UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 2(68)

Февраль 2020

Москва
2020

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;

Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;

Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;

Винокурова Наталья Владимировна – канд. биол. наук;

Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

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

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

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

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 2(68). М., Изд. «МЦНО», 2020. – 96 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/2-69>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.68.2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2020 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Общая биология	5
Микробиология	5
СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК	5
Халимова Шахина Эминжановна	
Почвоведение	8
ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЕЧНИКОВЫХ ПОЧВ ФЕРГАНСКОЙ ОБЛАСТИ И ИХ ПУТИ К УЛУЧШЕНИЮ	8
Зокирова Саноат Хамдамовна	
Акбаров Рахматилло Файзуллаевич	
Кадирова Нафиса Баннобовна	
Махсталиев Навруз Солижон угли	
ИЗУЧЕНИЕ РЕЖИМА ОРОШЕНИЯ ХЛОПЧАТНИКА В УСЛОВИЯХ ГИДРОМОРФНЫХ ПОЧВ	12
Зокирова Саноат Хамдамовна	
Халматова Шохиста Мадаминовна	
Абдуллаева Махсуда Тулановна	
Хаджибалаева Нозима Маъмуровна	
Физико-химическая биология	16
Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)	16
ПОЛУЧЕНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ПРОТОПЛАСТОВ У ГРИБОВ – ПРОДУЦЕНТОВ ЦЕЛЛЮЛАЗ	16
Мухаммадиев Бахтиёр Курбанмуратович	
Ахмедова Захро Рахматовна	
Усманов Нурбек Абдураимович	
Химические науки	21
Аналитическая химия	21
ИССЛЕДОВАНИЕ pH-ФУНКЦИИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИНГИДРОНОМ	21
Аронбаев Сергей Дмитриевич	
Аронбаев Дмитрий Маркиэлович	
Холмирзаева Хилола Норбой-кизи	
Исакова Дилноза Тошевна	
Нармаева Гавхар Зарифовна	
Биоорганическая химия	31
ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ CO ₂ ЭКСТРАКЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ	31
Мухаммадиев Баходир Темурович	
Джураева Лайло Рахматиллаевна	
СИНТЕЗ ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА МАТКИ МЕДОНОСНОЙ ПЧЕЛЫ APIS MELLIFERA	34
Джумакулов Тургунбой	
Турдибаев Жахонгир Эралиевич	
Таджиева Сарвиноз Хасанбой кизи	
Высокомолекулярные соединения	37
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ В МАТРИЦЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА BOMBYXMORI МЕТОДОМ ОСАДИТЕЛЬНОЙ КОАЦЕРВАЦИИ	37
Кличева Оля Бахтияровна	
Рашидова Сайера Шарафовна	
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ШЛИХТУЮЩИХ ИНГРЕДИЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ	41
Раззоков Хасан Каландарович	
Назаров Сайфулла Ибодуллоевич	
Назаров Нурулло Ибодуллоевич	
Ортиков Шерзод Шароф угли	

Коллоидная химия	46
ИЗОТЕРМА И ТЕПЛОТА АДсорбЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА И Н-ГЕКСАНА НА ПОЛИГИДРОКСИАЛЮМИНИЕВЫХ АДсорбЕНТОВ Хандамов Даврон Абдикадирович Хакимова Гўзал Рахматовна Бекмирзаев Акбарбек Шухратович Дониёров Сарвар Алланазарович	46
Неорганическая химия	51
СИНТЕЗ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРОКСИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ Зарипова Райима Шариповна Ахмедова Нилуфар Баходировна	51
ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННО ЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С d-МЕТАЛЛАМИ АЦЕТАМИДА И ТИОСЕМИКАРБАЗИДА Нуралиева Гўзал Абдухамидовна Пиримова Меҳрибон Асрор қизи	55
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЗГОНКИ МЕТАЛЛОВ В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЯХ Нимчик Алексей Григорьевич Усманов Хикматулла Лутфулаевич Кадирова Зулейха Раимовна	62
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕЗ ЦИАНАМИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ АММИАКА, ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ИЗВЕСТИ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ДЖАМАКАЙСКОГО ИЗВЕСТНЯКА Панжиев Арзикул Холлиевич Панжиев Олимжон Холлиевич Тоиров Закир Календарович	68
РАЗЛОЖЕНИЕ И ПРОМЫВКИ МЫТОГО ОБОЖЖЁННОГО ФОСФОКОНЦЕНТРАТА ЦЕНТРАЛЬНОГО КЫЗЫЛКУМА Розиқова Дилшода Абдуллажановна Собиров Мухторжон Махаммаджанович Хамдамова Шохида Шерзодовна Рахимов Холмирзо	72
Нефтехимия	76
ВОЗМОЖНОСТЬ ОЧИСТКИ ЦИРКУЛИРУЮЩЕГО ДЭА-РАСТВОРА ОТ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ДРУГИХ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ АДсорбЦИОННЫМ СПОСОБОМ Менглиев Шерзод Шоимович Игамкулова Наргиса Абдувалиевна Тураев Толиб Бозорович Муталов Шухрат Ахмаджонович	76
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ ДИЭТАНОЛАМИНА Менглиев Шерзод Шоимович Игамкулова Наргиса Абдувалиевна Тураев Толиб Бозорович Муталов Шухрат Ахмаджонович	80
Органическая химия	84
СИНТЕЗ 1,7,7-ТРИМЕТИЛ-2-(2-ФЕНИЛЭТИНИЛ)БИЦИКЛО-[2.2.1]-ГЕПТАНОЛА-2 В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКО ОСНОВНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Отамухамедова Гузал Камариддиновна Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич Тиркашева Сарвиноз Исок кизи	84
Физическая химия	91
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИИ АЦЕТОНА В СМЕСИ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ МЕТОДОМ СОРбЦИИ Атоев Эхтиёр Худоёрович	91

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ

МИКРОБИОЛОГИЯ

СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК

*Халимова Шахина Эминжановна**ассистент Бухарского государственного университета,**Узбекистан. г. Бухара**E-mail: b_sspo_devon@mail.ru*

STRUCTURES AND FUNCTIONS OF BIOLOGICAL CELLS

*Shakhina Halimova**Assistant of Bukhara State University**Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются межклеточные вещества, присутствующие во внеклеточных организмах, их структура и функции в живых организмах. Анализируются жизненно важные свойства клеток от белков, уточняется роль гликокаликсов в пассивном транспорте эпителиальных клеток. Уточняются эндоплазматический вид мембран, приводятся характеристические свойства видов этих мембран а также роль этих клеток при синтезе липидов и гликогенов.

ABSTRACT

The article considers intercellular substances present in extracellular organisms, their structure and functions in living organisms. The vital properties of cells from proteins are analyzed, the role of glycocalyxes in the cleavage of epithelial cells is specified. The endoplasmic appearance of the membranes is specified, the characteristic properties of the types of these membranes, as well as the role of these cells in the synthesis of lipids and glycogens, are given.

Ключевые слова: многоклеточный организм, клеточная теория, одноклеточный организм, цитоплазма, метаболизм, гликокаликс, гликопротеиды, плазматические мембраны, биологические мембраны.

Keywords: multicellular organism, cellular theory, unicellular organism, cytoplasm, metabolism, glycocalyx, glycoproteins, plasma membranes, biological membranes.

Клетка - это элемент организма, способный жить самостоятельно, создавать и развивать себя. Клетка является основой строения и жизнедеятельности всех живых организмов и растений. Клетки могут существовать как в качестве самостоятельного организма, так и в составе многоклеточных организмов (тканевых клеток). Термин «клетка» был предложен английским микроскопистом Р. Хука. Особый раздел клеточной биологии является темой цитологических исследований. Дальнейшее систематическое изучение клеток началось в 19 веке. Одной из крупнейших научных теорий того времени была Теория клеток, которая подтвердила единство структуры всех живых существ. Изучение любой жизни на клеточном

уровне является основой современных биологических исследований.

Структура и функции каждой клетки характерны для всех клеток, отражая единство, которое исходит от первичного органического вещества. Характеристики различных клеток являются результатом их специализации в процессе эволюции. Таким образом, все клетки одинаково регулируют обмен веществ, удваивая и используя свои наследственные материалы, поглощая и потребляя энергию. В то же время разные одноклеточные организмы (амёбы, туфельки, инфузории и т.д.) довольно сильно различаются размерами, формой, поведением.

Клетки у человека и животных отличаются по размеру, форме и структуре. Клетки имеют разные

формы в зависимости от их функции. В жидкой среде клетки сильно изменчивы и вызывают псевдоподию. Клетки, которые находятся близко друг к другу, однако, имеют особую форму. Например, эпителиальная клетка кожи является плоской, сократительной, а мышечные клетки находятся в форме двуколки. Нервные клетки, которые изменяют пульс, будут иметь более длинные опухоли. Клетки у человека и большинства млекопитающих имеют размер от 5-7 до 200 мкм.

Жизненные свойства клетки зависят от белка, который она содержит. Новый метаболизм является основой жизненного процесса в клетке. Это поглощение или превращение веществ в промежуточной среде в цитоплазму (естественный синтез) - растворение веществ в цитоплазме до энергии клетки: рост определенных частей цитоплазмы, образующихся при образовании белка и углерода воды. Это можно рассматривать как непрерывную структуру под электронным микроскопом. Поскольку гликокаликс является самым внешним слоем, он играет важную роль в коммуникации клетки с внешней средой. Химический состав зоны гликокаликса отличается от химического состава различных клеток.

В некоторых клетках гликокаликс богат ферментами, которые расщепляют вещества, тогда как гликопротеиды в других клетках обладают иммунологическими свойствами. Гликокаликс играет важную роль в расщеплении и смещении эпителиальных клеток кишечника (энтероцитов) на микрососудистой мембране. Он сохраняет энтероцитные клетки под воздействием химических веществ и определенных микробов, определяя силу апикальной части микрососудистой части клетки.

Средняя зона состоит из плазматической мембраны (плазмолеммы), наиболее важной и сложной структуры плазматической коры. Плазматические мембраны имеют элементарную биологическую мембранную структуру и состоят из миопротеидов. Он состоит из тонкого среза цитоплазмы, который касается плазматической мембраны в четких поперечных срезах. Здесь это заканчивается отсутствием органоидов от цитоплазмы до микроэлементов. Это определяется образованием псевдотел и образованием биоточек в процессах фагоцитоза и пиноцитоза.

Эндоплазматический ретикулум - гранулярные и беззерновые эндоплазматические виды различаются в зависимости от рибосом в мембране. Эндоплазматический вид состоит из системы внутриклеточных протоков, вакуолей и цистерн, окруженных плазматической мембраной. Гранулярная эндоплазматическая сетка хорошо развита в секреторных клетках, таких как клетки поджелудочной железы и клетки печени, толщина мембран эндоплазматических видов составляет 4-7,5 нм, рибонуклеопротеидные зерна расположены на внешней стороне, зернистая передняя мембрана ядра зернистая также связан с цистернами.

Гранулярная эндоплазматическая сетка хорошо развита в клетках, которые продуцируют оксил.

Гладкая эндоплазматическая сетка хорошо развита в клетках, которые продуцируют небелковые продукты (клетки желудка). В основном он участвует в синтезе липидов, гликогена. Слизистая эндоплазматическая сетчатка обнаружена в сальных железах. В то же время сеть участвует в расщеплении гликогена.

В конце гидролитического расщепления образуются окаменелые тела, которые являются полностью фагоцитированным материалом. Образование лизосом связано с передним G-комплексом. Первичные лизосомы расположены вокруг переднего резервуара G в виде небольших пузырьков или плотных тел. Присутствие кислой фосфатазы в переднем G-комплексе указывает на то, что передний G-комплекс играет роль в образовании лизосом. Ферменты лизосомы синтезируются эндоплазматическим типом. Лизосомы также образуются из плазматической мембраны.

Цитоплазматические включения - входные данные являются непостоянными компонентами цитоплазмы. Они вызваны проникновением веществ из внешней среды в процессе внутриклеточного метаболизма, секреции и образования пигментов, а также фагоцитоза.

Под микроскопом вставки видны в виде гранул или жидких вакуолей различной интенсивности. Химический состав добавок различен. Есть несколько групп, чтобы сделать:

1. Глубокие добавки (жиры, протеиновые гранулы, наборы гликогена, витамины)
2. Секреторные соединения (зимогенные гранулы и другие вещества: гемоглобин, меланин, мигрофусин и др.)
3. Экспрессорные входы (желчная кислота, мочевины)
4. Пигментные добавки (гемоглобин, меланин, мигрофусин и др.)

Другим важным компонентом растительной клетки являются ее бляшки. Существует три вида пластмасс: хлоропласт - зеленые пластиды, хромопласт - красные или другие цветные пластинки, лейкопласты - бесцветные пластиды. Растительная клетка также содержит вакуоли. Клеточный сок хранится в них. Известно, что вакуольная часть цитоплазмы клетки называется тонопластом. С возрастом клеток тонопласт увеличивается с ростом вакуолей. У животных существует вакуум пищеварения и сокращения. Таким образом, клеточная стенка (состоящая из целлюлозы в растении) является основным органоидом, который дифференцирует вакуоли, пластиды, клетки растений и животных. Пластины содержат хлорофилл, хлорофилл, ксантофилл, феноксантиновые пигменты, а также некоторые ароматические соединения.

Как правило, молодая клетка с протопластом, который является просто плодом, имеет множество небольших вакуолей с округлой или вытянутой формой. Эти вакуоли заполнены растворенными веществами и коллоидом в форме геля. Вакуоли затем растут и становятся системой трубок, заполненных кле-

точным соком. Затем вакуоли частично сокращаются, увеличиваются, соединяются, уменьшаются в количестве и округляются. За это время вода в вакуолях увеличивается, и большинство растворенных веществ в вакууме становятся нейтральными. Тогда реальные решения формируются. Вакуоли затем до-

бавляют в одну большую центральную вакуоль. Протоплазма в это время расположена вокруг клеточных стенок; Ядром этого слоя является. В некоторых случаях ядро находится в центре клетки; заключен в субклеточную протоплазму клетки с помощью выдвижных ящиков и пластинок, проходящих через полость вакуолей протоплазмы, окружающих ее.

Список литературы:

1. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. М.: Высшая школа, 1993.
2. Ганиев М.М., Недорезков В.Д. Химические средства защиты растений. М.: Колос, 2006.
3. Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. Биологическая химия. М.: Высшая школа, 2000.
4. Кольман Я., Рём К.-Г. Наглядная биохимия. М.: Мир, 2000.
5. Николаев А.Я. Биологическая химия. М.: Медицинское информационное агентство, 2004.
6. Тейлор Д., Грин Н., Стаут У. Биология: в 3 т. М.: Мир, 2001.

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЕЧНИКОВЫХ ПОЧВ ФЕРГАНСКОЙ ОБЛАСТИ И ИХ ПУТИ К УЛУЧШЕНИЮ

Зокирова Саноат Хамдамовна

д-р с.-х. наук, Ферганский государственный университет,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: r_akbarov77@mail.ru

Акбаров Рахматилло Файзуллаевич

ассистент, Ферганский государственный университет,
Узбекистан, г. Фергана,
E-mail: r_akbarov77@mail.ru

Кадирова Нафиса Баннобовна

ассистент, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: nodira7819@mail.ru

Махсталиев Навруз Солижон угли

студент, Ферганский государственный университет,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: r_akbarov77@mail.ru

CHARACTERISTICS OF PEBBLE SOILS IN THE FERGHANA REGION AND THEIR PATH TO IMPROVEMENT

Zokirova Sanoat

Doctor of Agricultural Sciences, Ferghana State University,
Uzbekistan, Ferghana,

Akbarov Rakhmatillo

assistant, Ferghana State University,
Uzbekistan, Ferghana,

Nafisa Kadirova

assistant, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Makhstaliyev Nowruz

student of the Ferghana state University,
Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

Для выращивания сельскохозяйственных культур в условиях галечниковых почв потребуется больше водно-питательных ресурсов, чем в типичных сероземах. В связи с незначительным количеством пылевато-иловатых фракций влагосодержащие свойства галечниковых почв низки. Кроме того, они характеризуются малым содержанием гумуса.

