некоторое время он разделялся на нефтеподобную фазу, мутную водную фазу и осадок.

На рис.2 приведены ИК спектры раствора после проработки паром, нефтеподобной фазы и осадка. В спектре раствора после проработки паром появились полосы 1331 см^{-1} , 1262 см^{-1} и около 1000 см^{-1} , относящиеся к колебаниям SO_3Na групп в солях сульфокислот и полосы 1130 , 1050 , 872 см^{-1} , характерные для карбонатов натрия, кальция, железа и других металлов. Это подтверждает предположения об окислении меркаптанов до сульфокислот, а также о декарбоксилировании некоторых кислот.

В спектре нефтеподобной фазы, выделенной из раствора после его проработки паром 15 мин. по сравнению со спектром исходной нефти

увеличилась интенсивность C-H колебаний в области $3000 - 2850\text{ см}^{-1}$. Широкая полоса C=C колебаний в области 1710 см^{-1} распалась на полосы 1711 см^{-1} , 1635 см^{-1} и 1592 см^{-1} . Это может быть связано с изменением углеводородного состава, в частности в результате декарбоксилирования нефтяных кислот. Кроме этого, вместо широкой полосы в области $800 - 550\text{ см}^{-1}$ внеплоскостных C-H деформационных колебаний в смолах и асфальтенах появились отдельные полосы при 740 см^{-1} и 580 см^{-1} . Это указывает на изменения структурной организации смол и асфальтенов. В области 3300 см^{-1} в спектре имеется малоинтенсивная полоса колебаний -OH групп полисахаридах. Это указывает на то, что в нефтяной фазе содержится незначительное количество реагента. В спектре имеются полосы 1331 см^{-1} , 1262 см^{-1} и около 1000 см^{-1} колебаний сульфогрупп. Однако их интенсивность по сравнению со спектром раствора после проработки паром существенно уменьшилась. Это указывает на то, что среди продуктов окисления меркаптанов имеются сульфокислоты, растворимые в неводных растворителях.

Рисунок 2. ИК спектры: 1 – раствор №2 (после проработки паром), 2 — нефтеподобная фаза, 3 – осадок

В спектре осадка имеются полосы 2922 см^{-1} и 2853 см^{-1} С-Н колебаний в ароматических углеводородах, а также полоса 1411 см^{-1} и малоинтенсивные полосы 1331 см^{-1} , 1262 см^{-1} и около 1000 см^{-1} колебаний в сульфокислотах. В спектре осадка имеются полосы около 560 см^{-1} и 500 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям в смолах и асфальтенах.

Было установлено, что содержание серы, ванадия и асфальтенов в нефтеподобной фракции зависят от времени проработки раствор паром. После проработки в течение 15 мин. содержание серы уменьшилось с 3.6% мас. до 0.7 % мас., ванадия с – 0.025 % мас. до 0.0037 % мас., а асфальтенов от – 7.54 % мас до 5.6%. Плотность фазы 0.9 г/см^3 ,

После проработки паром в течение 30 мин. содержание серы уменьшилось до 0.087 % мас, ванадия - до 0.0016 % мас., а асфальтенов до 3.7 %. Это выдвигает предположение о том, что в при возгонке происходят окислительные превращения меркаптанов в сульфокислоты. Кроме этого,

допускается, что при в паровой фазе произошло окисление комплексов ванадия в ванадат-ионы, которые переходят в водную фазу.

Содержание никеля уменьшилось незначительно. По-видимому, ионы никеля и подобных металлов, связанные с поликомплексонами остаются в нефтеподобной фазе.

Анализ осадка показал, что в нем имеется сера (0.711% мас.) и ванадий (0.0026% мас.) Можно предположить, что некоторые соединения серы окисляются до сульфата и в осадке находятся малорастворимые сульфаты кальция и подобных металлов. Так, в осадке могут быть малорастворимые ванадаты.

Исследования процессов, происходящих в нефтеподобной фазе на катодно поляризованном мостике водородпроизводящей электрохимической матрицы проводили на примерах фаз, выделенных после проработки паром в течение 15, 20 и 30 мин.

На рис. 3 приведены вольт-амперные кривые указанных фаз.

Рисунок 3. Вольт-амперные кривые в катодно поляризованном мостике в водородпроизводящей электрохимической матрице в нефтеподобной фазе, выделенной из раствора после проработки паром в течение 15 мин (1), 20 мин (2), 30 мин (3)

Установлено, что в области $E \geq 2\text{В}$ (высокое перенапряжение обуславливается средой - нефтью) в мостике начинается образование водорода. Во всех случаях зависимость тока J от E напряжения описывается уравнением:

$$J = (E - E_p) / Fk_1 + (E - E_p)^2 / Fk_2 [9],$$

Где F - постоянная Фарадея, равная 96500Кл , E_p – напряжение начала образования водорода в мостике, k_1 константа скорости образования водорода, k_2 – константа, отражающая влияние изменения проводимости ионов с увеличением напряженности поля.

Расчеты показали, что во всех случаях $E_p \approx 2\text{В}$. Константы k_1 и k_2 зависят от времени проработки раствора паром до разделения фаз. После 15 мин проработки

$k_1 = 3.1 \cdot 10^{-7}$ моль/сек и $k_2 = 1.5 \cdot 10^{-7}$ моль/сек В^2 , после 20 мин проработки $k_1 = 2.8 \cdot 10^{-7}$ моль/сек $k_2 = 8.4 \cdot 10^{-8}$ моль/сек В^2 , а после 30 мин проработки $k_1 = 2.2 \cdot 10^{-7}$ моль/сек и $k_2 = 2.7 \cdot 10^{-8}$. Выше было отмечено, что при более длительной проработке паром в нефтяной фазе уменьшается содержание солей, в частности солей сульфокислот и ванадатов. Это приводит к снижению ионной проводимости фазы, что сказывается на водородпроизводящей способности матрицы

Ток в мостике появляется при $E > 0$, то есть до начала образования водорода. Это может быть восстановление ионов никеля и подобных металлов, а так же восстановление хинонов. Для проверки

этого предположения и исследования гидрирования нефтеподобной фазы была проведена проработка током фазы, полученной после проработки раствора паром в течении 15 мин. Проработку проводили в матрице при заданном токе 10 А , при котором скорость образования водорода в мостике 0.051 ммоль/сек. Напряжение в матрице составляло около 12 В . Процесс вели в течение 25 мин . Для удаления растворимых в воде продуктов фазу прорабатывали паром с обратным холодильником.

Установлено, что в фазе после проработки током и промывки водой плотность нефтеподобной фазы уменьшилась от 0.9 до 0.87 г/см^3 , никель и ванадий находятся в следовых количествах, содержание серы 0.4% , асфальтенов уменьшилось до 2.2% .

Обсуждение результатов

Исследования позволили выявить перспективность поликомплесонам для получения из тяжелой нефти нефтеподобного продукта, не содержащего ванадий и никель. Его плотность близка к плотности легкой нефти, а по содержанию серы она приближается к качественным сортам нефти. Реагенты на основе поликомплесонов растворимы в нефти и образуют с компонентами нефти молекулярные комплексы, возгоняемые с паром. Меркаптаны в комплексах на железном катализаторе окисляются до сульфокислот и сульфатов. Также на катализаторе происходит декарбоксилирование карбоновых кислот. Согласно [10], в нефти ванадий находится в виде комплексов с порфириновыми группировками, входящих в

структуру асфальтенов. Существенное уменьшение содержания ванадия в нефтеподобной фазе после проработки раствора паром можно объяснить исходя из следующих предположений. При растворении реагента поликомплексоны внедряются в структуры упаковок асфальтенов и создают условия для гидролиза связей между порфириновыми группировками. Гидролиз происходит под действием пара. Продукты гидролиза с этими группами образуют с реагентом возгоняемые комплексы, в которых V (3+) и VO(2+) окисляются кислородом с участием гидроксида натрия до ванадата натрия. Существенное уменьшение содержания никеля и остатков ванадия при проработке нефтеподобной фазы в матрице, указывает на катодное восстановление этих металлов в мостике, а уменьшение плотности - на гидрирование некоторых непредельных углеводородов.

Следует отметить, что описанные процессы проводятся в менее жестких условиях, чем традиционная переработка тяжелой нефти. Процессы проходят при температуре не выше 110 - 120 °С при атмосферном давлении. Из водных фаз возможно извлечение ванадия, при анодной поляризации мостика, а также извлечение никеля и других металлов. Поликомплексоны – доступные продукты. Они производятся путем переработки массовых возобновляемых отходов и при необходимости могут выпускаться до сотен тысяч тонн.