Влияние в галечниковых почвах навозы из расчета 30 т/га осуществление полива способствует повышению увеличения количества гумуса в почве.

ABSTRACT

For growing crops in pebble soils, more water and nutrient resources will be required than in typical gray soils. Due to the small amount of dusty-silt fractions, the moisture-containing properties of pebble soils are low. In addition, they are characterized by a low humus content.

The influence of manure at a rate of 30 t / ha in pebble soil irrigation contributes to an increase in the amount of humus in the soil.

Ключевые слова: вода, адырных земель, камней, гумуса, фракций, погода, галечниковые почвы, серозём, сельское хозяйство.

Keywords: water, adyr lands, stones, humus, fractions, weather, pebble soils, gray earth, agriculture.

Галечниковых почвы по Ферганской долине распространены повсюду, начиная от Ошского области Киргизии кончая Худжандом в Республике Таджикистане. Продуктивность этих почв на 50 % по сравнению с обычной сероземной почвой. Для выращивания сельскохозяйственных культур в условиях галечниковых почв потребуется больше водно-питательных ресурсов, чем в типичных сероземах. В связи с незначительным количеством пылевато-иловатых фракций влагосодержающие свойства галечниковых почв низки. Кроме того, они характеризуются малым содержанием гумуса. С целью улучшения агрохимических и агрофизических свойств этих почв нами проводится полевые опыты в фермерских хозяйствах. При этом мы поставили перед собой следующие задачи: а) Изучить влияние внесения навоза на продуктивность почвы на фоне высоких доз минеральных удобрений; б) Определить влияние водного режима почвы на динамику в ней гумуса, азота, фосфора и калия.

Сильная склетность галечниковых почв практически исключает возможность механической обработки их. Поэтому сады на галечниковых землях с поверхностным залеганием камней с момента посадки и на протяжении всего периода эксплуатации содержатся под естественным задернением. Из-за невозможности обработки почвы и заделки органических удобрений естественный травяной покров здесь рассматривается в качестве основного источника обогащения галечниковых почв органическим веществом и решающим фактором повышения их плодородия.

При достаточной обеспеченности водой и внесении минеральных удобрений естественная травянистая растительность под плодовыми насаждениями на галечниковых землях способна образовывать большое количество биомассы. Огромное количество органического вещества, ежегодно поступающее в почву с отмирающими органами и частями растений невозможно компенсировать путем внесения органических удобрений, так как даже при наличии в достаточном количестве удобрений их практически невозможно заделать в почву в связи с сильной ее каменистостью.[1]

На галечниковых землях при задернении у плодовых растений формировалась четко выраженная корневая система со значительным радиусом распространения корней в горизонтальном направлении. До 80-90 % их количества размещается в 0-10-20 санти-

метровом слое мелкозема. Значительная часть корней сосредотачивается почти у самой поверхности, на глубине всего 3-5 см, хотя мощность мелкоземистого слоя обеспечивает более глубокое залегание. У взрослых /20-летних/ деревьев скелетные корни достигают глубины 150-200 см. Но основной зоной размещения корневой системы на галечниках остается мелкоземистый покров наносов и переходной горизонт.

Таким образом, при задернении корни плодовых растений могут не менее активно расти и развиваться, чем при механической обработке почвы.

Как известно, с ростом корневой системы коррелятивно связан рост надземной части плодовых деревьев.

Показано важное значение травяного покрова как компонента создаваемого на мелиорируемых галечниковых землях садового агроценоза и необходимость его регулирования.

Изучены различные режимы скашивания травостоя как способ повышения его фитомелиоративного эффекта и продуктивности садовых насаждений.[2]

Практическая ценность. На основании проведенных исследований разработаны системы содержания и удобрения плодового сада в специфических почвенных условиях, обеспечивающие повышение стабильности плодоношения и продуктивности плодовых культур, рентабельности садоводства на малопригодных для сельского хозяйства землях.

В связи с поставленной целью проведены исследования, направленные на решение следующих задач:

- изучить влияние регулирования травяного покрова в саду путем частоты скашивания на почвенное плодородие и продуктивность садовых растений;
- установить оптимальные дозы и сочетания минеральных удобрений для плодовых насаждений, создаваемых на галечниковых землях;
- выявить эффективность применения дробного азотного удобрения при выращивании садовых культур в условиях сильно дренируемых почв;

Научная новизна. Впервые в условиях галечниковых земель изучено влияние различных доз азотных и сочетания видов минеральных удобрений на питательный режим скелетных почв, рост и продуктивность яблони. Выявлена эффективность применения в садах на этих почвах дробного азотного удобрения.

В контрольные опытные делянки засевали районированный сорт хлопчатника С-6524. За все годы

исследования нами проводилось фенологическое наблюдение и учет по изучению разный полив скорости роста главного стебля. В контрольных вариантах, при поливе по схеме полива 3-6-1 содержание гумуса было на 0,119 % больше чем при схеме полива 2-5-1. Это свидетельствует о том в маломощных галечниковых почвах при нормальной влажности (64-70 % от ППВ) превращение растительных (корней, опавших листьев и других частей гузпаи) в гумус происходит более интенсивно. Таким образом, внесении в галечниковые почвы органических удобрений в порядке 30 тонн гектар в течение 3-х лет повышает плодородие почвы, тем самым обеспечивает получение высоких и качественных урожаев хлопчатника и других культур. Осуществление навоз оборота с улучшением водного режима почвы еще более повышает ее плодородие. В опытах применялся режим полива по схемам 2-5-1 и 3-6-1 с нормой расхода воды соответственно 6540 из/га и 6912 м²/га., т.е. придерживалась одинаковая норма как на опытах первых трех лет. Следовательно, нормы поливов и их кратность не менялись. Перед каждым поливом хлопчатника по двум схемам нами была определена влажность почвы. При этом мы убедились в том, что при поливе по схемам 2-5-1 в связи с быстрым осушением почвы галечниковых земель двух хозяйств влажность почвы была на 10-15% меньше чем от нормы особенно в период цветения и плод образования. Это привело к определенному увяданию тканей растений и в свою очередь к опадению плодовых органов. При поливе по схеме 3-6-1 влажность почвы перед каждым поливом составляла 70, 2-69,1 (за вегетационный период) процента от ППВ. Полив хлопчатника по схеме 3-6-1 положительно повлиял на ряд факторов, обеспечивающих высокие урожаи. Например, определение по схеме 3-6-1 показало, что внесение органических удобрений на фоне высоких доз минеральных удобрений способствует увеличению содержания азота, подвижного фосфора, калия и других элементов питания, в различных ее горизонтах, чем при поливе по схеме 2-5-1. Как известно, в почве с достаточным количеством гумуса и питательных элементов содержания больше микроорганизмов, так как нормальная [3].

Аэрация оптимальная влажность, начиная с элементов питания способствуют быстрому размножению микроорганизмов. Улучшение деятельности микроорганизмов, в свою очередь, приводит к повышению плодородия почв. Таким образом, внесение в галечниковые почвы навозы из расчета 30 т/га осуществление полива по схеме 3-6-1 способствует повышению увеличения количества гумуса в почве в

последние годы, повышению содержания азота и подвижного фосфора. Как выше отмечалось в опытные деланки в двух хозяйствах был засеян сорт хлопчатника С-6524. После проводили 5-12 апреля тракторной сеялкой с шириной 60 см и густотой стояния 105 тыс./га (в типичных сероземах густота стояния данного сорта 85-90 тыс/га). В течение последние трех лет с опытных деланок двух хозяйств с густотой стояния 105 тыс/га получили высокий урожай по сравнению до внесения навоза урожайность хлопчатника была достаточно высока особенно при поливе по схеме 3-6-1. В Узбекистане осваиваются значительные площади адырных земель в основном представление скелетными типичными сероземами, подверженными в той или иной степени эрозии. Только в Ферганской области площадь мелкоземистой-скелетных (галечниковых) почв составляет более 140 тыс/га. Эти почвы интенсивно осваиваются, однако агротехника возделывания хлопчатника плодовых культур фермерское хозяйства. Предлагает оценивать устойчивость почвы к выдуванию по наличию в ней почвенных агрегатов крупнее 0,84 мм. Большое количество таких агрегатов придает почве высокую устойчивость к ветровой эрозии. Стерня высотой 15 см ширины полосы 0,9 м будет улавливать в среднем 85% почвенных частиц. Гребни, запаханые поперек направления господствующих ветром, задерживают почвенные частички, перемещающиеся перекачиванием. Одним из средств защиты орошаемых почв от ветровой эрозии К.М.Мирзажанов считает кулисные посевы из пшеницы, кукурузы, ржи и других культур. Специальные опыты показали, что коробочек на хлопчатнике на участке с кулисами 6,5 или 35 % больше чем на ошущенном месте -4,8. В других условиях, например, в Средней Азии, где почвы пустынные сероземные, крайне недостаточно влаги, и без искусственного увлажнения (орошения) невозможно получить высокие урожаи сельскохозяйственных культур. Речные воды, которые в основном используют для орошения сельскохозяйственных культур на территории Узбекистан распределены неравномерно. Условий Узбекистана разработаны против-дефляционные мероприятия, осуществлено гидромодульное районирование, изучены режимы орошения сортов хлопчатника в зависимости от почвенно-климатических факторов. Установлены схемы, сроки, способы поливов. Однако вопросы получения высоких урожаев хлопчатника на вновь осваиваемых орошаемых скелетных дефелированных светлых сероземах изучены недостаточно, а режимы орошения и питания различных сортов мало не изучены [4].

Список литературы:

1. Зокирова С. Влажность и полевая влагоемкость почв // Ўзбекистон кишлок хўжалиги журнали. – Тошкент, 2009. №8.
2. Юлдашев Г., Зокирова С., Исагалиев М. Орошаемых земельный фонд Ферганской долины // Ўзбекистон кишлок хўжалиги журнали. – Тошкент, 2008. №8.
3. Закирова.С., Эгамбердиев С. Характер развития корневой системы хлопчатника при различных режимах орошения в условиях галечниковых почв. Центральная Азия проблемы опустынивания журнал. – Ашхабад, 2000. № 22.

4. Закирова.С.Х. Режим орошение различных сортов хлопчатника на склети дефелированных светлых сероземов Ферганской долины. Автореферат. Ташкент 1987.
5. Генезис пустынно-песчаных почв Центральной Ферганы // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. Зокирова С.Х. [и др.]. 2019. № 12(69). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8588> (дата обращения: 14.01.2020).

ИЗУЧЕНИЕ РЕЖИМА ОРОШЕНИЯ ХЛОПЧАТНИКА В УСЛОВИЯХ ГИДРОМОРФНЫХ ПОЧВ

Зокирова Саноат Хамдамовна

д-р с.-х. наук, Ферганский государственный университет,
Узбекистан, г. Фергана,
E-mail: r_akbarov77@mail.ru

Халматова Шохиста Мадаминовна

канд. с.-х. наук, Ферганский государственный университет,
Узбекистан, г. Фергана,
E-mail: r_akbarov77@mail.ru

Абдуллаева Махсуда Тулановна

канд. с.-х. наук, Ферганский государственный университет,
Узбекистан, г. Фергана,
E-mail: r_akbarov77@mail.ru

Хаджибалаева Нозима Маъмуровна

Ассистент, Ферганский государственный университет,
Узбекистан, г. Фергана,
E-mail: r_akbarov77@mail.ru

STUDY OF THE COTTON IRRIGATION MODE UNDER CONDITIONS OF HYDROMORPHIC SOILS

Zokirova Sanoat

Doctor of Agricultural Sciences, Ferghana State University,
Uzbekistan, Ferghana,

Halmatova Shahista

Ph D. of Agricultural Sciences, Ferghana State University,
Uzbekistan, Ferghana,

Abdullayeva Mahsuda

Ph D. of Agricultural Sciences, Ferghana State University,
Uzbekistan, Ferghana,

Hajibalayeva Nosema

assistant, Ferghana State University,
Uzbekistan, Ferghana,

АННОТАЦИЯ

Изучение режима орошения хлопчатника на гидроморфных почвах с близким залеганием слабоминерализованных грунтовых вод, который обеспечивал урожай хлопка-сырца с ранним созреванием, не ухудшая мелиоративного состояния земель.

ABSTRACT

Study of the regime of irrigation of cotton on hydromorphic soils with a close occurrence of weakly mineralized groundwater, which ensured the harvest of raw cotton with early maturation, without leaving the land reclamation state.

Ключевые слова: орошения, почвы, грунтовые вод, хлопчатник, урожай, вегетация.

Keywords: irrigation, soil, groundwater, cotton, crop, vegetation.

Исследования проводилось нами на староорошаемых среднескучтурованных землях Центральной Ферганы на территории Язъяванского района Ферганской области.

Почва опытного участка с верху песчаная, и низу лугового-сазовая, по механическому составу от среднего до тяжелого. Грунтовые воды в вегетационный

период колеблются от 1,2 до 1,4 м, имеются горизонтальные открытые дренажи глубиной 2,5 м расстояние между ними 500 м.

Таблица 1.

Схема опыта

№ варианта	Схема полива			
		До цветения	Цветение-плодообразование	Созревание
1	Хозяйственная схема			
2	0-2-1	-	1200-1300	900
3	1-2-1	900	1000	900
4	1-3-1	900	1000-1100	900

В задачу опыта входило изучение режима орошения хлопчатника на гидроморфных почвах с близким залеганием слабоминерализованных грунтовых вод, который обеспечивал урожай хлопка-сырца с ранним созреванием, не ухудшая мелиоративного состояния земель. Размер делянок составлял 960 м² т.е. четыре прохода сеялки, подопытная площадь – 1,54 га, длина каждой делянки – 100 м, ширина – 9,6 м.

На опытном участке проводили зяблевую вспашку на глубину 28-30 см. после выжи в марте проводили промывные поливы. Предпосевная обработка почвы состояла из боронования-чизелевания-боронования-малования. Хлопчатник сеяли тракторной сеялкой 20 апреля рядовым способом, междурядья –

0,6 м, высеваемый сорт хлопчатника –С-6524. С появлением всходов проводили прореживание, после чего оставляли на каждый погонный метр 6-7 растений. Междурядная обработка проводилась трактором культиватором согласно схеме поливов.

Как известно, в условиях с близким залеганием грунтовых вод и тем, где проведены поливы, первый вегетационный полив проводится в более поздний срок, т.к. запас влаги в почве может обеспечить потребности хлопчатника до наступления фазы цветения. Исходя из этого, первый полив мы начали июня. В таблице 2 проводятся сроки и оросительная норма поливов.

Таблица 2.

Сроки проведения, поливные и оросительные нормы.