Настоящее исследование было поддержано академиком С. Н. Хаджиевым.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №33

Список литературы:

1. Tsivadze A.Y., Fridman A.Ya. Wasteless Processing of Renewable Protein and Carbohydrate-Containing Waste into Consumer Goods. Handbook of Ecomaterials / Eds: L.M. Martínez, O.V. Vasilievna, B.I. Kharisov. - Springer. -2018. – P.469 – 508.
2. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я. Химия и технология товаров массового потребления на основе переработки возобновляемых отходов //Тезисы докладов V международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. -Москва, 2013. – С. 155 – 166.
3. Bauer I., Knölker H.-J. Iron Catalysis in Organic Synthesis // Chem. Rev., 2015, 115 (9). –P. 3170–3387.
4. Tsivadze A.Yu, Fridman A.Ya, Voloshchuk A.M., Morozova E.M., Sokolova N.P., Bardyshev I.I., Gorbunov A.M., Novikov A.K., Petukhova G.A., Polyakova I.Ya, Titova V.I., Yavich A.A. Electrochemically reactive matrices based on electron-ion conducting and adsorption-active tissues // Russian Journal of Electrochemistry. -2017. - v. 53, №1. – P. 39-48.
5. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. / Б.М. Рыбак. – Москва: Госуд. научно-техническое изд-во нефтяной и горнотопливной литературы. – 1962.
6. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. . Справочные материалы. – М.: Изд. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 85 с.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер с англ. - М.:Мир., 1991. - 536 с.,
8. Иванова Л.И., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. ИК – спектрофотометрия а анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского Университета. – 2002. - т. 13, №4. – С. 869 – 874.
9. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Волощук А.М., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Новиков А.К., Петухова Г.А., Полякова И.Я., Титова В.Н., Явич А.А. Реакционные электрохимические матрицы на основе электропроводных ионопроводящих адсорбционно-активных тканей. // Электрохимия. 2017. Т. 53. N 1. С. 46–55.
10. Хуснутдинов И.Ш., Гончарова И.Н., Структурно-групповой и групповой состав продуктов деасфальтизации // Вестник технологического университета.- 2011. - в.9. - С.220-222.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОЧИЩАЕМОГО ПАРАФИНА ОТ РАЗМЕРА ГРАНУЛ ПРИМЕНЯЕМОГО АДСОРБЕНТА

Мамадалиева Садокат Валижановна

*старший преподаватель, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана*

E-mail: SaidSulton1113@mail.ru

DEPENDENCE OF INDICES OF A CLEANABLE PARAFFIN ON THE SIZE OF THE GRANULES OF THE APPLICABLE ADSORBENT

Sadokat Mamadalieva

*Senior Lecturer, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana*

АННОТАЦИЯ

В связи с расширением областей применения парафинов, в частности, в бумажной полиграфии, электронике, формации и других отраслях экономики предъявляются новые требования к их качеству. На Ферганском нефтеперерабатывающем заводе получают твердый парафин, который используют в химической, целлюлозно-бумажной и других промышленности. Расширение сфер применения твердых парафинов диктует необходимость глубокой их очистки от серы, ароматических углеводородов, минеральных масел и др. В данной статье рассматривается влияние размера гранул и высоты слоя адсорбента, изготовленного на основе местных глин на качественные показатели очищаемого парафина. По результатам проведенных исследований составлены таблицы изменения показателей парафинов в зависимости от скорости их подачи в колонну и от размеров гранул. Согласно полученным данным с увеличением диаметра гранул адсорбента от 5 до 10 мм качество доочистки парафинов повышается, т. е. цветность, содержание минеральных масел, ароматических углеводородов и серы в парафине снижается и наоборот, повышается его температура плавления. Дальнейшее увеличение диаметра адсорбента от 10 мм до 15 мм отрицательно сказывается на физико-химических показателях получаемых парафинов, т.е. ухудшаются их качества.

ABSTRACT

In connection with the expansion of the areas of application of paraffin, in particular, in paper printing, electronics, formation and other sectors of the economy, new requirements are placed on their quality. At the Ferghana oil refinery, hard paraffin is obtained, which is used in chemical, pulp and paper and other industries.

The expansion of the scope of application of hard paraffin necessitates their deep cleaning from sulfur, aromatic hydrocarbons, mineral oils, and others. This article discusses the effect of granule size and the height of the adsorbent layer made on the basis of local clays on the quality parameters of refined paraffin. According to the results of the studies, tables of changes in the performance of paraffin depending on the speed of their supply to the column and the size of the granules were compiled.

According to the data obtained, with an increase in the diameter of the granules of the adsorbent from 5 to 10 mm, the quality of tertiary treatment of paraffin increases, i.e. color, the content of mineral oils, aromatic hydrocarbons and sulfur in paraffin decreases and vice versa, its melting point rises. A further increase in the diameter of the adsorbent from 10 mm to 15 mm negatively affects the physicochemical parameters of the obtained paraffin, i.e. their quality deteriorates.

На современном этапе развития нефтеперерабатывающей промышленности Узбекистана стоит задача по углубленной переработке нефтепродуктов, в том числе парафина.

Для расширения сферы применения парафинов, выпускаемых на Ферганском нефтеперерабатывающем заводе необходимо повысить их качество путём удаления из них сопутствующих веществ (минеральные масла, летучие углеводороды, серу, и др.).

Использование индивидуальных адсорбентов, например, термически активированной опоковидной глины месторождения Кермине не позволяет дово-

дить цветность и остаточное содержание серы в твердом парафине до требований стандарта. Поэтому, изучена возможность применения композиций глинистых адсорбентов при очистке сернистого парафина. При этом в качестве компонентов исследуемых композиций преимущественно подобраны глины, расположенные на месторождениях Ферганской долины.[3]

В настоящее время в связи с ростом потребности на очищенный парафин возникает необходимость в разработке нового, более эффективного способа его облагораживания. В этом плане, перколя-

ционный способ очистки парафинов считается перспективным. Однако, для его рационального осуществления необходимо получить такой адсорбент, который обеспечил бы требуемые показатели очищаемого парафина.

Известно ряд адсорбентов, для перколяционной очистки парафинов [2,4,5], которые в основном получают синтетическими методами по дорогой цене.

Нами, на основе местных глин по известной технологии [1] получены гранулированные адсорбенты с различными геометрическими размерами.

Далее, используя эти адсорбенты в колонном адсорбере нами исследован процесс доочистки предварительно очищенного парафина при температуре 100-105°C. При этом физико-химические показатели очищенного парафина анализировали стандартными методами [6-8].

Доочистке перколяционным способом подвергался предварительно очищенный контактным способом парафин со следующими показателями: плотность 0,783 г/см³, температура плавления 54,6 °C, содержание минеральных масел 0,9 %, серы 0,09 %, ароматических углеводородов 0,42 %, цвет 9,0 усл.ед., температура вспышки 181 °C и массовая доля влаги 0,1 %.

В табл. 1 представлены результаты анализов доочищенных парафинов, полученных на выходе колонного адсорбера.

Из табл.1 видно, что с увеличением диаметра гранул адсорбента от 5 до 10 мм качество доочистки

парафинов повышается т.е. цветность, содержание минеральных масел, ароматических углеводородов и серы в парафине снижается и наоборот, повышается его температура плавления.

Дальнейшее увеличение диаметра адсорбента от 10 мм до 15 мм отрицательно сказывается на физико-химических показателях получаемых парафинов т.е. ухудшаются их качества.

Следовательно, наиболее рациональным установлен диаметр гранулы, равный 10 мм.

Высота слоя адсорбента также оказывает существенное влияние на показатели качества получаемых парафинов. Так например, повышение слоя адсорбента от 1500 мм до 2500 мм для гранул с диаметром 5 мм повышает температуру плавления парафина от 56 °C до 56,9 °C, для гранул с диаметром 10 мм – от 56,7 °C до 57,3 °C, для гранул с диаметром 15 мм – от 55,9 °C до 56,8 °C. При этом, цвет очищаемых парафинов также понижается от 9 усл.ед. до 7 усл.ед.

Аналогичная картина наблюдается по содержанию минеральных масел, ароматических углеводородов и серы в очищаемых парафинах.

Нами изучено влияние скорости подачи парафина с температурой 100-105 °C на качество его очистки перколяционным способом. При этом, диаметр гранул адсорбента равнялся 10 мм, а высота его слоя составляла 2000 мм.

Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 1.

Изменения показателей доочищенных парафинов в зависимости от диаметра гранул и высоты слоя адсорбента

Диаметр гранулы адсорбента, мм	Высота слоя адсорбента, мм	Показатели доочищенного парафина				
		Температура плавления, °C	Цвет, усл. ед.	Содержание, % от общей массы		
				минеральных масел	ароматических углеводородов	серы
5	1500	56,0	9,0	0,78	0,30	0,041
5	2000	56,4	8,0	0,75	0,28	0,038
5	2500	56,9	8,0	0,71	0,25	0,034
10	1500	56,7	8,0	0,70	0,27	0,035
10	2000	57,1	7,0	0,66	0,23	0,031
10	2500	57,3	7,0	0,59	0,21	0,027
15	1500	55,9	8,0	0,72	0,32	0,039
15	2000	56,3	8,0	0,68	0,29	0,035
15	2500	56,8	7,0	0,66	0,27	0,030

Из табл. 2 видно, что с увеличением объёмной скорости подачи парафина от 0,5 час⁻¹ до 1,5 час⁻¹ качество доочищаемого парафина повышается т.е. повышаются плотности и температура плавления получаемых парафинов и наоборот, снижаются цвет и содержание минеральных масел, ароматических углеводородов и серы. Причем, наилучшие результаты по качеству доочистки парафина перколяционным способом достигаются при объёмной скорости подачи сырья равном 1,0-1,5 час⁻¹. Дальнейшее повышение объёмной скорости от 1,5 час⁻¹ до 2,0 час⁻¹ отрицательно сказывается на физико-химических показателях доочищаемого парафина. Так например,

ухудшается цвет доочищаемого парафина от 7,0 до 8,0 усл.ед. и повышается остаточное содержание минеральных масел (от 0,64 до 0,72 %), ароматических углеводородов (от 0,2 до 0,29 %) и серы (от 0,029 до 0,038 %).

При этом с увеличением объёмной скорости подачи сырья от 0,5 до 1,5 час⁻¹ повышаются плотности доочищаемого парафина от 0,78 до 0,789 г/см³ и далее, начинает падать.

Это ещё раз подтверждает целесообразность поддержания объёмной скорости подачи парафина в пределах значений 1,0-1,5 час⁻¹.

Таким образом, резюмируя данную работу можем сказать, что для получения качественно очищенных парафинов целесообразно использовать гранулы местного адсорбента с диаметром и высо-

той слоя равным 10 мм и 2000 мм, соответственно. При этом, объемную скорость подачи парафина необходимо поддерживать в пределах 1,0-1,5 час⁻¹.

Таблица 2.

Изменение физико-химических показателей очищенных парафинов в зависимости от скорости их подачи в адсорбционную колонну

Объемная скорость подачи парафина, час ⁻¹	Показатели очищенного парафина					
	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Цвет, усл. ед.	Содержание, % от общей массы		
				минеральных масел	ароматических углеводородов	серы
0,5	0,780	56,8	8,0	0,70	0,26	0,037
1,0	0,786	57,1	7,0	0,66	0,23	0,031
1,5	0,789	57,4	7,0	0,64	0,20	0,029
2,0	0,781	57,0	8,0	0,72	0,29	0,038

Список литературы:

1. Абдукаримов Р.С. Разработка импортзамещающей технологии адсорбционной доочистки авиакеросина: дис. ... канд. техн. наук. - Ташкент, 2007. - с.108
2. Дорогочинский А.З. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. - Л.: Наука, 1971. - С.199-201.
3. Mamadaliyeva S.V., Abdurahimov S.A. Purifying sulphur paraffine components adsorbent from local clay. // Научно-методический журнал издательства «Проблемы науки». - 2018. - №06(29). - С.
4. Мартыненко А.Г. Производство и применение жидких парафинов. - М.: Химия, 1978. - 271 с.
5. Мирский Я. В. Синтетические цеолиты и их применение в нефтепереработке. - Л.: ЦНИИТЭнефтехим, 1967 - 89 с.
6. Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рошин Ю.Н. Производство парафинов. - М.: Химия, 1973. - 224 с.
7. Руданова Н.Я., Тимошина А.В. Производство парафина. - М.: Гостонтехиздат, 1960. - 132 с.
8. Черножуков Н.И. Очистка нефтепродуктов. - М.: Химия, 1978. - 267 с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ БЕНЗОИЛИРОВАНИЯ α - АМИНОНИТРИЛОВ****Чулиев Жамшид Рузбаевич**

преподаватель кафедры химической технологии Каршинского инженерно-экономического института,
Узбекистан, г. Карши
E-mail: jamshid028@mail.ru

Юсупова Ферузабону Зафар кизи

студент Каршинского госуниверситета,
Узбекистан, г. Карши
E-mail: feruzabonu.y@mail.ru

Кодиров Абдурахад Абдурахимович

канд. хим. наук, доцент кафедры химии Каршинского госуниверситета
Узбекистан, г. Карши
E-mail: kodirov.abduaxad@mail.ru

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

д-р филос. по хим. наукам ст. преподаватель кафедры химии, Андижанский госуниверситет
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: muhamatdin@mail.ru

Аскарлов Ибрагим Рахманович

д-р хим. наук, проф. кафедры химии, Андижанский госуниверситет
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: stek@inbox.ru

INVESTIGATE OF BENZOYLATION REACTION OF α –AMINONITRILES**Jamshid Chuliyev**

Senior lecturer of Karshi engineering-economical institute,
Uzbekistan, Karshi

Feruzabonu Yusupova

Student of Karshi State University
Uzbekistan, Karshi

Abduaxad Kodirov

Docent of Karshi State University
Uzbekistan, Karshi

Muxamatdin Mamaraxmonov

PhD. Head teacher, Department of Chemistry, Andijan State University.
Uzbekistan, Andijan

Ibragim Askarov

Doctor of chemical Sciences, professor, Department of Chemistry, Andijan State University.
Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

В статье приведены реакции бензоилирования α -аминонитрилов с бензойным ангидридом и бензоилхлоридом. Изучено влияние некоторых факторов на ход реакции. Осуществлен синтез моно и бис бензоил α -аминонитрилов.

При реакции N,N'-бис-(α -цианизопропил)этилендиамина с ангидридами кислот структура образующегося продукта зависит от мольного соотношения применяемых реагентов. При соотношении α -аминонитрил-ангидрид-1:1 образуется N-монобензоилпродукты, а при взаимодействии реагентов в мольных соотношениях 1:2 -бисбензоилпродукты.

ABSTRACT

The article presents that the carrying out the reactions of benzylation with benzoic anhydride and benzoyl chloride of α -aminonitriles. The influence of some factors on the this reaction was studied. The synthesis of mono and bis benzoyl α -aminonitriles was carried out.

During the reaction of N,N'-bis-(α -cyanisopropyl) ethylenediamine with acid anhydrides, the structure of the resulting product chemicals depend on the molar ratio of the reagents. At 1:1 ratio of α -aminonitrile and anhydride the N-monobenzoyl products are formed and 1:2 molar ratio of α -aminonitrile and anhydride the bisbenzoyl products are formed.

Ключевые слова: α -аминонитрил, бензойный ангидрид, бензоил хлорид, мольные соотношения, N-монобензоилпродукт, бис-бензоилпродукт, товарный код.

Keywords: α -aminonitrile, benzoic anhydride, benzoyl chloride, molar ratio, N-monobenzoyl product, bis-benzoyl product, product code.

Применение химических средств защиты растений является одним из важнейших агропромышленных приемов повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Использование их, в том числе регуляторов роста растений, способствует повышению устойчивости растений к болезням, неблагоприятным условиям, раннему созреванию урожая, увеличению урожайности и получению более высокоурожайного продукта. К одному из перспективных классов соединений в качестве стимуляторов роста растений можно отнести α -аминонитрилы - нитрилы жизненно важных α -аминокислот. В ряду последних выявлены высокоэффективные препараты. Вместе с этим α -аминонитрилы имеют в своей молекуле несколько реакционных центров (нитрильную, амино- и активированную метиленовую группы, а также (β -углеродные атомы), которые могут подвергаться различным химическим превращениям. Широко известно, что α -аминокислоты играют важную роль в жизненных процессах. Они входят в состав пептидов, белков, а в свободном виде проявляют различные фармакологические свойства.

В научной литературе описаны методы синтеза различных α -ациламинонитрилов [1]. Эти соедине-

ния интересны тем, что они в своих молекулах содержат фармакофорные группы[2-3].

Следует отметить, что при реакции N,N'-бис-(α -цианизопропил)-этилендиамина с ангидридами кислот, структура образующегося продукта зависит от мольного соотношения применяемых реагентов. При соотношении α -аминонитрил-ангидрид-1:1 образуется N-монобензоилпродукты, а при взаимодействии реагентов в мольных соотношениях 1:2 -бисбензоилпродукты.

Во всех случаях реакцию проводили с добавлением в реакционную смесь небольшого количества триэтиламина. Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии.

Реакция N,N'-бис-(α -цианизопропил)этилендиамина с ангидридами ароматических кислот была рассмотрена на примере бензойного ангидрида. Реакция идет в аналогичных условиях, проведенных с уксусным ангидридом, и дает N-монобензоил-N,N'-бис-(α -цианизопропил)этилендиамин с 77 % - ным выходом. Схема осуществления синтеза приводится ниже.

Следует отметить, что продукты реакции во всех случаях образуются с хорошими выходами.

В результате изучения химического состава для бензоил- α -аминонитрилов нами предлагается товарный код 292250001. Этот товарный код нам поможет точно определить таможенной пошлины по экспорту товара: для защиты экономики Республики Узбекистан, а также научно-практическое значение при разработке экологически чистых различных препаратов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений получены на Фурье-спектрометре модели 2000 (PerkinElmer) в таблетках KBr, масс-спектры сняты на приборе MX-1303. Чистота продуктов и ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках SilufolUV-254 в разных системах растворителей.

Проявители: пары йода и УФ-свет. Температура плавления полученных соединений определили в микроскопе Боттуса. Растворители очищены и абсолютированы по методике [4].

Методика синтеза бензоил замещенных аминонитрилов:

N-Бензол- NN^1 -бис-(α -цианизопропил)этилендиамин (I).

В колбу емкостью 250 мл, снабженной магнитной мешалкой, помещали 20 мл гексана и 3 г (0,01 моль) N,N^1 -бис-(α -цианизопропил)этилендиамина. При перемешивании добавляли 2,2 г (0,01 моль) бензойного ангидрида. Реакцию продолжали при этой температуре 3-4 часа. Смесь оставляли на ночь. Выпавшие белые кристаллы отфильтровали, перекристаллизовали из спирта. Выход продукта составил 3,5 г (77 %). Т. пл. = 150-152 °C, R_f = 0.46 (система Б) ИК-спектр ν_{CN} 2227 cm^{-1} , ν_{NH} 3196 cm^{-1} , ν_{CO} 1627 cm^{-1} . Масс-спектр m/z , (%) M^+ = 298 (18), 193 (100), 215 (67), 87(41), 27 (26).

N,N^1-Бисбензоил- N,N^1 -бис-(α -цианизопропил)этилендиамина (II). В колбу емкостью 250 мл, снабженной магнитной мешалкой, помещали 20 мл гексана и 3 г (0,01 моль) N,N^1 -бис-(α -цианизопропил)этилендиамина. При перемешивании добавляли 4,5 г (0,02 моль) бензойного ангидрида. Реакцию продолжали при этой температуре 4-5 часа. Смесь оставляли на ночь. Выпавшие белые кристаллы отфильтровали, перекристаллизовали из спирта. Выход продукта составил 5,1 г (82 %). Т. пл. = 245-247 °C, R_f = 0.38 (система Б). ИК-спектр ν_{CN} 2228 cm^{-1} , ν_{NH} 3296 cm^{-1} , ν_{CO} 1680 cm^{-1} . Масс-спектр m/z , (%) M^+ = 402 (19), 297 (100), 215 (70), 68(42), 26 (21).

Список литературы:

1. Чулиев Ж.Р., Норбоева Г.Б., Кодиров А.А. и другие. Синтез некоторых α -аминонитрилов //UNIVERSUM: химия и биология. -2019. -№9(63).- С. 34-37.
2. Wermuth C. G., Ganellin C. R., Lindberg P. // Pure and Applied Chemistry. — 1998. — Vol. 70, no. 5. — P. 1129—1143.
3. Van Drie J. H. Monty Kier and the Origin of the Pharmacophore Concept // Internet Electronic Journal of Molecular Design. — 2007. — Vol. 6, no. 9. — P. 271—279.
4. Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. Органикум //Практикум по органической химии. Пер с нем. под. ред. Попова В.М., Пономарева СВ. -М.: Мир., 1979. Т.2. - С. 353-380.
5. Таможенный тариф Республики Узбекистан. -Ташкент: Узинкомцентр, 2002

РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ БИС(ГИДРОКСИ-2-ХЛОРАЛКИЛ) СУЛЬФИДОВ**Ишигеев Роман Семенович**

науч. сотр., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
РФ, г. Иркутск
E-mail: ishigeev@irioch.irk.ru

Шкурченко Ирина Владимировна

канд. хим. наук, доцент, Иркутский государственный университет,
РФ, г. Иркутск
E-mail: mindofchem@gmail.com

Потапов Владимир Алексеевич

д-р хим. наук, проф., зав. лаб., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
РФ, г. Иркутск
E-mail: v_a_potapov@irioch.irk.ru

Амосова Светлана Викторовна

д-р хим. наук, проф., гл. науч. сотр., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
РФ, г. Иркутск
E-mail: amosova@irioch.irk.ru

REGIOSELECTIVE SYNTHESIS OF BIS(HYDROXY-2-CHLOROALKYL) SULFIDES**Roman Ishigeev**

Researcher, A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS
Russia, Irkutsk

Irina Shkurchenko

Candidate of Science, Associate Professor, Irkutsk State University
Russia, Irkutsk

Vladimir Potapov

DSc, Prof., Head of Lab., A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS
Russia, Irkutsk

Svetlana Amosova

DSc, Prof., Chief Researcher, A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS
Russia, Irkutsk

АННОТАЦИЯ

Впервые изучены реакции присоединения дихлорида серы к аллиловому спирту и 3-бутен-1-олу. На основе реакций разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных продуктов присоединения по правилу Марковникова: бис(3-гидрокси-2-хлорпропил)сульфида и бис(4-гидрокси-2-хлорбутил)сульфида.

ABSTRACT

The reactions of the addition of sulfur dichloride to allyl alcohol and 3-butene-1-ol have been studied for the first time. Based on the reactions, effective regioselective methods have been developed to obtain previously unknown addition products according to the Markovnikov rule, bis(3-hydroxy-2-chloropropyl) sulfide and bis(4-hydroxy-2-chlorobutyl) sulfide.

Ключевые слова: дихлорид серы, аллиловый спирт, 3-бутен-1-ол, региоселективная реакция, электрофильное присоединение.

Keywords: sulfur dichloride, allyl alcohol, 3-buten-1-ol, regioselective reaction, electrophilic addition.

Введение

Для синтеза сераорганических соединений часто используются реакции с участием электрофильных серосодержащих реагентов [1-5]. Дихлорид серы широко применяется в современном органическом синтезе для получения практически важных гетероциклических соединений (в том числе биологически активных) [1,3-5,7]. Использование дихлорида серы в синтезе гетероциклических соединений в большинстве случаев основано на способности этого реагента присоединяться к двойным связям диеновых соединений [5,7].

Ранее нами показана возможность проведения реакций гетероциклизации и циклофункционализации с непредельными спиртами (4-пентен-1-олом, 5-гексен-1-олом). Впервые осуществлены реакции дихлорида серы с 4-пентен-1-олом и 5-гексен-1-олом, которая приводит к ранее неизвестным бис(тетрагидрофуран-2-илметил)сульфиду и бис(тетрагидро-2Н-пиран-2-илметил)сульфиду [3, 4]. Выходы бис(тетрагидрофуран-2-илметил)сульфида и бис(тетрагидро-2Н-пиран-2-илметил)сульфида составляют 82 и 84%, соответственно [3, 4]. Однако в литературе отсутствуют данные о реакции дихлорида серы с аллиловым спиртом и 3-бутен-1-олом.

С целью разработки эффективного метода синтеза бис(3-гидрокси-2-хлорпропил)сульфида и бис(4-гидрокси-2-хлорбутил)сульфида нами изучены реакции дихлорида серы с аллиловым спиртом и 3-бутен-1-олом.

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (рабочие частоты 400.13, и 100.61 МГц, соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе Thermo Finigan EA 1112. Дихлорид серы получен взаимодействием монохлорида серы с хлористым сульфуром [3, 4].