№ варианта	Наименование элементов полива	Поливы					Оросит. Норма м ³ /га	Схема полива
		1	2	3	4	5		
1	Сроки полива	12.06	12.07	28.07	17.08			
	Влило воды, м ³ /га	1000	1100	1150	1000		4250	1-3-0
2	Сроки полива	28.06	30.07	27.08				
	Влило воды, м ³ /га	1063	1121	1227			3411	0-2-1
3	Сроки полива	10.06	10.07	3.08	30.08			
	Влило воды, м ³ /га	900	1000	1100	950		3950	1-2-1
4	Сроки полива	6.06	28.06	18.07	8.07	28.08		
	Влило воды, м ³ /га	960	1150	1150	1100	950	8210	1-3-1

Проведение полевых опытов показали, что на старопахотных, с близким залеганием грунтовых вод, подверженных засолению почвах необходимо применять более повышенные поливные нормы для ослабления концентрации почвенного раствора. На опытном участке для проведения промывных и вегетационных поливов была использована коллекторная вода, в которой содержится около 1,5 г/л водорастворимых солей.

Минерализация коллекторных вод по отдельным периодам года бывает различна и находится в большой зависимости от размера сбросовых вод, очистки и заглубления коллекторно-дренажных сетей, интенсивности и количества промывных поливов, соответственного колебания горизонта грунто-

вых вод в течение года. В таблице 3 проводится анализ по минерализации грунтовых и оросительных вод.

Наблюдения за динамикой залегания и минерализацией грунтовых вод показывают, что минимум залегания наблюдаются в мае, когда еще не начаты вегетационные поливы и после промывного полива, в этот период минерализация достигает максимума. С началом вегетационных поливов грунтовая вода начинает подниматься.

Анализ во минерализации оросительной воды показал, что когда сброс больше концентрация ее слабее, когда меньше, концентрация увеличивается. Известно, что содержание солей в активном слое почвы находится в прямой связи с режимом орошения.

Таблица 3.

Минерализация грунтовых и оросительных вод

Грунтовая вода			Оросительная вода	
Дата наблюдения	Глубина залегания в см	Минерализация г/л	Дата наблюдения	Минерализация г/л
10.04	1,60	7,360	6.06	0,560
21.04	1,71	7,515	27.06	1,601
3.05	1,73	8,110	17.07	1,350
12.05	1,73	8,115	8.08	1,485
23.05	1,75	8,116	25.08	1,460
5.06	1,78	8,200		
1.07	1,35	6,010		
15.07	1,30	5,815		

При поливах небольшими поливными нормальными процесс накопления солей в корнеобитаемом слое почвы идет быстрее а при применении повышенной нормы происходит рассоление. Поэтому при возделывании культурных растений на подверженных засолению почвах следует применять такие режимы орошения и агрономические приемы, которые усиливали бы процессы расслоения почвы и в

некоторой степени замедляли бы или прекращали процессы поднятия солей по капиллярам в корнеобитаемые горизонты почвы.

При всех мероприятиях по возделыванию сельскохозяйственных культур необходимо уровень грунтовых вод поддерживать ниже критического уровня и обеспечивать хорошее состояние коллекторно-дренажной системы.

Таблица 4.

Содержание воднорастворимых солей к почвогрунтам в процентах и весу почвы (средняя глубина, см)

№ варианта	Горизонты, см	Плотный остаток	Состав солей (ионы)		
			HCO ₃	Cl	SO ₄
	До поливов и обработок				
	0-100 см	0,120	0,021	0,011	0,910
	После всех поливов и обработок				
1	0-100 см	1,310	0,041	0,010	0,887
2	0-100 см	1,390	0,023	0,007	1,009
3	0-100 см	1,356	0,028	0,010	1,066
4	0-100 см	1,615	0,025	0,012	0,935

Рассматривая данные анализа по горизонтам почвы, можно утверждать, что содержание воднорастворимых солей во всех вариантах опыта до поливов и обработок было несколько меньше, чем в конце вегетации, что видимо объясняется тем, что после промывных поливов воднорастворимые соли вымывались вниз, а к концу вегетации, после прекращения вегетационных поливов, они поднимались капиллярными тонкими грунтовыми вод вверх, вследствие

чего происходило небольшое засоление верхнего горизонта почвы.

Анализируя урожай хлопка-сырца по вариантам опыта мы видим, что при поливе по принятой в хозяйстве схеме 1-3-0 (вар.1), получен урожай 30,1 ц/га. В данном варианте в фазе созревания полива не проводили. Общий расход воды за 4 полива составил 4250 м³/га.

Таблица 5.

Урожай хлопка-сырца, ц/га

№ варианта	Фактическая схема поливов	Сборы				Всего за 4 сбора
		1	2	3	4	
1	1-3-0	9,30	14,0	5,00	1,80	36,1
2	0-2-1	10,50	12,20	5,70	3,80	32,2
3	1-2-1	10,40	12,91	5,80	4,20	33,3
4	1-3-1	8,80	13,00	5,60	1,70	29,1

Во втором варианте было проведено 3 полива по схеме 0-2-1. Здесь до цветения поливов не проводилось, общий расход воды за вегетацию составил 3411 м³/га, т.е. немного меньше по сравнению с другими вариантами. Урожай хлопка-сырца составил 32,3 ц/га. В данном варианте прибавка урожая по сравнению с контролем составила 2,1 ц/га. При поливе по

схеме 1-2-1 (вар.3), где проведено 4 полива оросительной нормой 3950 м³/га, был получен самый высокий урожай 33,4 ц/га, здесь прибавка урожая составила 3,3 ц/га по сравнению с контролем. При поливе по схеме 1-3-1 (вар.4), было проведено 5 поливов, общий расход воды 5210 м³/га. В этом варианте в фазе

цветения-плодообразования было проведено 3 полива. Здесь за счет одного полива нерасходовано большее количество воды урожай снизился на 1,4 ц/га и составил 29,1 ц/га.

Выводы

1. В условиях слабозасоленных почв Ферганской области проведение поливов по схеме 1-2-1 обеспечивает более равномерное развитие хлопчатника и увеличение урожай хлопка-сырца на 3,3 ц/га

по сравнению со схемой полива 1-3-0, принятой в данном хозяйстве.

2. Увеличение оросительной нормы воды до 5210 м³/га схеме 1-3-1 по сравнению с оросительной нормой 4250 м³/га снижало урожай хлопка на 1,4-4,2 ц/га.

3. Наилучшей схемой орошения в нашем опыте оказалась схема 1-2-1 по сравнению со схемами 1-3-0, 0-2-1 и 1-2-1.

Список литературы:

1. С.Закирова, Р.Акбаров. Распространение песков в Центральной Фергане. Международный научно-практический журнал №2(3). Казахстан 2019.
2. Генезис пустынно-песчаных почв Центральной Ферганы // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. Зокирова С.Х., Зокирова С.Х., Акбаров Р.Ф., Кадирова Н.Б., Кодиров З.З. 2019. № 12(69). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8588> (дата обращения: 18.01.2020).
3. Характеристика галечниковых почвы Ферганской области и пути её улучшения // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. Зокирова С.Х., Акбаров Р., Кадирова Н., 2020. № 2(68). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8665> (дата обращения: 18.01.2020).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ**БИОТЕХНОЛОГИЯ (В ТОМ ЧИСЛЕ БИОНАНОТЕХНОЛОГИИ)****ПОЛУЧЕНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ПРОТОПЛАСТОВ
У ГРИБОВ – ПРОДУЦЕНТОВ ЦЕЛЛЮЛАЗ****Мухаммадиев Бахтиёр Курбанмуратович**

канд. биол. наук, доцент Ташкентского государственного аграрного университета,
 Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: mukhammadiev68@mail.ru

Ахмедова Захро Рахматовна

д-р биол. наук, профессор, Институт микробиологии АН РУз,
 Узбекистан, г. Ташкент

Усманов Нурбек Абдураимович

докторант, научно исследовательский институт Растениеводство АН РУз,
 Узбекистан, Ташкентская область, Кибрайский район, пос. Ботаника

RECEIVING AND REGENERATION OF PROTOPLAST FUNGIS - CELLULASE PRODUCERS**Bakhtier Mukhammadiev**

candidate of Biological Science, dotcent Tashkent State Agrarian University,
 Uzbekistan, Tashkent

Zahro Akhmedova

Doctor of Biological Science, Professor, Institute of Microbiology,
 Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent

Nurbek Usmanov

Doctorant, Research Institute Plant Production, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье приведены методы получения протопластов у ряда микроскопических грибов рода *Trichoderma*. Установлено, что оптимальными стабилизаторами при образовании протопластов у испытанных культур являются сорбит и маннит. Наиболее активной лизирующей системой, позволяющей получать стабильные протопласты является система, состоящая из ПСУ, целлолигнорина и целлоафганина.

ABSTRACT

The article presents methods for obtaining protoplasts in a number of microscopic fungi of the genus *Trichoderma*. It was established that sorbitol and mannitol are the optimal stabilizers in the formation of protoplasts in the tested cultures. The most active lysing system that allows obtaining stable protoplasts is a system consisting of PSU, cello lignorin and celloafganin.

Ключевые слова: гриб, протопласт, микроскопический, стабилизатор, культура, лизирующий, система, активный.

Keywords: fungus, protoplast, microscopic, stabilizer, culture, lysing, system, active.

Введение: Весьма актуальное значение приобретает проблема изучения ферментов, катализирующих

разщепление целлюлозы до конечного продукта гидролиза—глюкозы и практическое использование этих ферментов в народном хозяйстве.

Библиографическое описание: Мухаммадиев Б.К., Ахмедова З.Р., Усманов Н.А. Получение и регенерация протопластов у грибов – продуцентов целлюлаз // *Universum: Химия и биология* : электрон. научн. журн. 2020. № 2(68). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8706>

Целлюлоза представляет собой наиболее распространенное в природе органическое соединение. Она является главной составной частью оболочки клеток высших и низших растений. В большом количестве целлюлоза собирается с урожаем различных растений в виде хлопка, лына, конопля и других лубяных культур, соломы, оболочек семян, плодов и т. д.

В то время, как синтез целлюлозы осуществляется почти исключительно зелеными растениями, распад её в процессе круговорота вещества в природе совершается в основном различными микроорганизмами. Как теперь известно, даже жвачные животные, употребляющие значительные количества целлюлозосодержащих кормов, синтезируют фермента целлюлазы и разложение целлюлозы в рубце происходит под воздействием различных обитающих в нем микроорганизмов. Целлюлаза наряду с другими ферментами, гидролизующими углеводные полимеры, может быть применена для осахаривания отходов различных производств, использующих растительное сырье. Гидролизованная таким образом масса с повышенным содержанием более легкоусвояемых углеводов может сама служить кормом для скота, либо использоваться для выращивания кормовых дрожжей.

Для поисков продуцентов с полным набором ферментов необходим новый подход к оценке биотехнологичности ферментов и выделение с заранее заданными характеристиками. Эти задачи можно решить с помощью современных методов микологии, микробиологии, молекулярной генетики и геной инженерии. В связи с этим необходимо вести исследования по выделению из природы новых высокоактивных грибов, конструированию целлюлолитически активных высокобелковых форм микромицетов методами геной и клеточной инженерии, изучению биотехнологии синтеза ферментов и белка.

Для получения протопластов из клеток микроорганизмов используются механические или аутолитические методы, методы в результате которых создаются условия, задерживающие образование клеточной стенки [1], а также методы, основанные на ферментативном растворении клеточной стенки пищеварительным соком виноградных улиток, насчитывающим более 30 литических ферментов [2] или коммерческими препаратами, выделяемыми из некоторых актиномицетов или грибов базидиомицетов.

Действие этих литических комплексов на отенку грибов авторы объясняют присутствием λ -1,3-глюканазы, β -1,3-глюканазы, хитизаны, целлюлазы [3].

Применение методов электронной микроскопии позволило проследить основные этапы получения протопластов у почкующихся дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* [4]. Растворение клеточной стенки, как правило, начинается в точке, противоположной рубцу, образуемому в месте предшествующего почкования. После этого клеточная стенка сползает с клетке, в результате чего остается протопласт, окруженный клеточной мембраной.

Кожиной с соавторами [5] удалось с достаточной эффективностью получить протопласты у ряда

дрожжеподобных грибов (кроме *Saccharomyces pombe*), причем все они, за исключением *A. pullulans* относятся к аскомицетам. Такие результаты подтверждают уже известные данные о дифференцированном действии различных литических ферментных систем на некоторые группы дрожжеподобных грибов, связанном с различным отроением их клеточных стенок. Низкий выход протопластов у *S. pombe* объясняется тем, что, клетки этого гриба богаты λ (1–3) глюканом и для эффективного получения протопластов необходимо обработать клетки смесью ПСУ и λ -и β (1–3) – глюканазы.

В отличие от дрожжей рода *Saccharomyces* и *Candida* дрожжи рода *Rhodotorula* образуют протопласты при инкубации с улиточным ферментом только после длительного периода инкубации [6]. Исследователи предлагают способ ускорения этого процесса путем суспензирования клетки в смеси либо β -глюкоронидазы (1000 Е/мл) и дриселазы (по 50 мг/мл) каждого фермента.

Протопласты бактерий являются более удобной по сравнению с клетками моделью для фундаментальных и прикладных исследований, так как отсутствие такого важного биологического барьера, как клеточная стенка, облегчает слияние протопластов и проникновение в них ДНК.

Багдасарян С.Н. и Авакян З.Т [7] подобрали условия массового образования протопластов у клеток бактерий *Bac. thuringiensis*, *Bac. cepemunoe*, *Bac. caucasicus* и шт. *Bac. popieliae*. Авторы установили высокую устойчивость вегетативных клеток *Bac. popieliae* к действию лизоцима и разработали способ образования протопластов *Bac. popieliae* с использованием культуральной жидкости *Bac. thuringiensis* var. *galleriae*.

Стрижковой А.М. и др. [8] был разработан метод получения протопластов и их регенерация у *Bac. polymixa*. Исследователями подобраны оптимальные условия для выращивания, максимального выхода и регенерации. Установлено, что антибиотическая активность у 30–40% ревертантов значительно повышается, однако стабильно сохраняется только у 5% проверенных ревертантов.

Интенсивно развиваются такие исследования по изучению образования и регенерации протопластов у стрептомицетов [9].

Так Сугахара с соав. [10] показали, что клеточная стенка стрептомицетов становится более чувствительной к действию литических ферментов, если культуру предварительно выращивать на орде с ингибирующим рост концентрациями глицина.

Материалы и методы исследований. Материалом исследований служили виды грибов рода *Trichoderma*, выделенные из почвы Ташкентской области. С целью изучения возможности получения протопластов у исследуемых культур, грибы выращивали глубинным способом на жидкой среде Мандельса в течение 24–48 часов при 30°C.

Выросший мицелий, осажженный центрифугированием в стерильных условиях при 3000 об/мин в течение 10 мин. Отмывали от среды сначала 2 раза ди-

стиллированной водой, а затем дважды раствором осмотического стабилизатора. Отмытый мицелий обрабатывали литической смесью.

При изучении влияния литических ферментов на выход протопластов, взятых в опыт культур, в качестве литической смеси для получения протопластов использовали лиофилизированный препарат пищеварительного сока виноградной улитки *Helix pomatia* (ПСУ) в растворе осмотического стабилизатора (10 мг/мл), лизоцим (10 мг/мл), ферментный препарат, полученный из культуральной жидкости *Streptomyces afghaniensis* - 7 (10 мг/мл), обладающий активностью целлюlobиазы, протеазы, пектиназы и амилазы, смесь, состоящую из ПСУ (10 мг/мл) и лизоцима (5 мг/мл), смесь ферментного препарата *Streptomyces afghaniensis* - 7 (10 мг/мл) и лизоцима (5 мг/мл). Кроме вышеуказанных литических ферментов в работе использовали фермент из *Trichoderma lignorum* (целлолигнорин). В качестве осмотического стабилизатора во всех случаях использовали 0,7 М раствор NaCl. Литическую смесь стерилизовали через бактериальный фильтр с диаметром пор 0,23 мкм и хранили при 5°C.