Бис(3-гидрокси-2-хлорпропил)сульфид (1).

Охлажденный до -20°C раствор 0.351 г (3.4 ммоль) дихлорида серы в 10 мл хлороформа добавили по каплям к охлажденному раствору до -20°C раствору

0.395 г (6.8 ммоль) аллилового спирта в 10 мл хлороформа. Смесь перемешивали 1 ч при температуре -20°C и 16 ч при комнатной температуре. Растворитель отогнали на ротормном испарителе. Продукт очищен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: гексан). Выход: 0.698 г (93%), светло-желтая вязкая жидкость. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 2.97–3.09 м (4Н, SCH_2), 3.86–3.95 м (4Н, OCH_2), 4.09–4.16 м (2Н, CHCl), 5.48–5.51 м (2Н, OH), Спектр ЯМР ^{13}C (100.61 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 36.34, 36.40 (SCH_2), 61.63, 61.81 (CHCl), 63.64, 63.73 (OCH_2). Найдено, %: С 33.05, Н 5.37, S 14.46. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 32.89, Н 5.52, S 14.63.

Бис(2-хлор-4-гидроксibuтил)сульфида (2).

Охлажденный до -20°C раствор 0.08 г (0.78 ммоль) дихлорида серы в 5 мл хлороформа добавили по каплям к охлажденному до -20°C раствору 0.113 г (1.56 ммоль) 3-бутен-1-ола в 5 мл хлороформа. Смесь перемешивали 1 ч при температуре -20°C и 16 ч при комнатной температуре. Растворитель отогнали на ротормном испарителе. Продукт очищен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: гексан). Выход: 0.181 г (94%), светло-желтая вязкая жидкость. Спектр ЯМР ^1H (400.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 1.74–1.86 м (2Н, CH_2), 2.18–2.29 м (2Н, CH_2), 2.89–3.01 м (4Н, SCH_2), 3.43–3.46 м (2Н, OH), 3.76–3.78 м (4Н, OCH_2), 4.17–4.21 м (2Н, CHCl). Спектр ЯМР ^{13}C (100.61 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 39.10, 39.29 (CH_2), 41.30, 41.67 (SCH_2), 58.85, 58.92 (CHCl), 59.10, 59.15 (OCH_2). Найдено, %: С 38.95, Н 6.27, S 13.05. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 38.87, Н 6.52, S 12.97.

Результаты исследования и их обсуждение

В продолжение систематических исследований реакций дихлоридов серы и селена с непредельными соединениями [3,4,8,9] нами изучено присоединение дихлорида серы к аллиловому спирту и 3-бутен-1-олу. На основе этой реакции разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных бис(3-гидрокси-2-хлорпропил)сульфида (1) и бис(4-гидрокси-2-хлорбутил)сульфида (2).

Установлено, что реакции дихлорида серы с непредельными спиртами региоселективно протекают в среде хлороформа (хлористого метилена), давая сульфиды **1**, **2** с выходом 93–94 %. При проведении реакции дихлорида серы с непредельными спиртами в четыреххлористом углероде, наряду с соединени-

ями **1**, **2** (выход 70–74 %), наблюдается образование побочных соединений, которые, судя по данным ЯМР, предположительно являются продуктами присоединения против правила Марковникова.

Известно, что реакции присоединения дигалогенидов серы и селена к алкенам, как правило, перво-

начально приводят к образованию кинетического продукта присоединения против правила Марковникова, который затем превращается в термодинамически более устойчивый продукт присоединения по правилу Марковникова [3,6], причем изомеризация легче протекает в более полярных растворителях.

Реакции осуществлялись при мольном соотношении непредельного спирта (аллиловый спирт, 3-бутен-1-ол) и дихлорида серы 2:1. Охлажденный раствор дихлорида серы добавляли по каплям к охлажденному раствору непредельного спирта при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в хлороформе (или хлористом метиле) и перемешивали при этой температуре 1 ч, затем смесь перемешивалась 16 ч при комнатной температуре.

Строение продуктов реакции **1** и **2** доказано методом ЯМР ^1H и ^{13}C и подтверждено данными элементного анализа. Согласно данным ЯМР спектроскопии, соединения **1** и **2** представляют собой смесь двух диастереомеров в эквимольном соотношении.

В спектре ЯМР ^{13}C каждая из групп CH_2SCH_2 и CHCl появляется в виде двух сигналов, соответствующих разным диастереомерам. Диастереомерия обусловлена наличием в молекулах этих соединений двух асимметрических атомов углерода. Однако, поскольку сульфиды **1** и **2** имеют симметричное строение, число диастереомеров равно двум (*D,L*- и *мезо*-формы).

Спектральные исследования проведены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Выводы

Разработаны удобные эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных бис(3-гидрокси-2-хлорпропил)сульфида и бис(4-гидрокси-2-хлорбутил)сульфида, которые делают эти соединения легкодоступными и открывают возможности их использования в органическом синтезе.

Список литературы:

1. Абрамов А. А., Анисимов А. В., Бобылева А. А. Синтез оксатиакраун-соединений на основе реакций дихлорида серы с ненасыщенными соединениями и их экстракционные характеристики // Химия гетероцикл. соед. – 2002. – № 3. – С. 291-305.
2. Константинова Л. С., Ракитин О. А. Монохлорид серы в органическом синтезе // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 3. – С. 225-250.
3. Потапов В. А., Ишигеев Р. С., Мусалов М. В., Мусалова М. В., Амосова С. В. Синтез бис(тетрагидрофуран-2-илметил)сульфида и сульфоксида // Журн. орган. химии. – 2016. – Т. 52, № 2. – С. 299-300.
4. Потапов В. А., Ишигеев Р. С., Мусалов М. В., Амосова С. В. Бис(тетрагидро-2Н-пиран-2-илметил)сульфид и -сульфоксид из дихлорида серы и 5-гексен-1-ола // Журн. общей химии. – 2018. – Т. 88, № 12. – С. 2085-2086.
5. Accurso A. A., Cho S.-H., Amin A., Potapov V. A., Amosova S. V., Finn M. G. Thia-, aza-, and seleno[3.3.1]bicyclononane dichlorides: rates vs. internal nucleophile in anchimeric assistance // J. Org. Chem. – 2011. – V. 76, № 11. – P. 4392-4395.
6. Musalov M. V., Potapov V. A., Kurkutov E. O., Musalova M. V., Khabibulina A. G., Amosova S. V. Regioselective syntheses of bis-(2-haloalkyl) selenides and dihalo[bis-(2-haloalkyl)]- λ 4-selanes from selenium dihalides and 1-alkenes, and the methoxyselenenylation reaction // Archivoc. – 2017. – V. 2017, No.3. – P. 365-376.
7. Tolstikov G. A. The Reaction of Sulphur Dichloride with Olefins as a Pathway to the Synthesis of Thiacyclanes // Sulfur Rep. – 1983. – V. 3, № 2. – P. 39-65.
8. Ишигеев Р. С., Потапов В. А., Амосова С. В. Синтез новых конденсированных соединений на основе реакции дихлорида серы с 6-аллил-3-метилфенолом // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12. – С. 29-32.
9. Мусалов М. В., Куркутов Е. О., Мусалова М. В., Потапов В. А., Амосова С. В. Исследование реакций нуклеофильного замещения в хлоралкилселанах // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 12-8. – С. 1494-1498.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РАЗРАБОТКА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**Акбаров Хамдам Икромович***д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Национального университета Узбекистана им. М. Улугбека, Узбекистан, г. Ташкент***Рашидова Камила Хамидовна***доктор философии (PhD) по химическим наукам, доцент кафедры химии Джизакского государственного педагогического института, Узбекистан, г. Джизак***Азимов Лазизбек Азаматович***докторант кафедры физической химии, Национального университета Узбекистана им. М. Улугбека, Узбекистан, г. Ташкент*DEVELOPMENT OF TWO-COMPONENT CORROSION INHIBITORS BASED
ON POLYELECTROLYTES AND HETEROCYCLIC COMPOUNDS**Xamdam Akbarov***Doctor of Chemical Sciences, professor, Head of the Department of Physical Chemistry National University of Uzbekistan them. M. Ulugbek, Uzbekistan, Tashkent***Kamila Rashidova***Doctor of Philosophy in Chemistry (PhD), teacher of Department of Chemistry, Jizzakh State Pedagogical Institute, Uzbekistan, Jizzakh***Lazizbek Azimov***Doctoral student, Department of Physical Chemistry, National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek, Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной работе рассматриваются результаты гравиметрического определения степени защиты двухкомпонентных ингибиторов коррозии. В работе исследовалось влияние и различных факторов на эффективность ингибиторов. Установлено, что двухкомпонентные ингибиторы являются эффективными высокотемпературными в процессе коррозии углеродистых сталей.