В опытах по изучению влияния осмотических стабилизаторов на частоту образования и процесс регенерации протопластов у *Trichoderma* и *Aspergillus* в качестве стабилизаторов были использованы NaCl, KCl, MgSO₄, сахароза, маннит. Все испытанные стабилизаторы были взяты в концентрации 0,4 и 0,7 М и 0,2 М К-На фосфатном буфере, pH 6,0-6,2.

Мицелий грибом инкубировали в литической смеси при 30°C в течение 4-6 часов. Контроль за образованием протопластов проводили методом световой микроскопии окрашивая клетки слабым водным раствором метиленового синего. Пробы отбирали каждые 30 мин. В течение всего времени инкубации.

Через 4-6 часов от начала инкубации в литической смеси образовавшиеся протопласты осаждали с помощью центрифугирования, при этом число оборотов снижали до 1000 об/мин., так как протопласты чувствительны к повышенным нагрузкам. Затем протопласты дважды промывали в растворе осмотического стабилизатора от литической смеси, отделяли от мицелий фильтрованием через стеклянный фильтр №3 и учитывали количество клеток в камере Горяева.

Регенерацию протопластов осуществляли на среде Чапека с осмотическим стабилизатором по методу, в основу которого был положен способ регенерации, предложенный Кожиной с соав.[5].

Проводя несколько последовательных разведений в осмотическом стабилизаторе, с помощью подсчетов в камере Горяева определялось число протопластов в исходной суспензии. В дальнейшем использовалась суспензия с концентрацией 10⁶ протопластов в 1 мл. 0,25 мл суспензии вливали в 50 мл теплой растопленной среды Чапека с осмотическим стабилизатором, эта смесь разливалась на поверхность 5 чашек Петри с заранее разлитой средой того же состава. Эта среда должна обеспечить регенерацию клеточной стенки. Для контроля то же количество протопластов высевали непосредственно на поверхность среды Чапека, не содержащей осмотического стабилизатора. Число регенерирующих протопластов выражали в процентах от числа протопластов в суспензии.

Результаты исследований и обсуждение. Целью этой части нашей работы явилось изучение возможности применения к различным микроскопическим грибам рода *Trichoderma* методики, ранее использованной для дрожжей-сахаромицетов и обеспечивающей высокоэффективное получение протопластов у этого объекта [11].

Первые опыты по получению протопластов микроскопических грибов проводили с мицелием 24 часового возраста. Под влиянием пищеварительного сока улитки (ПСУ) в течение 12 часов микроколонии культур распадались на отдельные короткие фрагменты. Однако, в большом количестве сохранились более длинные гифы, которые были сегментированы на темные и светлые участки разной величины.

Через 24 часа инкубации с ПСУ отмечается дальнейший распад мицелия на короткие фрагменты и некоторое увеличение сегментированных участков. Через 36 часов и далее распад мицелия увеличивался, но не все фрагменты его превращались в сферические формы – протопласты.

Таким образом, под влиянием ПСУ происходит распад мицелия у грибов на отдельные фрагменты различных размеров, из которых формируются протопласты. Особых различий в формировании протопластов у опытных культур мы не наблюдали. В основном тот процесс по морфологии был одинаков. Для дальнейших исследований нами была взята культура *Trichoderma harzianum*.

После образования протопластов проводили регенерацию клеточной стенки. На основании полученных результатов нам не удалось с достаточно высокой эффективностью получить протопласты у опытных культур.

Таблица 1.

Результаты опытов по получению и регенерации протопластов грибов рода *Trichoderma*

Название гриба	Образование протопластов (в %)	Степень регенерации (в %)
<i>Trichoderma aureoviride</i>	75	25
<i>Trichoderma viride</i>	70	25
<i>Trichoderma koningi</i>	75	30
<i>Trichoderma harzianum</i>	80	35
<i>Trichoderma longibrachiatum</i>	65	30

Оптимальной температурой для образования протопластов является температура 28-30°C. При 35-37°C у исследованных культур протопласты не образовывались, так как наблюдался лизис мицелия. При более низких температурах 5-10°C изменение мицелия наступало очень медленно и требовалась более длительная экспозиция (5-7 дней).

В работе было изучено влияние стабилизаторов на образование протопластов из 24-часового мицелия. В качестве стабилизаторов использовали сорбит, маннит и калий хлор. Лизис мицелия продолжался 24 часа.

Таблица 2.

Влияние стабилизаторов на выход протопластов у культур рода *Trichoderma*

Стабили-затор и его концентрация, М	Количество протопластов ($\times 10^4$) в 1 мл. среды				
	<i>Trichoderma aureoviride</i>	<i>Trichoderma viride</i>	<i>Trichoderma koningi</i>	<i>Trichoderma harzianum</i>	<i>Trichoderma longibrachiatum</i>
Сорбит 1 М	7,5	8,0	9,2	9,5	8,0
Маннит	9,6	9,3	8,5	10,0	8,0
KCl	0,5	9,0	9,4	10,0	7,8

На стабильность протопластов заметно влияет реакция суспензирующей среды. В наших опытах оптимальным для стабильности протопластов оказался pH 6,6-6,7. В дальнейших исследованиях нами для

получения протопластов были испытаны различные лизирующие ферменты и их смеси (табл). ПСУ добавляли в количестве 1 мл, целлолигнорин и целлоафганин-10 мг/мл.

Таблица 3.

Влияние состава лизирующей смеси на образование протопластов гриба *Trichoderma harzianum* (температура 28°C)

Состав лизирующий смеси, мг/мл	Количество протопластов в 1 мл x 10 ⁴			
	24-х час.мицелий		48-час.мицелий	
	Длительность лизиса, час			
	12	24	12	24
ПСУ	Начало лизиса	4	3	4
Целлолигнорин	5	8	4	5
Целлоафганин	6	10	4	7
Целлолигнорин+целлоафганин	12	14	9	11
ПСУ+целлолигнорин	6	9	5	6
ПСУ+целлоафганин	7	10	6	7
ПСУ+целлолигнорин+целлоафганин	14	16	10	9

После 12-ти часового лизиса 24-х часового мицелия отмечено наибольшее образование протопластов в тех вариантах, в состав которых входил целлолигнорин, целлоафганин+ПСУ. При лизисе 48-ми часового мицелия гриба протопласты были обнаружены в меньшем количестве. Более медленное образование протопластов в этом случае, вероятно, связано с возрастными изменениями в клеточной стенке гриба.

Таким образом, описанным методом нам удалось получить протопласты у ряда микроскопических грибов рода *Trichoderma*.

Установлено, что оптимальными стабилизаторами при образовании протопластов у испытанных культур являются сорбит и маннит.

Наиболее активной лизирующей системой, позволяющей получать стабильные протопласты является система, состоящая из ПСУ, целлолигнорина и целлоафганина.

Список литературы:

1. Foury F. , Goffen A. Combination of 2-deoxy-D-glucose and snailgut enzyme treatments for preparing spheroplaste of *Schizosaccharomyces pombe*. // J. Gen. Microbiol. 1973. V.75. N 1. P.227-229
2. Стенько А.С., Бескоровайная Н.К. Получение и регенерация протопластов *Streptomyces griseus*. // Микробиол. ж. 1983. Т.45. Н 2. С. 29-33
3. Nayak K.K., Padbidri A.Y., Hirlekar M.G., Pandley N.K. A rapid method for preparation of *Rhodotorula glutinis*. // Curr. Sci. India. -1986. V.55. N 18. P.926-927
4. Багдасарян С.Н. , Авакян З.Т. Ополучении протопластов энтомопатогенных бактерий *Bac. popilliae* и *Bac. thuringiensis* // Биол. Армении. Ереван. 1985. № 3. рук. Деп. в ВИНТИ, 14 авг. № 6017-85 (Деп).
5. Deshpande M.V. , Balkrishnan H. , Ranjekar P.K , Shankar V. Isolation and immobilization of *Sclerotium rolfsii* protoplasts. // Biotechnol. Lett. 1987. V. 9. N.1. P.49-52
6. Longley R.R., Rose A.H. , Kniths B.S. Composition of the protoplast membrane from *Saccharomyces cerevisiae*. // Biochem. J. 1968. V. 108. N. 3. P. 401-412
7. Кожина Т.Н., Мироненка Н.В. и Чепурная О.В. Получения и регенерация протопластов у дрожжеподобных грибов. // Микол. и фитопатол. 1983.Т.17. Вып. 3. С. 248-251
8. Стрижкова А.М., Осничук Л.Ф., Мацелюх Б.П., Кравец О.М., Богацкий М.А., Евсеева Р.А. Селекция *Bac.polytuxa* методом протопластирования. //Персп. создания лекарств. средств с использ. биотехн. Тезисы докл. Всесоюзн. конф. Москва 20-21 ноября. М. 1985. С-30
9. Okanishi M., Suzuki., Umehara M. Formation and reversion of Streptomyces protoplasts culture condition and morphological study.//J.Gen.Microbiol., 1974.V.80.N.2.P.389-400
10. Sugoracha G., Fucni K., Ota F. et al. Rapid formation of protoplast of *S.griseoflavus* and their fine structure. //Jap.J.Microbiol. 1971. V. 15.N.1. P. 73-84.
11. Кожина Т.Н., Чепурная О.В. Слияние протопластов как метод получения гибридов у дрожжей – сахаромикетов.//Генетика, 1980. Т.16. №2. С.360-363

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****ИССЛЕДОВАНИЕ pH-ФУНКЦИИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИНГИДРОНОМ****Аронбаев Сергей Дмитриевич**

д-р хим. наук, член-корреспондент Российской академии естествознания, профессор кафедры неорганической химии химического факультета Самаркандского государственного университета, Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: mailto:diron51@mail.ru

Аронбаев Дмитрий Маркиэлович

канд. хим. наук, профессор Российской академии естествознания, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Самаркандского государственного университета, Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: diron51@mail.ru

Холмирзаева Хилола Норбой-кизи

магистрант II года обучения, химический факультет Самаркандского государственного университета, Узбекистан, г. Самарканд

Исакова Дилноза Тошевна

магистрант II года обучения, химический факультет Самаркандского государственного университета, Узбекистан, г. Самарканд

Нармаева Гавхар Зарифовна

докторант Самаркандского государственного университета, Узбекистан, г. Самарканд

STUDY OF pH-FUNCTION OF GRAPHITE ELECTRODES MODIFIED BY QUINHYDRON**Sergey Aronbaev**

Doctor of Chemistry, Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences, Professor, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Samarkand State University, Uzbekistan, Samarkand

Dmitry Aronbaev

Ph.D., professor of the Russian Academy of Natural Sciences, Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Samarkand State University, Uzbekistan, Samarkand

Hilola Xolmirzaeva

undergraduate II year of study, Department of Chemistry, Samarkand State University, Uzbekistan, Samarkand

Dilnoza Isakova

undergraduate II year of study, Department of Chemistry, Samarkand State University, Uzbekistan, Samarkand

Gavkhar Narmaeva*PhD student, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand*

АННОТАЦИЯ

Разработаны варианты твердых хингидрон-графитовых электродов и изучена их рН-функция в широком интервале рН. Показано, что на диапазон функционирования электродов с субнернстовской зависимостью потенциала от рН, влияет способ модификации графита хингидроном. Так, при вакуумной пропитке графитовых стержней насыщенным раствором хингидрона рН-функция с крутизной $-55,8 \pm 1,4$ мВ/рН выполняется в том же диапазоне рН, что и для классического хингидронного электрода. Расширение границ применения хингидронного электрода до рН 10-12 возможно при применении пастового и твердого электродов, состоящих из смеси графитового порошка и связующего (в первом случае вазелинового масла, во втором – парафина). Крутизна электродной функции для этих электродов составляет $-52,4 \pm 2,0$ мВ/рН и $-36,0 \pm 2,0$ мВ/рН, соответственно. Показана возможность применения хингидрон-графитовых электродов в потенциометрическом титровании сильных и слабых кислот, включая плавиковую.

Разработанные электроды дают адекватный аналитический отклик в потенциометрическом определении рН и кислотно-основном титровании при нахождении функциональных групп биополимеров клеточных стенок дрожжей и установлении их констант ионизации.

ABSTRACT

Variants of solid quinhydrone-graphite electrodes have been developed and their pH-function in a wide pH range has been studied. It has been shown that the range of operation of electrodes with a sub-Nernst' dependence of the potential as pH is affected by the method of modifying graphite with quinhydrone. So, in vacuum impregnation of graphite rods with a saturated quinhydrone solution, the pH function with a slope of 55.8 ± 1.4 mV / pH is performed in the same pH range as for the classical quinhydrone electrode. The expansion of the scope of application of the quinhydrone electrode to pH 10-12 is possible with paste and solid electrodes, consisting of a mixture of graphite powder and a binder (in the first case of paraffin oil, in the second - paraffin). The steepness of the electrode function for these electrodes is 52.4 ± 2.0 mV / pH and 36.0 ± 2.0 mV / pH, respectively. The possibility of using quinhydrone-graphite electrodes in potentiometric titration of strong and weak acids, including hydrofluoric acid, is shown.

The developed electrodes give an adequate analytical response in potentiometric determination of pH and acid-base titration when finding functional groups of biopolymers of yeast cell walls and establishing their ionization constants.

Ключевые слова: определение рН, хингидронный электрод, модифицированные хингидрон-графитовые электроды, субнернстовская зависимость, потенциометрическое титрование.

Keywords: pH determination, quinhydrone electrode, modified quinhydrone-graphite electrodes, sub-Nernst dependence, potentiometric titration.

1. Введение

Необходимость определения рН среды обуславливается важным значением водородного показателя для осуществления целого ряда процессов в химии, химической технологии, биологии, агрохимии, физиологии растений и животных, медицине и других областях науки и техники [1-6]. В частности, под влиянием рН могут изменяться растворимость, фильтрация, реологические характеристики, сорбция, набухание и другие свойства [7,8].

Из большого арсенала методов определения рН растворов следует выделить два основных метода: колориметрический и потенциометрический.

Колориметрический метод основан на применении фотоколориметров или спектрофотометров, с помощью которых измеряют изменение оптической плотности раствора в присутствии кислотно-основного индикатора, в зависимости от величины рН. Этот метод недостаточно точен, требует введения поправочных и температурных поправок, практически не применим при малой минерализации исследуемой воды, а также окрашенных и мутных вод, растворов, содержащих сильные окислители или восстановители.

В этом отношении потенциометрический метод, основанный на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения, в качестве которого обычно выступает насыщенный хлорид серебра электрод, значительно точнее, проще и экономичнее [1,9]. При этом прямой потенциометрический метод измерения рН, по праву, можно отнести к неразрушающим методам контроля водных растворов. Основным элементом потенциометрической системы является рН-чувствительный стеклянный электрод, изготовленный из специального стекла, обладающего ионообменными свойствами. Этот электрод нашел свое применение в обыденной лабораторной практике, так как позволяет проводить измерения в широком диапазоне рН и в присутствии окислителей.

Эволюция развития потенциометрического метода измерения рН привела к тому, что помимо стеклянного электрода были найдены и другие системы с использованием хингидронного, сурьмяного, висмутного, некоторых других металлооксидных электродов [10-20]. Каждый из этих электродов не лишен определенных недостатков. Однако применение некоторых из них в лабораторной практике открывает

широкие возможности конструирования специальных аналитических платформ, предназначенных для определения pH в небольших объемах образцов и микрообъектах.

Из приведенных примеров pH чувствительных систем, хингидронный электрод обладает специфическими свойствами, так как его аналитический сигнал снимается платиновой проволокой [1,9].

При определении pH растворов методом хингидронного электрода используется электрохимически обратимая окислительно-восстановительная пара хинон-гидрохинон, соотношение окисленной и восстановленной форм которой зависит от активности ионов водорода в анализируемом растворе. Для измерения pH в этом случае в анализируемый раствор вводят небольшое количество хингидрона, представляющего собой эквимолекулярную смесь хинона и гидрохинона (1:1). ЭДС созданного гальванического элемента снимается между платиновой проволокой и хлоридсеребряным электродом сравнения, погруженными в анализируемый раствор. К недостаткам такой измерительной системы следует отнести ограниченность диапазона определения pH (<8), ввиду того, что в щелочной среде гидрохинон разлагается, а также некоторые неудобства, связанные с эксплуатацией такого электрода при рутинных измерениях. Если же учесть, что растворимость хингидрона при комнатной температуре составляет 3,94 г на 100 мл воды [21], то очевиден перерасход дорогостоящего реагента.

В связи с этим возникает необходимость изучения возможности определения pH с использованием углеродистого электрода, объемно модифицированного хингидроном. Побудительным мотивом и целью настоящей работы является создание устройства, допускающего расширение границ области измерения pH, по сравнению с традиционным хингидронным электродом.

2. Материалы и методы

Реактивы и растворы.

В работе использовали хингидрон, представляющий собой окислительно-восстановительную пару гидрохинон / п-бензохинон (CAS # 106-34-3) ЗАО ВЕКТОН (Россия); графит особой чистоты для спектрального анализа по ГОСТ 17818.15-90 или ТУ 3497-001-51046676-2008; фиксаналы стандарт-титров для измерения pH по ГОСТ 8.134-98. Калибровочные растворы с другими значениями pH готовили по методикам [22] для приготовления ацетатно-буферных и фосфатно-буферных растворов.

Оборудование и приборы.

В работе была использована компенсационная схема измерения ЭДС, включающая потенциометр Р 307, элемент Вестона, гальванометр, аккумуляторную батарею [23,24]. В качестве нуль-индикатора служил pH-метр pH 121. Все измерения с точностью $\pm 0,1$ мВ, проводили относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. В качестве измерительного pH-чувствительного электрода служил электрод из спектрально чистого графита, модифицированный хингидроном. Контрольные измерения

pH растворов проводили обычным способом с помощью стеклянного электрода ЭСЛ 63-07 в паре с насыщенным хлоридсеребряным электродом ЭСЛ1-М3, подключенных к иономеру И-130М. В работе была изучена pH функция графитовых электродов, подвергнувшихся модификацией хингидроном различными способами.

Первый вариант (электрод I) модификации хингидроном заключался в пропитке под вакуумом графитовых стержней диаметром 6 мм и длиной ~ 70 мм насыщенным водным раствором хингидрона. Насыщение хингидроном продолжали практически до полного прекращения выделения пузырьков воздуха. Затем электроды извлекали и сушили на воздухе между слоями фильтровальной бумаги.

Второй вариант (электрод II) модификации заключался в приготовлении углеродсодержащей пасты, состоящей из смеси графитового порошка и хингидрона в вазелиновом масле [25]. Этой пастой заправляли поливинилхлоридную трубку, в которую, затем, вставляли медную проволоку, диаметром 1 мм.

Третий вариант (электрод III), в принципе, аналогичен предыдущему, но отличающийся тем, что электроактивную pH чувствительную пасту получали смешением порошка графита и хингидрона с расплавленным парафином, которой заполняли лунку, находящуюся на торце корпуса электрода, выполненного из цельного графитового стержня, с изоляцией из термоусадочной пленки [26].

3. Результаты и их обсуждение

Теория хингидронного электрода [1,27] основывается на обратимости окислительно – восстановительной реакции перехода гидрохинона в п-бензохинон. При этом хингидрон, представляющий собой эквимолекулярную смесь хинона и гидрохинона, диссоциирует по уравнению

Электрохимический процесс, зависящий от концентрации ионов водорода, представлен следующей схемой:

Тогда, потенциал E хингидронного электрода в зависимости от концентрации ионов водорода H^+ может быть описан уравнением

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\text{хинон}}{\text{гидрохинон}} + \frac{0,059}{2} \lg ([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2) \quad (3)$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал хингидронного электрода; E^0 – стандартный электродный потенциал, измеренный относительно водородного электрода; K_1 и K_2 – первая и вторая константы диссоциации, равные 10^{-10} и 10^{-12} , соответственно [21].

В слабощелочных растворах, когда $pH \leq 8$, ввиду чрезвычайно малых констант диссоциации, по сравнению с концентрацией ионов водорода, величинами $K_1[H^+]$ и K_1K_2 можно пренебречь. Тогда при равенстве молярных концентраций хинона и гидрохинона, уравнение 3 принимает вид:

$$E = E^0 + 0,059 \lg [H^+]$$

или $E = E^0 - 0,059 pH$, так как

$$\lg \frac{[\text{хинон}]}{[\text{гидрохинон}]} = \lg 1 = 0 \quad (4)$$

$$\text{а отсюда следует: } pH = \frac{E^0 - E}{0,059} \quad (5)$$

Практический вывод, вытекающий из приведенных теоретических выкладок, заключается в том, что pH анализируемого раствора может быть вычислен, измерив ЭДС гальванической ячейки, составленной из измерительного хингидронного и сравнительного – хлоридсеребряного электродов.

Однако, здесь следует учитывать, что уравнение (4) адекватно описывает электрохимический процесс, когда значение pH раствора менее 8, и в растворе не должно быть сильных окислителей или восстановителей для сохранения эквимолекулярности хинона и гидрохинона.

Таким образом, адекватное функционирование классического хингидронного электрода ограничивается кислой и нейтральной областью значений pH , в буференных растворах в пределах величин pH от 0 до 7,5-8,0.

И вот здесь, нами было выдвинуто предположение, что pH чувствительный электрод из графита, объемно модифицированного хингидроном, позволит расширить границы его применения.

Исследование условий выполнения pH -функции для графитовых электродов, модифицированных хингидроном, проводили, как описано в части 2 данной статьи.

Зависимости аналитического сигнала модифицированных углеродистых электродов от pH показаны на рисунке 1.

Теоретическую зависимость в диапазоне pH 1 - 8 рассчитывали по уравнению (5) при полном выполнении уравнения Нэрнста с теоретическим наклоном прямой (крутизной) 59,0 мВ/ pH .

pH -функция электрода I с крутизной не менее -55,8 мВ/ pH сохранялась практически в том же диапазоне pH , что и расчетном, теоретическом случае.

Механизм отклика электрода может быть представлен следующим образом. Аналит с определенным значением pH проникает в поры графитового электрода, в котором в сухом состоянии находится хингидрон. Хингидрон растворяется в аналите. При этом в микрообъеме поры происходит насыщение аналита хингидроном. В этом случае углеродистый электрод, модифицированный хингидроном, представляет собой ансамбль из множества хингидронных микроэлектродов. Выполнение Нэрнстовской зависимости с наклоном $-55,8 \pm 1,4$ мВ/ pH соблюдается практически до $pH=8$.

Для электрода II pH -функция с наклоном $-52,4 \pm 2,0$ мВ/ pH соблюдается уже в диапазоне pH 1,0 – 10,2. Излом на графике зависимости E от pH наблюдается при pH от 10 до 12.

Такое расширение возможного диапазона использования твердого графит-хингидронного электрода можно объяснить тем, что после обновления поверхностного слоя углеродистой пасты выдавливанием новой ее порции, хингидрон, входящий в состав пасты, растворяясь в приэлектродном слое аналита, не успевает разложиться [18,25,27].

Очевидно, аналогичное происходит и с электродом III, pH -функция которого уже простирается вплоть до $pH=13$. Однако для этого типа графит-хингидронного электрода наклон pH -функции не превышает $-36 \div -38$ мВ/ pH .

Интересно отметить тот факт, что для электрода I pH -функция, почти с первоначальным наклоном может соблюдаться в течение нескольких суток. Для этого достаточно обмыть небольшим количеством дистиллированной воды поверхность электрода после завершения измерений и высушить его при комнатной температуре.

Рисунок 2 показывает стабильность сигнала отклика графит-хингидронного электрода во времени.

Рисунок 1. Зависимость аналитического сигнала модифицированных хингидроном углеродистых электродов от pH

Рисунок 2. Стабильность величины аналитического сигнала хингидрон-графитовых электродов от времени их эксплуатации

Как видно, электрод I более подвержен колебаниям, по сравнению с электродом III, что очевидно связано с большим вымыванием хингидрона из пор графита, в то время, как у другого электрода после обновления поверхности простым трением о фильтровальную бумагу, каждый раз образуется достаточное для насыщения анализируемого раствора возле электродной поверхности количество хингидрона. При этом электрод III показывает довольно стабильный отклик, хоть и отличающийся от Нэрнстовской зависимости, даже в щелочных растворах, что, как уже отмечалось выше, обусловлено тем, что растворившиеся молекулы компонентов хингидрона не успевают разложиться.

Работоспособность любого сенсорного устройства, в том числе и разработанного pH-датчика, зависит от присутствия в анализируемой среде посторонних ионов. Возможность функционирования хингидронного электрода существенно ограничивается, если в анализируемом растворе находятся сильные окислители или восстановители, недопустимо высокие концентрации нейтральных солей, приводящих к солевой ошибке, а также вещества, проявляющие комплексообразующее действие с диоксибензолами [25,27].

Количественная оценка селективности пастового хингидрон-графитового электрода по отношению к некоторым мешающим ионам была проведена авторами [29]. Результаты этого исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Расчетные коэффициенты селективности [29]

Мешающий ион (В)	Коэффициент селективности $K_{A/B}$
0,02 М Cu^{2+}	$1,78 \cdot 10^{-4}$
0,10 М Cu^{2+}	$1,00 \cdot 10^{-3}$
0,02 М Fe^{3+}	-
0,10 М Fe^{3+}	$5,41 \cdot 10^{-5}$
0,02 М SO_3^{2-}	$8,92 \cdot 10^{-4}$
0,01 М SO_3^{2-}	$6,81 \cdot 10^{-4}$
0,02 М $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$8,58 \cdot 10^{-4}$
0,01 М $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$3,98 \cdot 10^{-5}$

Судя по значениям $K_{A/B}$, электрод обладает довольно хорошей селективностью даже в присутствии таких известных ионов-окислителей, как Fe^{3+} и восстановителей SO_3^{2-} .

Нами было изучено влияние этих и некоторых других ионов - MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; Fe^{3+} ; Cu^{2+} ; Fe^{2+} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; SO_3^{2-} . С этой целью нами был проведен эксперимент по установлению коэффициентов селективности разработанных электродов по отношению к H^+ -ионам в присутствии веществ, диссоциирующих с образованием указанных ионов.

Определение коэффициентов селективности хингидрон-графитового электрода по отношению к одному из мешающих ионов, проводили методом отдельных растворов, путем измерения потенциала электрода в растворе 0,001 М HCl и в растворе мешающего иона в той же концентрации [28].

Вычисления проводили по формуле:

$$\lg K_{A/B} = \frac{E_1 - E}{S} \quad (6)$$

где $K_{A/B}$ – коэффициент селективности по отношению к мешающему иону В;

E_1 – потенциал электрода в растворе мешающего иона;

E – потенциал электрода в растворе с заданным значением pH.

S – крутизна pH-функции, соответствующая испытываемому электроду.

Очевидно, что если $K_{A/B}$ соответствует высокой селективности электрода по отношению к иону H^+ , то

потенциал электрода будет малочувствителен к небольшим изменениям активности иона B^+ .

Однако следует указать, что большинство способов определения коэффициента селективности, включая метод, применяемый в нашем эксперименте, может являться только оценочным, позволяющий сравнивать ионы по степени их влияния на выполнение pH-функции хингидрон-графитового электрода.

Так, нами были получены значения $\lg K_{A/B}$ для исследуемых ионов, которые мало, или, вообще, не коррелируют с результатами работы [29]:

для ионов MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; Fe^{3+} ; Fe^{2+} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; SO_3^{2-} , взятых в концентрации

10^{-3} М расчетные значения $\lg K_{A/B}$ равнялись -5,15; 0,74; -4,11; 2,93; 2,92; 3,33, соответственно.

Значительные различия в величинах коэффициентов селективности, найденных разными авторами, можно объяснить применением не одинаковых методов их определения, т.е. метода отдельных растворов или метода смешанных растворов, а также не допустимости применения традиционных подходов оценки влияния посторонних ионов на катионную функцию хингидронного электрода [30].

Однако проведенный эксперимент позволил оценить степень влияния посторонних веществ в растворе на работу хингидрон-графитового электрода:

для ионов окислителей: для ионов – восстановителей:
 $\text{MnO}_4^- > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $\text{SO}_3^{2-} > \text{Fe}^{2+} \approx \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Введя эти ограничения на присутствие посторонних ионов в растворе, нами был проведен экспери-

мент по оценке возможности использования хингидрон-графитовых электродов в качестве индикаторного в потенциометрическом кислотно-щелочном титровании.

На рисунках 3 и 4 приведены кривые потенциометрического кислотно-щелочного титрования сильных и слабых одно- и трех-основных кислот: HCl, и H₃PO₄.

Из представленных кривых титрования, более интересным случаем является потенциометрическое титрование ортофосфорной кислоты гидроокисью натрия (рис. 4). Так как ортофосфорная кислота относится к трехосновным кислотам, диссоциация которых протекает по трем ступеням с $pK_1=2$, $pK_2=7$ и $pK_3=12$, кривая титрования щелочью также должна характеризоваться тремя точками эквивалентности.

Рисунок 3. Кривая потенциометрического титрования 0,1М HCl раствором 0,1 М NaOH

В то же время создание твердого хингидрон-графитового электрода открывает дополнительные возможности проведения потенциометрического титрования в средах, где традиционное титрование со стеклянным электродом в принципе невозможно [31]. Это касается, в первую очередь, потенциометрического титрования плавиковой кислоты в травильных и фторирующих растворах. Нами было найдено всего несколько работ, описывающих определение плавиковой кислоты потенциометрическим способом с использованием хингидронного, металлооксидного и ионселективного электродов [32-35]. Однако, исследования последних лет, связанные с титрованием плавиковой кислоты и определением pH фторсодержащих растворов, показывают, что указанная проблема остается актуальной и в настоящее время [36,37].

Однако на рисунке 4 имеется два ярко выраженных скачка потенциалов, соответствующих 1 точке эквивалентности, которую можно рассчитать по формуле

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4,5 \text{ и } 2 \text{ точке эквивалентности: } pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = 9,5.$$

Как видно из рисунка 4, форма кривой титрования и экспериментально найденные точки эквивалентности, находятся в хорошем соответствии друг с другом. Однако, все еще остается опасение, что ошибка при титровании до второй точки эквивалентности увеличивается вследствие того, что показания хингидронного электрода в щелочных растворах ненадежны.

Рисунок 4. Кривая потенциометрического титрования 0,1М H₃PO₄ раствором 0,1 М NaOH

В связи с этим нами проведены исследования по оценке возможности применения хингидрон-графитового электрода в потенциометрическом титровании разбавленных растворов плавиковой кислоты (Рис.5.).