ABSTRACT

This paper presents the results of gravimetric determination of the degree of protection of two-component corrosion inhibitors. The work investigated the effect and various factors on the effectiveness of inhibitors. It is established that two-component inhibitors are effective high-temperature in the process of corrosion of carbon steels.

Ключевые слова: коррозия металлов, защита от коррозии, ингибитор коррозии, процесс работы ингибиторов коррозии, ПМФК (пиперидин-1 илметилефосфоновая кислота), НПМФ (3-нитрофенил пиперидин 1-ил метилефосфоновая кислота), 1-(фенил диазо) 2,4-пропаргил эфир резорцина (ША-25).

Keywords: metal corrosion, corrosion protection, corrosion inhibitor, corrosion inhibitor operation process, PMPK (piperidin-1 ylmethylene phosphonic acid), NPMF (3-nitrophenyl piperidine 1-yl methylene phosphonic acid), 1- (phenyl diazo) 2,4 -propargyl ether resorcinol (ША-25)

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды количественными методами прогнозирования показана эффективность защиты металлов индивидуальными химическими соединениями, что резким образом ограничивает круг ранее известных ингибиторов. [1]. Поэтому все более актуальной становится разработка экологически безопасных, малотоксичных, многокомпонентных ингибиторов. Перспективными ингибиторами такого рода являются смеси, содержащие в своем составе соединения, способные образовывать самоорганизующиеся поверхностные слои [2]. На сегодняшний день в мире особое внимание уделяется созданию новых полифункциональных ингибиторов, предотвращающих химическую, электрохимическую, микробиологическую коррозию и солеотложение, при этом является важным их экологическая безопасность. В промышленно развитых странах разработаны и нашли применение ряд многофункциональных ингибиторов на основе фосфорсодержащих соединений: производных фосфорной и фосфоновой кислот и органофосфонатов и их композиций с полиэлектролитами и комплексов с ионами металлов.

Наиболее перспективными являются органические реагенты, среди которых основное место занимают фосфорные соединения, производные на основе фосфоновых кислот. Эти соединения обладают рядом уникальных свойств, одним из которых является возможность образования при определенных условиях малорастворимых соединений [3]. Органические ингибиторы коррозии являются веществами смешанного действия; они замедляют и катодную, и анодную реакции коррозионного процесса. [4].

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе исследовали ингибиторы двухкомпонентного типа на основе полиэлектролита и фосфорсодержащих соединений. Исследования проведены в фоновых растворах состава: 5% Na_2SO_4 + 3% H_2SO_4 (Ф-1) и в нейтральной среде (Ф-2). Электроды изготовлены из Ст.3 состава %: Fe=98,36; C=0,20; Mn=0,50; Si=0,15; P=0,04; S=0,05; Cr=0,30; Ni=0,20; Cu=0,20. В гравиметрических экспериментах использованные образцы стали в виде пластин размером: $3,0 \times 3,0 \times 0,1$ см, обработанные абразивной бумагой SIC марок 320, 400 и 600, соответственно. Объектами исследования являлись (натрий карбоксиметил целлюлоза (NaКМЦ) и ее смеси с ПМФК (пиперидин-1-илметилфосфоновая кислота), НПМФ (3-нитрофенил пиперидин 1-ил метилфосфоновая кислота), 1-(фенил диазо) 2,4-пропаргильный эфир резорцина (ША-25). Были проведены экспериментальные работы по определению скорости коррозии рабочего электрода в солевых

средах в присутствии исследованных ингибиторов при их различных концентрациях и соотношениях в определенном температурном интервале гравиметрическим методом. Для получения усредненного результата, каждый эксперимент проводился трижды, чтобы получить точный результат.

Коэффициент торможения: $\gamma = \frac{i_c}{i_c} (1)$;

степень защиты (%) рассчитывали с использованием уравнение :

$$Z = \frac{i_c - i_c}{i_c} * 100\% \quad (2)$$

где i_c и i_c – токи коррозии соответственно в отсутствии и присутствии ингибитора. Скорость коррозии (i_c) определялась по следующему уравнению:

$$i_c = \frac{P * n * 26,8}{S * \tau * A} \quad (3)$$

P- убыль в массе электрода, г; n- валентность металла; 26,8- число Фарадея;

S-площадь электрода, см^2 ; τ - время испытания, ч; A- атомная масса металла.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В таблице 1 приведены результаты определения скорости коррозии, коэффициента торможения и степени защиты стали NaКМЦ с гетероциклическими производными при различных фоновых растворах в зависимости от концентрации ингибитора. Из таблицы видно, что ингибиторы на основе гетероциклических производных проявляют несколько большую ингибирующую способность. С увеличением концентрации ингибиторов защитная способность их возрастает до концентрации 30 мг/л, а в дальнейшем изменяется незначительно. С увеличением температуры среды ингибирующая способность NaКМЦ и гетероциклических производных также повышается, что свидетельствует об усилении хемосорбционных процессов. Ингибиторы Na-КМЦ и его смеси с ПМФК, НПМФ, (ША-25) концентрацией 10 мг/л до 30 мг/л. Исследованные смеси по данным десятисуточных испытаний проявляют высокие защитные свойства от 82,64% до 88,21 % при температуре 20 °С (Табл.1). Результаты гравиметрических исследований и расчетов значений скорости коррозии, коэффициента торможения и степени защиты гетероциклических соединений с полиэлектролитами при различных температурах приведены в таблице 2.

Таблица 1.

Результаты гравиметрического определения степени защиты образцов стали Ст3 ингибиторами Na-КМЦ – ПМФК, Na-КМЦ – НПМФК, Na-КМЦ – ША-25 при температуре 25 °С в различных концентрациях

Ингибитор	С, мг/л	К, (г/м ² *сут)	γ	Z, %
Na-КМЦ – ПМФК	0	123,71	-	-
	10	29,48	4,19	76,17
	15	28,06	4,40	77,31
	20	22,89	5,40	81,49
	25	21,62	5,72	82,52
	30	21,47	5,76	82,64
Na-КМЦ – НПМФК	0	141,98		
	10	34,95	4,06	75,38
	15	31,19	4,55	78,03
	20	21,73	6,53	84,69
	25	21,35	6,65	84,96
	30	20,13	7,05	85,82
Na-КМЦ – ША-25	0	158,13	1	
	10	24,53	6,44	84,48
	15	22,71	6,96	85,63
	20	19,31	8,18	87,78
	25	19,08	8,28	87,93
	30	18,64	8,48	88,21

С повышением температуры (Табл.2) значения коэффициента торможения и степени защиты двухкомпонентных ингибиторов на основе гетероциклических соединений и полиэлектролитов в эквимольных соотношениях, в зависимости от химической природы второго компонента, возрастают. Для всех исследованных двухкомпонентных систем с повышением температуры наблюдается увеличение значений коэффициента торможения и степени защиты, что свидетельствует о хемосорбционных процессах. Из (Таблица 2) видно, что с изменением температуры композиция ША-

25–Na-КМЦ значения степени защиты увеличиваются и изменяются в пределах от 83,54% до 95,18%.

Эти соединения обладают рядом уникальных свойств, одним из которых является возможность образования при определенных условиях малорастворимых соединений, имеющих полимерное строение. Имея в своем составе одновременно аминогруппу и остаток фосфоновой кислоты, эти соединения обладают широкими возможностями практического использования в комплексонов и аналитических реагентов.

Таблица 2.

Результаты гравиметрического определения степени защиты (Фон-1) (Na-КМЦ), (ША-25), ША-25–Na-КМЦ (Синг.=0,001 %) в при различных температурах

Ингибитор	°С	К, (г/м ² *сут)	γ	Z, %
Фон	20	132,73	-	-
ША-25		28.6	4.64	78.45
Na-КМЦ		59.9	2.73	63.23
ША-25–Na-КМЦ		21.84	6.07	83.54
Фон	40	148,44	-	-
ША-25		27.7	5.36	81.32
Na-КМЦ		54.12	2.74	63.54
ША-25–Na-КМЦ		16.85	8.81	89.65
Фон	60	162,83	-	-
ША-25		15.76	10.33	90.32
Na-КМЦ		58.6	2.78	63.98
ША-25–Na-КМЦ		11.1	14.7	95.18

Согласно экспериментальным данным наибольшее действие среди индивидуальных ингибиторов на скорость коррозии стали при 20°С в проявляет ингибитор ША-25, но исследованные индивидуальные ингибиторы не являются

эффективными, наиболее высокий защитный эффект которых достигает до 78,45% при 20°С и 90,32% при 60°С (Табл.2). Смешанный ингибитор ША-25–Na-КМЦ с увеличением температуры становится более эффективным, степень защиты

которого достигает до 93,65% при 40°C и до 97,12% при 60° С (Табл.3). Такие результаты позволяют сделать вывод о том, что данные ингибиторы химически взаимодействуют с поверхностью стали и

наблюдаются процесса химической адсорбции, о чем свидетельствует увеличения степени защиты при увеличении температуры.

Таблица 3.

**Результаты гравиметрического определения степени защиты (Фон-2)
(Na-KMЦ), (ША-25), ША-25-Na-KMЦ (Синг.=0,001 %) в при различных температурах**

Ингибитор	°C	K, (г/м ² ·сут)	γ	Z, %
Фон	20	156.14	-	-
ША-25		31.21	5.00	80.01
Na-KMЦ		57.87	2.79	64.15
ША-25-Na-KMЦ		24.8	6.29	84.12
Фон	40	165.23	-	-
ША-25		23.31	7.09	85.89
Na-KMЦ		56.58	2.85	64.85
ША-25-Na-KMЦ		17.1	9.66	93,65
Фон	60	166.38	-	-
ША-25		14.32	11.4	91.23
Na-KMЦ		56.37	2.86	65.01
ША-25-Na-KMЦ		4.70	34.7	97,12

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследуемая композиция ША-25-Na-KMЦ наиболее эффективен в нейтральных

средах. Степень защиты данной композиции увеличивается с повышением температуры, что свидетельствует о хемосорбционных процессах.

Список литературы:

1. Wang W., Peter E.J., Zhiyong R., Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel/simulated seawater mixture // Corros. Sci. - UK, 2012, -Vol. 215, -pp. 57-61
2. Bouayed M., Rabaa H., Srhiri A., Saillard J.Y., Ben Bachir A., Le Beuze A., Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium // Corros. Sci. - UK, 1999, -Vol. 41 –pp. 501-509.
3. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И. Влияние двухкомпонентных ингибиторов на коррозию стали в различных пластовых водах // Химическая промышленность. -Санкт-Петербург, 2014. -Т.91. -№6. -С. 37-43. ;
4. Engel R., Lee J., Cohen I. Synthesis of carbon-phosphorus bonds // Florida,-CRC Press LLC- 2000.-187 p.
5. Eshmamatova N.B., Akbarov Kh.I. Quantitive value of effectivity of nitrogen and phosphor-containing ingibitors by the results electrochemical and gravimetical investigations // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Mach-April, 2016. -P. 132-135.
6. Kholikov A.J. Phisico-chemical properties alkilaminomethylen-fosfonovyh inhibitors // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. -Vienna (Austria), 2015.-№11-12. -P.68-71.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 2-(АЛКОКСИ)ОКТИЛТЕЛЛАНОВ****Мусалова Мария Владимировна**

канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
РФ, г. Иркутск
E-mail: musalova@irioch.irk.ru

Хабибулина Альфия Галимулловна

канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
РФ, г. Иркутск
E-mail: almah@irioch.irk.ru

Мусалов Максим Викторович

канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
РФ, г. Иркутск
E-mail: musalov_maxim@irioch.irk.ru

Потапов Владимир Алексеевич

д-р хим. наук, проф., зав. лаб., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
РФ, г. Иркутск
E-mail: v_a_potapov@irioch.irk.ru

Амосова Светлана Викторовна

д-р хим. наук, проф., г. науч. сотр., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
РФ, г. Иркутск
E-mail: amosova@irioch.irk.ru

EFFICIENT SYNTHESIS OF 2-(ALKOXY)OCTYLTELLANES**Maria Musalova**

Cand. Sci., Senior Researcher, A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS
Russia, Irkutsk

Alfiya Khabibulina

Cand. Sci., Researcher, A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS
Russia, Irkutsk

Maxim Musalov

Cand. Sci., Senior Researcher, A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS
Russia, Irkutsk

Vladimir Potapov

DSc, Prof., Head of Lab., A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS
Russia, Irkutsk

Svetlana Amosova

DSc, Prof., Chief Researcher, A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS
Russia, Irkutsk

АННОТАЦИЯ

На основе реакций тетрабромид и тетрахлорид теллура с 1-октеном в присутствии спиртов (1-пропанола или 1-бутанола) разработаны эффективные селективные способы получения ранее неизвестных трибром(2-алкоксиоктил)телланов и трихлор(2-алкоксиоктил)телланов с высокими выходами (90-95%).

ABSTRACT

Based on the reactions of tellurium tetrabromide and tellurium tetrachloride with 1-octene in the presence of alcohols (1-propanol or 1-butanol), efficient selective methods have been developed for the preparation of previously unknown tribromo(2-alkoxyoctyl)tellanes and trichloro(2-alkoxyoctyl)tellanes in high yields (90-95%).

Ключевые слова: тетрабромид теллура, тетрахлорид теллура, 1-октен, 1-пропанол, 1-бутанол.

Keywords: tellurium tetrabromide, tellurium tetrachloride, 1-octene, 1-propanol, 1-butanol.

Введение

В последнее время появилось много принципиально новых данных о свойствах теллуруорганических соединений, которые значительно меняют представление человека об этом классе веществ. Найдены органические соединения теллура, проявляющие высокую биологическую активность и низкую токсичность [1-4]. Полученный на основе тетрахлорида теллура препарат AS101 прошел клинические испытания и рекомендован для лечения раковых больных в сочетании с противоопухолевыми препаратами [4]. В ряду теллуруорганических продуктов, полученных присоединением тетрахлорида теллура к ненасыщенным соединениям, обнаружены вещества с высокой антивирусной активностью [1-3].

Нами систематически изучаются реакции алкоксителлурирования ненасыщенных соединений тетрагалогенидами теллура с целью разработки эффективных методов синтеза новых теллуруорганических соединений с практически полезными свойствами [5-8]. На основе реакций метокси- и этокси-теллурирования 1-алкенов тетрагалогенидами теллура разработаны эффективные способы получения 2-метокси- и 2-этоксиалкилтелланов [5-8]. Однако реакции пропоксид- и бутоксителлурирования линейных 1-алкенов не описаны в литературе. С целью синтеза новых функциональных теллуруорганических соединений нами изучены реакции пропоксид- и бутоксителлурирования 1-октена тетрабромидом и тетрахлоридом теллура в присутствии спиртов (1-пропанола и 1-бутанола).

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (рабочие частоты 400.13, и 100.61 МГц, соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе Thermo Finigan EA 1112.

Трибром(2-пропоксиоктил)теллан (1). К смеси 0.9 г (2 ммоль) тетрабромид теллура и 20 мл 1-пропанола добавили по каплям раствор 0.24 г (2.1 ммоль) 1-октена в 5 мл 1-пропанола. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником при 70-80 °С в течение 18 ч при перемешивании. Смесь фильтровали, растворитель удаляли на ротационном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход: 1.02 г (95%) теллана **1**, твердое темно-желтое вещество, т. пл. 139-141 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.02 т (3H, CH_3), 1.16 т (3H, CH_3), 1.24-1.48 м (8H,

C_4H_8), 1.71-1.79 м (2H, CH_2), 1.90-1.98 м (2H, CH_2), 3.71 т (2H, OCH_2), 4.34-4.42 м (1H, OCH), 4.57-4.68 м (2H, TeCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.1 (CH_3), 13.8 (CH_3), 21.9 (CH_2), 23.3 (CH_2), 25.4 (CH_2), 28.7 (CH_2), 30.6 (CH_2), 32.9 (CH_2), 61.0 (TeCH_2), 66.9 (OCH_2), 78.5 (OCH). Найдено, %: C 24.32; H 4.48; Br 44.26. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Br}_3\text{OTe}$. Вычислено, %: C 24.53; H 4.30; Br 44.51.