Рисунок 5. Кривая потенциметрического титрования 0,1 М яблочковой кислоты раствором 0,1 М NaOH

Хингидрон-графитовый электрод был применен в потенциметрических исследованиях для установления функциональных групп биополимеров клеточных стенок пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и определения констант ионизации этих групп [38].

Для получения H^+ - формы [39] биосорбента было проведено протонирование биомассы дрожжевых клеток обработкой 1 г биомассы 50 мл 0,1н. HCl в течении 3 часов при комнатной температуре и встряхивании колб с суспензией на шейкере с частотой 150 качаний/мин. Затем проводили потенциметрическое титрование содержимого колбы 0,1н. NaOH с хингидрон-графитовым электродом.

Кривая потенциметрического титрования и ее дифференциальная производная представлена на рисунке 6.

Рисунок 6. Кривая потенциметрического титрования и ее дифференциальная производная протонированных клеточных стенок дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* раствором 0,1 М NaOH с использованием хингидрон-графитового электрода

Из кривых титрования, выражающих зависимость величины рН от количества добавленной щелочи, можно сделать качественные заключения о значении рК и количестве активных групп. Каждый перегиб на кривой титрования соответствует определенной функциональной группе биополимеров клеточных оболочек дрожжей.

Таким образом, нами визуализировано, по крайней мере, три функциональные активные группы с общей концентрацией 2,9-3,2 ммоль/г, соответствующей статической емкости сорбента по H^+ - ионам. Причем первую из них, мы идентифицировали как карбоксильную, вторую – фосфорильную и третью –

аминогруппу, с рК равными 4,92; 6,62; 9,62, соответственно, что хорошо согласуется с результатами более ранних наших работ [40,41].

Выводы

1. Изучена рН-функция различных твердых электродов на основе графита, модифицированного хингидроном. Показано, что диапазон рН и крутизна рН-функции, зависит от способа модификации хингидроном. Так, при вакуумной пропитке графитовых стержней насыщенным раствором хингидрона рН-функция с субнормальным наклоном $-55,8 \pm 1,4$ мВ/рН выполняется в том же диапазоне рН, что и для классического хингидронного электрода.

2. Расширение границ применения хингидронного электрода до рН 10-12 возможно при применении пастового и твердого электродов, состоящих из смеси графитового порошка и связующего (в первом случае вазелинового масла, во втором – парафина). В

этих случаях крутизна электродной функции составляет $-52,4 \pm 2,0$ мВ/рН и $-36,0 \pm 2,0$ мВ/рН, соответственно, что не мешает применению всех разработанных хингидрон-графитовых электродов в потенциометрическом титровании, при их использовании в качестве индикаторных для установления конечной точки титрования.

3. Хингидрон-графитовые электроды применимы в средах, содержащих свободную плавиковую кислоту и фторид-ионы. Разработанные электроды показывают адекватный аналитический сигнал в потенциометрическом определении рН и кислотно-основном титровании при нахождении функциональных групп биополимеров клеточных стенок дрожжей и установлении их констант ионизации.

4. Разработанные электроды способны расширить возможности потенциометрических методов анализа.

Список литературы:

- Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Изд. 2-е, испр. – М.: Химия, 1972. – 226 с.
- Кузнецов В.В. Определение рН. – М.: Соросовский образовательный журнал. – том 7. – № 4, 2001. – 44 с.
- Eisenman G. Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations. Principles and practice / Edited by G. Eisenman. NY: M. Dekker. – 1967. – 582 P.
- Афанасьева И.А., Левин М.Я., Дальский Д.Д. Значение определения рН ротовой жидкости в профилактике стоматологических заболеваний у спортсменов // Научно-теоретический журнал «Ученые записки». – 2015. – №1 (119). – С.32-37.
- Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 с.
- Van Kempen L.H.J., Deurenberg H., Kreuzer F. The CO₂-quinhydrone electrode. A new method to measure partial CO₂ pressure in gases and liquids // Respiration Physiology. – 1972. – vol. 14. pp. 366-381.
- Сборник трудов «Высокие технологии в современной науке и технике» // V Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 5-7 декабря 2016 г.: сборник трудов. – Томск: STT, 2016. – 562 с.
- Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. – Томск.: Изд-во ТПУ, 2011. – 85 с.
- Швабе К. Основы техники измерения рН / К. Швабе. – Пер. с нем. канд. техн. наук Я. А. Гурвича, С. Т. Кумок; Под ред. Л. С. Солодаря. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 471 с.
- Scholz F., Düssel H., Meyer B., Fresenius J. A new pH-sensor based on quinhydrone // Anal. Chem. – 1993. – Vol. 347. – P. 458-459.
- Srivastava A.K., Samant R.A. Some conductance and potentiometric studies in 20 mass % propylene carbonate + ethylene carbonate: application of hydrogen and quinhydrone electrodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1995. – vol. 380. – P. 29-33.
- Wang M., Yao S. A long-term stable iridium oxide pH electrode // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2002. – vol. 81(2-3). – P.313.
- Teixeria M.F.S., Ramos L. A., Cassiano N.M., Fatibello-Filho O., Bocchi N. Evaluation of a Fe₂O₃ based graphite-epoxy tubular electrode as pH electrode in flow injection Potentiometry // J. Braz. Chem. Soc. – 2000. – # 11: (1). – P. 27-31.
- Teixeria M.F.S., Ramos L.A., Nevs E.A., Fatibello-Filho O. Potentiometric determination of acids and base using a silica gel based carbon-epoxy electrode // Fresenius J. Anal. Chem. – 2000. – vol. 367. – P. 86-89.
- Teixeira M.F.S., Ramo L.A., Neves E.A., Cavaleiro E.T.G. A Solid Fe₂O₃ Based Carbon-Epoxy Electrode For Potentiometric Measurements of pH // Portugaliae Electrochimica Acta. – 2002. vol.20. – P. 139-149.
- Pásztor K., Sekiguchi A., Shimo N., Kitamura N., Masuhara H. Iridium oxide-based microelectrochemical transistors for pH sensing. Sens.Actuators. B. – 1999. – vol. 12. – P. 225-230.
- Teixeira M. F. S., Moraes F. C., Fatibello-Filho O., Ferracin L. C., Rocha-Filho R. C. and Bocchi N. A novel λ-MnO₂-based graphite-epoxy electrode for potentiometric determination of acids and bases // Sensors and Actuators. B. – 1999. – vol. 56. – P.169-174.
- Романенко С.В., Кагиров А.Г., Раденков Т.А. Композитный хингидронный датчик для контроля рН природных вод // Контроль. Диагностика, 2011. – спец.выпуск. – С.146–148.
- Dtissel H., Komorsky-Lovric S., Scholz F. A solid composite pH sensor based on quinhydrone // Electroanalysis. – 1995. – vol.7. Iss.2. – P.889-894 <https://doi.org/10.1002/elan.1140070917>

20. Teixeira M.F.S, Ramos L. A., Cavaleiro E. T. G., Fatibello - Filho O. PbO₂-based graphite-epoxy electrode for potentiometric determination of acids and bases in aqueous and aqueous-ethanolic media // Fresenius J. Anal Chem. -2001.-vol 370. – P. 383-386.
21. Никольский Б.П. Справочник химика. т.IV. второе издание –Л.: Изд-во Химия, 1967.
22. ГОСТ4919.2-77 Методы приготовления буферных растворов. – Москва: Стандартинформ, 2005.
23. Компенсационный и некомпенсационный способы потенциометрического титрования /https://studfile.net/preview /3321050/page:9/. Дата обращения 28.12.2019.
24. Базезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1980. -271 с.
25. Скворцова Л. И., Карунина О. В., Бек Р. Ю. Исследование pH-функции механически обновляемого графитохингидронного индикаторного электрода // Журн. аналит. химии. - 2010. - Т. 65. - № 8. - С. 873-879.
26. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Исакова Д.Т. Индикаторный угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. - №2. (в печати).
27. Михеев А.Ю., Лемеш М.В., Пендин А.А. Свойства графитовых электродов, модифицированных системой хинон-гидрохинон // Журнал физической химии, 2009. - том 83, № 7. – С. 1210-1213.
28. Камман К. Работа с ионселективными электродами. – М.: Мир, 1980. -285 с.
29. Tan J., Lacson M., Sevilla F.G. Potentiometric pH sensor based on an oil paste containing quinhidrone // Asian Conference on Sensors and the International... 2005. doi:10.1109/ASENSE.2005.1564501
30. Здрачек Е.А., Егоров В.В., Назаров В.А. Метод определения неискаженных значений коэффициентов селективности ионселективных электродов для случая однозарядного основного и двухзарядного постороннего ионов // Вестник БГУ. Сер. 2.- 2015.- № 2. – С.3-11.
31. Киприанов А.А., Пономарёв И.А. Об устойчивости стеклянного электрода к действию фторидсодержащих растворов // Вестник СПб. университета. Сер.4. – 2013. – Вып 3. – С.63-71.
32. Warren L.J. The measurement of pH in acid fluoride solutions and evidence for the existence of (HF)₂ //Anal. Chim. Acta. 1971. – vol. 53. – P.199-202 doi.org/10.1016/S0003-2670(01)80089-1
33. Lindroos K. Determination of free hydrofluoric and nitric acids in pickling bath liquors using a fluoride-selective electrode and alkalimetric titration // Analyst. - 1987. vol.112. - P 71-73. https://doi.org/10.1039/AN9871200071
34. Christian J.D., Illum D.B., Murphy J.A. Metal electrodes for continuous amperometric measurement of free hydrofluoric acid in acidic solutions containing complexing ions //Talanta - 1990, Vol. 37, Issue 6. - P. 651-654. https://doi.org/10.1016/0039-9140(90)80212-X
35. Казак А.С., Родионова С.А., Трофимов М.А., Пендин А.А. Твердотельный pH-электрод для анализа фторидсодержащих водных растворов // Журн. аналит. хим. -1996.- Т. 51, № 9. - С. 970–974.
36. Huang C., Shen C., Jin L., Cai H. Determination of Trace Amounts of Hydrofluoric Acid in Non-Aqueous Solutions by the Coulometric Titration Method // Sensors - 2018, 18. - 4439- 4446: doi:10.3390/s18124439
37. Киприанов А. А., Панкратова Н. М., Пономарёв И. А. Потенциометрические датчики pH для измерений во фторид-содержащих растворах // Журн. прикл. химии.- 2011.- № 11.- С. 1797–1804.
38. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. - 179 с.
39. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская П.Л. Методы исследования ионитов. — М.: Химия. 1976. – С. 163-166.
40. Аронбаев Д.М., Насимов А.М., Аронбаев С.Д. Потенциометрическое определение констант ионизации функциональных активных групп биополимеров клеточных стенок пивоваренных дрожжей // Austrion Jornal of Technical and Natural Sciences. - 2014. - №5. - С.174.
41. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М. Применение физико-химических методов в исследовании клеточных стенок дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* // Вестник Московского Государственного областного Университета (МГОУ).- 2013.- №2. – С.84-89.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ CO₂ ЭКСТРАКЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ*Мухаммадиев Баходир Темурович**доцент Бухарского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г. Бухара**Джураева Лайло Рахматиллаевна**ассистент Бухарского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г. Бухара*THE PARAMETRIC ANALYSIS CO₂ EXTRACTION OF VEGETABLE INGREDIENTS*Bahodir Muhammadiyev**Associate Professor of Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara**Laylo Jurayeva**Assistant, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Исследовали процесс экстракции двуокисью углерода биологически активных веществ из сырья растительного происхождения: семян дыни, листьев мяты, корней солодки, плодов шелковицы, цветков джиды и др. при до- и сверхкритических параметрах разработана лабораторная установка для проведения экстракции растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами при давлениях 5-25 МПа и температурах 20-60°C. Показано, что максимальный выход экстрагируемого вещества для использованных видов растительного сырья имеет место при давлении и температуре, превышающие критические для CO₂ (35-45°C, 15-25 МПа).

ABSTRACT

We studied the process of carbon dioxide extraction of biologically active substances from plant-derived raw materials: melon seeds, mint leaves, licorice roots, alkaline fruits, jida flowers, etc. at sub- and supercritical parameters. A laboratory setup was developed for the extraction of plant materials with liquefied gases and supercritical fluids at pressures 5-25 MPa and temperatures of 20-60°C. It was shown that the maximum yield of extractable substance for the used types of plant materials occurs at pressures and temperatures exceeding critical values for CO₂ (35-45°C, 15-25 MPa).

Ключевые слова: Экстракция, углекислота, флюид, растительные ингредиенты.

Keywords: Extraction of carbon dioxide, fluid, plant ingredients.

Введение

Применение углекислоты (CO₂) вместо широко применяемых в пищевой и фармацевтической промышленности органических растворителей (ацетон, бензин, спирт, и др.) для экстракции из растительного сырья биологически активных веществ (БАВ) и пищевых добавок (ПД), ингредиенты для получения лекарственных препаратов является актуальным и перспективным направлением технологии. Селективность и растворяющая способность сверхкритической СК - CO₂ определяется его фазовым состоянием, которое в свою очередь зависит от параметров процесса извлечения-температуры и давления (1,2)

Наличие ряда преимуществ СК-CO₂ экстракции, по сравнению с традиционными методами извлече-

ния, показано в ряде работ (1;2) промышленные способы и установки для получения СК-CO₂ экстрактов из растительного сырья очень разнообразны (3;5).

В соответствии с Республиканским грантом А-9-1 создана лабораторная установка, на которой отработана методика проведения извлечения с помощью СК-CO₂ в до- и сверхкритических условиях, позволяющих оптимизировать рабочие параметры технологического процесса при применении различного сырья растительного происхождения

Экспериментальная часть

Лабораторная установка позволяет проводить извлечение при подаче CO₂ плунжерным насосом высокого давления в непрерывном режиме в до- и сверхкритическом состоянии с использованием теплового насоса (1).

Диапазон давлений 6-20 МПа, температур 295-310 К, объемный расход СК-СО₂ 800-900 г СО₂/г/см 10 л СО₂.

Для определения параметров процесса до – и сверхкритической СО₂ экстракции на установке проводились опыты со цветками джиды и розы, листьями мяты и шелковицы, молотые семенами тыквы и дыни.

Молотые семена тыквы и дыни массой 1 кг, влажностью 9%, с размером частиц 0,5-2 мм помещались в корзину, изготовленную из тонко-стенной трубы диаметром 25 мм и высотой 420 мм, которая закрывается дверчатыми крышками с сеткой. Данные этих опытов сведены в табл. 1,2.

Таблица 1.

Результаты опытов с молотыми семенами дыни

№ опытов	Параметры процесса	Экстрактор	Сборник (1)	Сборник (2)	Время экстракции, час	Масса экстракта (масло), г	
						Сборник (1)	Сборник (2)
1.	T, К	305	308	293	0,5	4,0	4,0 (масло+воск)
	P, МПа	15	7,0-8,0	3,0-4,0			
2	T, К	320	323	293	1	12,0	20,0 (масло кремowego цвета)
	P, МПа	15	7,0-8,0	3,0-4,0			
3	T, К	320	7,0-8,0	293	2	12,0	18,0 (масло кремowego цвета)
	P, МПа	15	325	3,0-4,0			
4	T, К	290	292	313	2	3,0	3,0 (масло кремowego цвета)
	P, МПа	4,0	4,0	3,0			

В результате 4-х последовательно проведенных циклов экстракции на одной загрузке при сверхкритических параметрах СО₂ (315-330К; 13-23МПа) убыль массы семян дыни составили 90 г, (тыквы 80г), что совпадает с общим содержанием экстрагируемых

веществ. За общее время экстракции 2,5 часа через реактор прокачено 20 кг СО₂ (25 л при 290 К и 6,8 МПа), при этом среднее содержание масла в экстракте составляет 4г на 1кг СО₂ (3.0г на 1л СК-СО₂).

Таблица 2.

Результаты опытов со цветками джиды

№	Параметры процесса	Экстрактор	Сборник 1	Сборник 2	Время экстракции час	Масса сырья, г		Экстрагируемое вещество, г
						До	после	
1	T, К	330	320	315	3	450	438	10-паста зеленого цвета
	P, МПа	15,0	10,0	4,0				
2	T, К	330	320	315	2,5	448	434	5-паста зеленого цвета
	P, МПа	10,0	8,0	6,0				

При извлечении в докритических условиях (300 К, 6,0 МПа) в сборнике выделено 4г экстракта желто-зеленого цвета, который по внешнему виду отличается от масла, экстрагированного при сверхкритических условиях (табл.1).

Результаты опытов с молотыми семенами дыни представлены в табл.2. При давлении в экстракторе 15 МПа извлеченное вещество выделяется только в сборнике 2 и имеет 2 фазы: жидкую и твердую желто-коричного цвета.

В результате опытов влажность сырья уменьшилась на 2%, т.е. из сырья было извлечено около 20 г воды, но в сборнике №2 было собрано всего 12 г жидкости. Измельчении сырья до размера 1-2 мм привело к росту количества экстрагируемого вещества почти в 1,5 раза. Влажность сырья после экстракции также уменьшилась почти на 2%, по в сборнике жидкости было мало. Очевидно, что пары воды уносятся в конденсатор.

Снижении давления в реакторе до 10 МПа и в сборнике 1 до 6 МПа приводит к выделению экстрагируемого вещества в сборнике 1 в виде жидкой фазы желтого цвета (2 г) и твердой фазы (3 г), состоящей примерно из равных количеств двух компонентов – белого и зеленого цвета. В целом, максимальное количество твердого экстрагируемого вещества -2% от массы сырья получено при температуре в экстракторе 308К и давлении 15 МПа. При экстракции в докритических условиях в сборнике 2 жидкая фаза отсутствовало, в нем выделялась только паста желто-зеленого цвета.

При докритических параметрах СО₂ количество экстрагируемого вещества уменьшилось около 2 раз. При этом влажность сырья не изменялась, что свидетельствует о том, что в жидком СО₂ вода практически не растворяется.

Результаты процессов извлечения из молотых семян дыни, тыквы и корней солодки, а также листьев мяты, шелковицы и цветков джиды подтверждают, что максимальный выход экстрагируемого вещества

достигается при сверхкритических параметрах CO_2 в экстракторе (310 К, 15-18 МПа). При извлечении жидким CO_2 (300 К и 8-10 МПа) экстрагируется до 2% вещества желтого цвета, по виду не отличающегося от СК-экстракта.

Заключение

Разработана лабораторная экспериментальная установка, которая позволяет проводить экстракцию ингредиентов из растительного сырья двуокисью углерода при до и сверхкритических параметрах в ши-

роком диапазоне и обеспечивает определения оптимальных параметров технологического процесса как в экстракторе, так и в сепараторах – сборниках извлекаемого ингредиента.

Для исследованных видов растительного сырья – семян дыни и тыквы, цветков джиды, листьев мяты и шелковицы, корней солодки – получены экспериментальные данные по экстракции с CO_2 в до и сверхкритических условиях в экстракторе (300-310 К, 8-20 МПа) и параметрах в сборнике (298-303 К, 5-6 МПа).

Список литературы:

1. Сафаров О.Ф., Мухаммадиев Б.Т., Рузиева К.Э. «Состояние технологий использующих сверхкритическую CO_2 » Матер 5 межд. конф. «Новое в технологии и технике функ. прод.» Воронеж, 2015, 18.
2. Tuan D.Q., Zollweg. Concentration dependence of the diffusion coefficient of lipid in supercritical CO_2 . Ind. Eng. Chem. Research. 1999, 38(7)2781.
3. Flory P.J. Thermodynamics of high polymer solutions. Journ. Chem. Phys., 1992, 10(1), 51.
4. Mishima K. et al. Solubility of polymer in the mixtures containing supercritical CO_2 and antisolvent. Fluid phase Equilibria, 2008, 204(1), 309.
5. Iwai Y. et al. Monte Carlo calculation of solubility of high-boiling component in supercritical CO_2 . Jour chem. Eng. Japan, 2004, 47(1), 114/

СИНТЕЗ ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА МАТКИ МЕДОНОСНОЙ ПЧЕЛЫ *APIS MELLIFERA*

Джумакулов Тургунбой

канд. хим. наук, доцент, Альмалыкский филиал Ташкентского Государственного технического университета
им. Ислам Каримова,
Узбекистан, г. Алмалык
E-mail: tjumaqulov@umail.uz

Турдибаев Жахонгир Эралиевич

ст. преп., Альмалыкский филиал Ташкентского Государственного технического университета
им. Ислам Каримова,
Узбекистан, г. Алмалык
E-mail: jt82@bk.ru

Таджиева Сарвиноз Хасанбой кизи

студент 3 курса бакалавриата, Альмалыкский филиал Ташкентского
Государственного технического университета им. Ислам Каримова,
Узбекистан, г. Алмалык

THE SYNTHESIS OF UTERUS SEX PHEROMONES OF A HONEY BEE *APIS MELLIFERA*

Turgunboy Jumakulov

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Almalyk Branch of Tashkent State Technical University named
after Islam Karimov,
the Republic of Uzbekistan, Almalyk

Jahongir Turdibayev

Senior Lecturer, Almalyk Branch of Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
the Republic of Uzbekistan, Almalyk

Sarvinovz Tajieva

3-year student of bachelor's degree program, Almalyk Branch of Tashkent State Technical University
named after Islam Karimov,
the Republic of Uzbekistan, Almalyk

АННОТАЦИЯ

Найдены оптимальные условия гидролиза по реакции Виттига из моноацеталей глутаканового и глутарового альдегида взаимодействием с ацетилметилентрифенилфосфораном и диэтилфосфоацетоном с последующим гидрированием, и реакцией с этоксикарбонилметилентрифенилфосфораном получен этиловый эфир 9-оксо-транс-2-деценной кислоты полового феромона матки медоносной пчелы *Apis mellifera*.

Представлены формулы реакции. Строение продуктов реакцией исследовано спектральными методами. Данные элементного анализа подтверждают состав синтезированных веществ.

ABSTRACT

Optimal hydrolysis conditions have been found by the Wittig reaction from monoacetals of glutacan and glutaraldehyde by reaction with acetylmethylene triphenylphosphorane and diethylphosphoacetone followed by hydrogenation and reaction with ethoxycarbonylmethylene triphenylphosphorane, 9-oxo-trans-2-decenoic acid ethyl ester of the sex uterine ferromone of the honey bee *Apis mellifera* has been obtained.

The reaction formulas are presented. The structure of the products by reaction has been studied by spectral methods. Elemental analysis data confirm the composition of the synthesized substances.

Ключевые слова: глутакановой альдегид, глутаровой альдегид, ацетилметилентрифенилфосфоран, спектральные данные, гидрирование, гидролизующие агенты.

Keywords: glutacanaldehyde; glutaraldehyde; acetylmethylene-triphenylphosphorane; spectral data; hydrogenation; hydrolyzing agents.

Наиболее удобные методы синтеза 9-оксо-транс-2-деценной кислоты, феромона матки медоносной

пчелы *Apis mellifera*, и её эфиров основаны на превращении 7- оксооктанала (VI) с малоновой кислоты[2,

3] или конденсацией с этоксикарбонилметилтрифенилфосфораном [4] с последующим гидролизом в конечное соединение. В связи с этим имеется необходимость в разработке простых синтезов 7- оксооктанала (VI) или его производные. Ранее показано [5], что ацетилметилтрифенилфосфоран (II) реагирует с глутаровым альдегидом 7-оксо-транс-5-октенала, который гидрированием легко превращается в 7- оксооктаналь (VI), но выход непредельного альдегида не превышает 40%.

В настоящем сообщении мы описываем синтез этилового эфира 9-оксо-транс-2-деценовой кислоты исходя из доступных моноацеталей глутарового и глутаконового [1] альдегидов. Монодиэтил ацеталь глутаконового альдегида (I) с ацетилметилтрифенилфосфораном (II) в кипящем бензоле или с диэтилфосфоацетоном (III) в эфире выходами 45% и 28%

соответственно образует диеновый кетоацеталь (IV), который гидрированием над окисью платины превращали в предельный кетоацеталь (V). Последний гидролизовали разбавленной соляной кислотой до кетоальдегида (VI). Взаимодействие кетоальдегида (VI) с этоксикарбонилметилтрифенилфосфораном избирательно протекает по альдегидной группе и с выходом 61% образуется этиленовый эфир 9-оксо-транс-2-деценовой кислоты (VII). Транс конфигурация заместителей у двойной связи приписана на основании литературных данных [7] об образовании транс двойной связи в реакциях алифатических альдегидов с устойчивыми фосфоранами. Кроме того, константа спин-спинового взаимодействия протонов двойной связи в спектре ПМР кетоэфира (VII) равна 16 Гц, что характерно для транс изомера [7].

Таблица 1.

Выход, физико – химические и спектральные характеристики полученных соединений

№	Наименование	Выход %	n_D^{20}	R	X	ЯМР ^1H (б, м, д., т)
1	8,8 – диэтокси – транс – 3, транс – 5 – октадиен – 2 – он	45	1,4952	6H, CH ₃ 3H 2H 4H 1H 4H	CH ₃ CO =CHCH ₂ CH ₂ CO C ₂ H ₅ OCHOC ₂ H ₅ CH=CH-CH=CH	1,18 м 2,20 с 2,50 м 3,50 м 4,50 т 5,8 – 6,8 м
2	8,8 – диэтокси – 2 – октанон	63	1,4320	6H, CH ₃ 8H 3H 2H 4H 1H	CH ₂ CH ₃ CO CH ₂ CO CH ₂ OCHOC ₂ H ₅ CH ₂ OCHOC ₂ H ₅	1,18 т 1,42 м 2,05 с 2,30 м 3,50 м 4,31 т
3	7 – оксооктаналь	59	1,4420	6H 3H 4H 1H	CH ₂ CH ₃ CO ОНССН ₂ СН ₂ СО СНО	1,43 м 2,10 с 2,20 – 2,45 м 9,71 т
4	Этиловый эфир 9-оксо-транс-2-деценовой кислоты	61	1,4590	3H 6H 2H 3H 2H 2H 2H	CH ₃ CH ₂ СН ₂ СН=СН СН ₃ СО СН ₃ СО СН ₂ О СН=СООС ₂ H ₅	1,26 т 1,45 м 2,00 м 2,05 с 2,30 м 4,10 кв 5,70 – 6,70 м

Таблица 2.

ИК - спектры полученных соединений

№	Наименование	ИК – спектры, ν , см^{-1}			
		CH_3	CHO	C=O	$\text{CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$
1	8,8 – диэтокси – транс – 3, транс – 5 – октадиен – 2 – он	980 1050	1120 1440	1635	1650 1680 3015
2	8,8 – диэтокси – 2 – октанон	1050	1120	1680	1715
3	7 – оксооктаналь	980	1447	1680	2710
4	Этиловый эфир 9-оксо-транс-2-деценовой кислоты	970	1640	1720	1715

Масс спектры природных компонентов матки медоносной пчелы *Apis mellifera* практически совпадали с этиловым эфиром 9-оксо-транс-2-деценовой кислоты.

Этиловый эфир 9-оксо-транс-2-деценовой кислоты полового феромона матки медоносной пчелы *Apis mellifera* и их изомерная чистота, определенная методом газожидкостной хроматографии на капиллярной колонке с умеренно полярной фазой (карбавакс 20м) и на набивной колонке со стереоспецифической фазой OV – 275, составляет 96 – 97%.

ИК – спектры растворов веществ в CCl_4 сняты на приборе JR – 75, кювете из NaCl , толщина слоя 0,125 мкм, дифракционные решетки. Спектры ПМР получены на спектрометре Tesla BS – 467A в CCl_4 , рабочая частота 60 МГц внутренний стандарт – гексаметилдисиоксан. Препаративная ТСХ на пластине размещены размером 20х20 см, на сликагеле L 40/100, толщина слоя 2 мм.

Исходя из моноацеталей глутарового альдегида разработаны новые пути синтеза компонентов 9-оксо-2Е-деценовой кислоты – феромона пчелиной матки *Apis mellifera*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

8, 8 – диэтокси – транс – 3, транс – 5 – октадиен – 2 – он (IV).

А. Раствор 4,1 гр альдегидаоацеталь (I) и 8,9 гр фосфорана (II) в 30 мл бензола нагревали при кипении 4 часа.

Бензол отгоняли, остатки извлекали смесью гексан: эфир, 80:20 (5х40) мл, упаривали, остаток перегоняли. Получили 2,4 гр ацеталь (IV), $T_{\text{кип}}$ 123-125 $^{\circ}$ мм. рт. ст.

Найдено %: С 67,49; Н 9,44; $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ вычислено %: С 67,89; Н 9,84.

Б. К суспензии 0,35 гр гидрида натрия в 15 мл абсолютного эфира добавляли при 0 $^{\circ}$ С и перемешивали раствор 2,7 гр фосфоната (III) в 10 мл абсолютного эфира. После того как выделение водорода прекрати-

лось, на что потребовалось 1,5 гр, прибавляли по каплям раствор 2,0 альдегида (I) в 10 мл абсолютного эфира при 0 $^{\circ}$ С. Перемешивали 4 часа при 20 – 23 $^{\circ}$ С, эфирный слой отделяли, промывали водой, сушили сульфатом натрия. После упаривания остаток подвергали двукратной очистке препаративной ТСХ в системе эфир – гексан, 1:2. Получили 0,7 гр ацеталь (IV), $T_{\text{кип}}$ 130 – 133 $^{\circ}$ С, 1,5 мм. рт. ст.

8, 8 – диэтокси – 2 – октанон (V).

Гидрировали 2,0 гр ацеталь (I) в присутствии 60 мл окиси платины в растворе 25 мл эфира. После того как поглощение водорода прекратилось, катализатор отфильтровывали, раствор упаривали, остаток перегоняли. Получили 1,3 гр ацеталь (V), $T_{\text{кип}}$ 105 – 107 $^{\circ}$ С, 1 мм. рт. ст.

Найдено %: С 66,31; Н 11,48; $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$ вычислено %: С 66,63; Н 11,18.

7 – оксооктаналь (VI).

Раствор 1,1 гр кетоацеталь (I) 3,7 мл 10% - ной соляной кислоты в 10 мл ацетона перемешивали 2 часа 20 – 23 $^{\circ}$ С. Ацетон удаляли, остаток экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промывали раствором соды, водой и сушили сульфатом натрия, упаривали, остаток перегоняли. Получили 0,5 гр кетоальдегида (VI).

$T_{\text{кип}}$ 150 – 153 $^{\circ}$ С, 3 мм. рт. ст.

Найдено %: С 67,19; Н 10,08; $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ вычислено %: С 67,57; Н 9,92.

Этиловый эфир 9-оксо-транс-2-деценовой кислоты (VII).