Трибром(2-бутоксиоктил)теллан (2) получен аналогично синтезу теллана **1** при использовании 1-бутанола вместо 1-пропанола (время реакции 25 ч при температуре 75-85 °С). Выход: 91%, твердое темно-желтое вещество, т. пл. 127-129 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 0.98 т (3H, CH_3), 1.14 т (3H, CH_3), 1.25-1.44 м (10H, CH_2), 1.51-1.62 м (2H, CH_2), 1.69-1.78 м (2H, CH_2), 3.70 т (2H, OCH_2), 4.32-4.41 м (1H, OCH), 4.45-4.54 м (2H, TeCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 13.1 (CH_3), 13.8 (CH_3), 19.4 (CH_2), 21.9 (CH_2), 25.1 (CH_2), 29.3 (CH_2), 30.5 (CH_2), 31.2 (CH_2), 32.1 (CH_2), 60.9 (TeCH_2), 66.4 (OCH_2), 78.6 (OCH). Найдено, %: 26.31; H 4.73; Br 43.64. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}_3\text{OTe}$. Вычислено, %: C 26.08; H 4.56; Br 43.38.

Трихлор(2-пропоксиоктил)теллан (3). К смеси 0.54 г (2 ммоль) тетрахлорида теллура и 20 мл хлороформа добавили по каплям раствор 0.24 г (2.1 ммоль) 1-октена в 5 мл 1-пропанола. Реакционную смесь нагревали до кипения с обратным холодильником при перемешивании в течение 15 ч. Смесь фильтровали, растворитель удаляли на ротационном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход: 0.745 г (92%) теллана **3**, твердое светло-серое вещество, т. пл. 129-131 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.01 т (3H, CH_3), 1.12 т (3H, CH_3), 1.21-1.47 м (8H, C_4H_8), 1.69-1.77 м (2H, CH_2), 1.89-1.97 м (2H, CH_2), 3.69 т (2H, OCH_2), 4.31-4.39 м (1H, OCH), 4.45-4.56 м (2H, TeCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12.4 (CH_3), 13.5 (CH_3), 21.3 (CH_2), 23.6 (CH_2), 25.8 (CH_2), 28.6 (CH_2), 30.7 (CH_2), 32.7 (CH_2), 68.0 (TeCH_2), 66.8 (OCH_2), 78.1 (OCH). Найдено, %: C 32.37; H 5.53; Cl 26.08. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{OTe}$. Вычислено, %: C 32.60; H 5.72; Cl 26.24.

Трихлор(2-бутоксиоктил)теллан (4) получен аналогично синтезу теллана **3** при использовании 1-бутанола вместо 1-пропанола (время реакции 24 ч). Выход: 90%, твердое светло-серое вещество, т. пл. 121-123 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 0.99 т (3H, CH_3), 1.13 т (3H, CH_3), 1.21-1.50 м (10H, CH_2), 1.53-1.63 м (2H, CH_2), 1.67-1.77 м (2H,

CH₂), 3.68 т (2H, OCH₂), 4.31-4.39 м (1H, OCH), 4.46-4.55 м (2H, TeCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ, м.д.: 13.2 (CH₃), 13.9 (CH₃), 19.8 (CH₂), 21.5 (CH₂), 25.6 (CH₂), 29.2 (CH₂), 30.4 (CH₂), 31.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 66.3 (OCH₂), 67.9 (TeCH₂), 78.7 (OCH). Найдено, %: 34.59; Н 5.84; Cl 25.12. C₁₂H₂₅Cl₃OTe. Вычислено, %: С 34.37; Н 6.01; Cl 25.37.

Результаты исследования и их обсуждение

Установлено, что реакции пропоксид- и бутокси-теллурирования 1-октена тетрабромидом теллура можно осуществить при нагревании реагентов в

растворе соответствующего спирта (1-пропанола или 1-бутанола). Алкоголиза связи теллур-бром в тетрабромиде теллура и в продукте реакции при этом не происходит. Реакции алкоксителлурирования реализованы при нагревании смеси тетрабромид теллура с 1-октеном в 1-пропаноле (при температуре 70-80°C) и 1-бутаноле (75-85°C) с образованием ранее неизвестных трибром(2-пропоксиоктил)теллана (1) и трибром(2-бутоксиоктил)теллана (2) с выходами соответственно 95% и 91%.

В отличие от тетрабромид теллура, тетрахлорид теллура подвергается алкоголизу по связи теллур-хлор при нагревании в спиртах [6-8]. Однако нами показано, что реакции алкоксителлурирования тетрахлоридом теллура могут быть реализованы при нагревании смеси тетрахлорида теллура с 1-октеном в хлороформе с добавкой соответствующего спирта. При объемном соотношении хлороформа и спирта (1-пропанола или 1-бутанола) 4 : 1 реакции алкого-

лиза по связи теллур-хлор не наблюдается, что открывает возможность получения трихлор(2-алкоксиоктил)телланов. На основе этой реакции разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных трихлор(2-пропоксиоктил)теллана (3) и трихлор(2-бутоксиоктил)теллана (4) с выходами 92% и 90%, соответственно.

Следует отметить высокую селективность реакций. Присоединение тетрагалогенидов теллура происходит по терминальному атому углерода двойной связи 1-октена. Образования изомерных соединений в реакциях не наблюдается.

Строение полученных соединений 1-4 доказано методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C и подтверждено данными элементного анализа. Значения химических сдвигов *sp*³-гибридизованного атома углерода групп CH₂TeBr₃ (~61 м.д.) и CH₂TeCl₃ (~68 м.д.) в спектрах ЯМР ¹³C синтезированных соединений 1-4 соответствуют значениям сигналов этих групп в полученных нами ранее продуктах метокси- и этокси-

сителлурирования 1-октена тетрагалогенидами теллура [7,8].

Спектральные исследования проведены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Выводы

На примере 1-октена впервые показана возможность проведения реакций пропоксид- и бутокси-теллурирования линейных 1-алкенов тетрагалогенидами теллура. На основе этих реакций разработаны эффективные селективные способы получения ранее неизвестных трибром(2-алкоксиоктил)телланов и трихлор(2-алкоксиоктил)телланов.

Список литературы:

1. Ba L.A., Döring M., Jamier V., Jacob C. Tellurium: an element with great biological potency and potential // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2010. – Vol. 8, No 19. – P. 4203-4216. DOI: 10.1039/c0Ob00086h
2. Tiekink E.R.T. Therapeutic potential of selenium and tellurium compounds: Opportunities yet unrealized // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41, No 21. – P. 6390-6395. DOI: 10.1039/C2DT12225A
3. Cunha R.L.O.R., Gouvea I.E., Juliano L. A glimpse on biological activities of tellurium compounds // *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. – 2009. – Vol. 81, No 3. – P. 393-407. DOI: 10.1590/S0001-37652009000300006
4. Halpern G., Sredni B. The effect of the novel tellurium compound AS101 on autoimmune diseases // *Autoimmunity Reviews*. – 2014. – Vol. 13, No 12. – P. 1230-1235. DOI: 10.1016/j.autrev.2014.08.003

5. Potapov V.A., Musalova M.V., Udalova S.I., Musalov M.V., Khabibulina A.G., Amosova S.V. Highly efficient regioselective synthesis of organotellurium compounds based on the reactions of tellurium tetrachloride with 1-alkenes // *Arkivoc.* – 2017. – Vol. 2017, Part III. – P.326-334. DOI: 10.24820/ark.5550190.p010.272
6. Мусалова М.В., Удалова С.И., Мусалов М.В., Потапов В.А., Амосова С.В. Реакции тетрахлорида теллура с гепт-1-еном // *Журнал органической химии.* – 2016. – Т. 52, № 10. – С. 1516-1517. DOI: 10.1134/S1070428016100225
7. Удалова С.И., Мусалова М.В., Мусалов М.В., Потапов В.А., Амосова С.В. Региоселективный синтез функциональных телланов на основе тетрагалогенидов теллура и окт-1-ена // *Журнал органической химии.* – 2017. – Т.53, № 5. – С.647-650. DOI: 10.1134/S1070428017050025
8. Мусалова М.В., Мусалов М.В., Удалова С.И., Хабибулина А.Г., Албанов А.И., Потапов В.А., Амосова С.В. Реакции этоксителлурирования терминальных алкенов тетрагалогенидами теллура // *Журнал органической химии.* – 2018. – Т. 54. – Вып. 9. – С. 1279-1282. DOI: 10.1134/S1070428018090038

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

Часть 2

№ 11(65)
Ноябрь 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 05.11.19. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,75. Тираж 550 экз.

Издательство «МЦНО»
123098, г. Москва, улица Маршала Василевского, дом 5, корпус 1, к. 74
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