Раствор 0,40 гр кетоальдегида (VI) и 1,40 гр этокси-карбонилметилентрифенилфосфорана в течение 4 часа нагревали при кипении в 15 мл бензола. Бензол упаривали в вакууме. Кетоэфир (VII) выделяли методом ТСХ в системе эфир – гексан 1:3. Получили 0,30 гр, $T_{\text{кип}}$ 170 – 172 $^{\circ}$ С, 3 мм. рт. ст.

Найдено %: С 67,69; Н 9,71; $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ вычислено %: С 67,89; Н 9,50.

Список литературы:

- Ишмуратова Н.М., Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Тамбовцев К.А., Исмагилова А.Ф., Толстиков Г.А. Маточное вещество медоносных пчел: свойства, синтез, применение в пчеловодстве и шмелеводстве. М.: Наука. 2015, 176стр.
- Макин С.М., Кругликова Р.Н., Попова Т.П., Чернышев А.М. – Журн.Орг.хим, 1982, Т 18, вып.5
- Barbier M., Lederer E., Nomura T – Bull. Soc. Chim. 1961.
- Одинокое В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Ладенкова И.М., Толстиков Г.А. – ХПС, 1986. №5.
- Bestmann H.J., Kunstmann R., Schulz H. – Lieb. Ann 1966, Bd 699
- Ковалев Б.Г., Джумакулов Т., Абдувахобов А.А. – ХПС, 1986.№1
- Schossler M., Christmann K.F. – Lieb. Ann, 1967, Bd 708.
- Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. Мир., 1984.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ В МАТРИЦЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА
BOMBYXMORI МЕТОДОМ ОСАДИТЕЛЬНОЙ КОАЦЕРВАЦИИ****Кличева Оля Бахтияровна**

доктор философии по химическим наукам (PhD),
младший научный сотрудник Института химии и физики полимеров АН РУ,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: olya82.82@mail.ru

Рашидова Сайера Шарафовна

академик Академии наук Республики Узбекистан, Институт химии и физики полимеров АН РУ,
Узбекистан, г. Ташкент

**SYNTHESIS OF NANOPARTICLES IN THE BOMBYX MORI CARBOXYMETHYLCHYTOSAN
MATRIX BY THE METHOD OF DEPOSITORY COACERVATION****Olya B. Klicheva**

Doctor of Philosophy in Chemical Sciences (PhD), Junior Researcher,
Institute of Chemistry and Polymer Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent

Sayera S. Rashidova

Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Institute of Chemistry and Physics of Polymers AN RU
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Для формирования наночастиц методом осадительной коацервации, использован водорастворимый N-карбоксиметилхитозан, полученный на основе национального сырья, куколок тутового шелкопряда Bombyx mori. С помощью метода атомно-силовой микроскопии определена сферическая форма и размер наночастиц от 5 до 116 нм в зависимости от условий процесса. Изменение размера образованных наночастиц карбоксиметилхитозана объяснено термодинамическим качеством растворителя и концентрацией звеньев КМХЗ участвующих в парном столкновении.

ABSTRACT

For the formation of nanoparticles by sedimentary coacervation, a water-soluble N-carboxymethylchitosan is used, obtained on the basis of national raw materials, Bombyx mori silkworm pupae. The spherical shape and size of nanoparticles is from 5 to 116 nm, depending on the process conditions. A change in the size of the formed carboxymethylchitosan nanoparticles explains the thermodynamic quality of the solvent and the concentration of CMChZ units involved in the pair collision.

Ключевые слова: N-карбоксиметилхитозан, наночастицы, осадительная коацервация.

Keywords: N-carboxymethylchitosan, nanoparticles, precipitation coacervation.

Интерес к наноразмерным частицам (НРЧ) различных веществ, связан с их высокой химической активностью и возникновением необычных поверхностных явлений и реакций. Как следствие, частицы размером порядка 1 нм практически безактивационно вступают в реакции с другими химическими соединениями, в результате которых получают вещества с новыми свой-

ствами, а сами процессы характеризуются принципиально новыми кинетическими и термодинамическими свойствами и закономерностями. Научное осмысление и практическая реализация наноразмерных эффектов и подходов является основой для появления нового направления в науке и технологии [1]. К настоящему времени одним из наиболее известных методов форми-

рования наночастиц (НЧ) является осадительная коацервация, основанная на получении НЧ без использования токсичных сшивающих агентов, что особенно важно при дальнейшем использовании полимерных препаратов для медицинских целей. Для этого могут быть использованы как синтетические, так и природные полимеры, в частности, хитозан (ХЗ) и его водорастворимые производные. Актуальность исследований, связанных с изучением свойств хитозана, подтверждается тем, что на основе данного полимера можно синтезировать водорастворимые производные, в частности – карбоксиметилхитозаны (КМХЗ), которые представляют интерес при использовании их в медицине [2]. Для получения природных полимеров, необходим постоянный источник сырья, в частности для Узбекистана таковыми являются куколки тутового шелкопряда *Bombyx mori*. Количество отходов шелковой промышленности составляет 70-80%, что создает устойчивую базу для развития и создания в стране препаратов на основе их основе [3].

В связи с вышесказанным, цель настоящей работы состоит в исследовании процесса образования наночастиц карбоксиметилхитозана методом осадительной коацервации. К числу преимуществ осадительной коацервации следует отнести, то что, полученные частицы не обладают токсичностью и легко выводятся из организма, не вызывая побочных реакций.

Материал и методы исследования.

Для синтеза N- КМХЗ (В.м.) использовали хитозан, полученный на основе куколок тутового шелкопряда со следующими характеристиками: молекулярная масса (ММ) - 6.5×10^4 ; степень деацетилирования (ДА) - 85%; глиоксиловая кислота (ГК) - Mumbai-400086, IndiaCustomerCareNo:022-6116 9797; бидистиллят – 18 Мом $\times$ см $^{-1}$; боргидрид натрия (NaBH_4), уксусная кислота (CH_3COOH), спирт этиловый ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [4].

Вискозиметрия. Для определения молекулярной массы исходного хитозана и N-КМХЗ использовали метод вискозиметрии. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли с использованием вискозиметра Уббелюде при 25°C. Для подавления полиэлектролитного эффекта в случае ХЗ применяли раствор 2% уксуснокислого натрия (CH_3COONa), а для N-КМХЗ использовали - 2 % раствор хлорида натрия. Молекулярные массы (М η) образцов ХЗ рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [5].

Кондуктометрическое титрование. Степень замещения N-КМХЗ определяли с помощью кондуктометрического титрования на приборе ЕС 214. Для осуществления кондуктометрии приготовлены растворы ХЗ и N-КМХЗ 1 г/л в 0,1N растворе HCl. Полученные растворы полимеров оттитровывали 0,5н. раствором NaOH. При этом контролировали изменения электропроводимости (G_{sm}) в зависимости от объема (V), добавленного титранта [6].

ЯМР спектроскопия. Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H регистрировали на приборе VARIAN 400 USA относительно сигналов растворителя при комнатной температуре. В качестве растворителя использовали $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ [7].

Определена величина внутренней энергии при малых значениях числа частиц в единице объема, которая может быть разложена в степенном ряде в виде:

$$U = V k T (n_2 B + n_3 C + \dots)$$

где V-объем системы, а B и C – коэффициенты разложения, называемые вириальными коэффициентами (B – второй вириальный коэффициент, C – третий и т.д.).

При высоких температурах в потенциале взаимодействия звеньев доминирует отталкивание, а при низких - притяжение. Это означает, что при высоких температурах внутренняя энергия клубка U, а с нею и второй вириальный коэффициент B положительны, а величины U и B должны быть отрицательны, так как наиболее важна притягивательная часть, где функция потенциала взаимодействия меньше нуля.

Результаты и обсуждение.

Для формирования НЧ использовали N- КМХЗ (В.м.), к которому был добавлен осадитель в виде хлорида кальция (CaCl_2), концентрация раствора которого составляла 0,95% в количестве 50 мкл. Структурные исследования проводили атомно-силовой микроскопией (сканирующий зондовый микроскоп Agilent 5500). В работе применялись кремниевые кантилеверы жесткостью 9,5 Н/м 2 с частотой 145 кГц. Максимальная область сканирования на АСМ по координатам X-Y составляет 2.5x2.5 мкм 2 , по Z-1 мкм. Изучены кинетические закономерности образования наночастиц карбоксиметилированного хитозана с концентрацией $C=0,67\%$ в зависимости от времени истечения раствора осадителя (1 -20 мин) хлорида CaCl_2 ($C=1\%$). Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Зависимость размера наночастиц КМХЗ с концентрацией $C=0,67\%$ от времени истечения осадителя

№	$C_{\text{КМХЗ}}=0,67\%;$ $C_{(\text{CaCl}_2)}=1\%.$	Время истечения раствора CaCl_2 , мин	Размер наночастиц, нм
1.	КМХЗ	1	200-500
2.	КМХЗ	5	400-700
3.	КМХЗ	10	640-1 мкр
4.	КМХЗ	15	88
5.	КМХЗ	20	430

Выявлено, что с увеличением времени истечения осадителя -хлорида кальция наблюдается увеличение размера наночастиц от 200 нм до 1 мкм. Однако при

дальнейшем увеличении времени истечения CaCl_2 в течение 15 мин размер наночастиц составил 88 нм, что является оптимальным временем для данного раствора

КМХЗ с концентрацией $C=0,67\%$, поскольку далее (в течение 20 мин) также наблюдается увеличение размера НЧ и составляет значение 430 нм.

Проведено изучение зависимости размера НЧ от времени истечения раствора полимера при концентрации $C_{\text{КМХЗ}}=1,0\%$.

Таблица 2.

Зависимость размера наночастиц КМХЗ при концентрации раствора $C=1,0\%$

Наименование образца, $C_{\text{КМХЗ}}=1,0\%$; $C(\text{CaCl}_2)=1,0\%$	Время истечения раствора CaCl_2 , мин	Размер наночастиц, нм
КМХЗ	5	354
КМХЗ	10	116
КМХЗ	15	294
КМХЗ	20	467

Согласно полученным данным таблицы 2 выявлено, что при увеличении концентрации раствора полимера от 0,67% до 1,0% наблюдается увеличение размера наночастиц. При этом, более оптимальным, в данных условиях является 10 минутное время исте-

чения осадителя, при котором размер частиц составляет 116 нм, они имеют вид сферической формы. Такое явление весьма оправдано и связано с природой молекулы карбоксиметилхитозана.

Проведено изучение молекулярной массы КМХЗ на размер частиц данные приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Зависимость размера наночастиц КМХЗ от молекулярной массы

№	Наименование образца	ММ	Концентрация растворов КМХЗ, %	Размер наночастиц, нм
1.	КМХЗ	104 000	0,51	не образуются
2.	КМХЗ	56 000	0,53	65,5
3.	КМХЗ	48 000	0,56	35,7
4.	КМХЗ	22 000	0,53	4,99

В результате проведенных исследований выявлено, что размер наночастиц зависит от молекулярной массы макромолекулярной цепи. При низких концентрациях раствора полимера $\sim 0,5\%$ и малой молекулярной массы N-КМХЗ В.м. $\sim 22\ 000$ образуются наночастицы размерами ~ 5 нм. Это обусловлено, тем, что происходят конформационные изменения и увеличение плотности зарядов в макромолекулярной цепи при связывании КМХЗ с ионами кальция.

Выводы

Таким образом, формирование НЧ карбоксиметилхитозана можно объяснить, тем, что, вероятно, наночастицы состоят из микромонов комплексов КМХЗ/хлорид кальция, окруженных матрицей карбоксиметилхитозана. На основе полученных экспериментальных данных выявлено, что с увеличением концентрации растворов КМХЗ размер наночастиц

увеличивается, что может быть, объяснено термодинамическими свойствами растворителя и концентрацией звеньев КМХЗ участвующих в парном столкновении. Одним из важных термодинамических параметров, определяющих свойства полимерных растворов, является параметр χ , характеризующий изменение энергии Гиббса растворителя, при введении в него некоторого количества осадителя. Особенности термодинамического поведения растворов полимеров обусловлены тем, что макромолекулу можно расположить в растворителе большим числом способов, так как она может принимать огромное число различных конформаций. При наличии взаимодействия звеньев свободная энергия полимерного клубка включает не только энтропийное слагаемое, но и слагаемое внутренней энергии взаимодействия звеньев, ответственное за набухание клубков с исключенным объемом.

Список литературы:

1. Yang J., Han S., Zheng H., Dongand H. Liu J. Preparation and application of micro/nanoparticles based on natural polysaccharides // Carbohydrate Polymers.-2015. -Vol. 123, -P. 53–66,
2. Zhiyan Yu, Xin Sun, Haixia Song, Wenqian Wang, Zhao Ye, Liyan Shi, Kaikai Ding. Glutathione-Responsive Carboxymethyl Chitosan Nanoparticles for Controlled Release of Herbicides // Materials Sciences and Applications. - 2015, -Vol. 6. -P. 591-604
3. Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш. // Хитин, хитозан Bombyx mori и наносистемы на их основе. – Ташкент.: Фан, 2016. -С.5-16.
4. Кличева О.Б., Алиев Х.У., Батырбеков А.А., Рашидова С.Ш. Синтез N-карбоксиметилхитозана Bombyx mori и его роль в оценке гематологических показателей // Химия природных соединений. - 2017. –Вып.4. –С. 619-620.

5. Kalliola S., Repo E., Srivastava V., Heiskanen J.P., Sirviö J.A., Liimatainen H., Sillanpää M. The pH sensitive properties of carboxymethyl chitosan anoparticles cross-linked with calcium ions // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. -2016, V.153 -P. 229-236
6. Doshi B, Repoa E., Heiskanenb J.P., Sirviöc J.A., Sillanpää M. Effectiveness of N,O-carboxymethyl chitosan on destabilization of Marine Diesel, Diesel and Marine-2T oil for oil spill treatment // *Carbohydrate Polymers*. -2017, -Vol. 167 -P. 326-336
7. Bukzem A.L., Signini R., Santos dos D.M., Lião L.M., Ascheri D.P.R. Optimization of carboxymethyl chitosan synthesis using response surface methodology and desirability function // *International Journal of Biological Macromolecules*. -2016, -Vol. 85 -P. 615-624

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ШЛИХТУЮЩИХ ИНГРЕДИЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Раззоков Хасан Каландарович

канд. техн. наук, доцент Бухарского государственного университета,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: ximiya@mail.ru

Назаров Сайфулла Ибодуллоевич

канд. техн. наук, доцент Бухарского государственного университета,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: ximiya@mail.ru

Назаров Нурулло Ибодуллоевич

преподаватель Бухарского государственного университета,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: ximiya@mail.ru

Ортиков Шерзод Шароф угли

магистрант Бухарского государственного университета,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: ximiya@mail.ru

METHOD FOR PRODUCING FLUSHING INGREDIENTS BASED ON NATURAL AND SYNTHETIC POLYMERS AND THEIR APPLICATION

Razzoqov Hasan

Candidate of technical Sciences, associate Professor of Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara

Nazarov Sayfulla

Candidate of technical Sciences, associate Professor of Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara

Nazarov Nurullo

Teacher of Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara

Ortikov Sherzod

Graduate student of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В работе изучены вязкости шлихтующих композиций, степень клейстеризации, зависимость изменения физико-механических свойств пленок, полученных из различных систем.

ABSTRACT

In the study, the viscosity of dressing compositions, the degree of gelatinization, the dependence of changes in the physicomechanical properties of films obtained from various systems are studied.

Ключевые слова: крахмал, вязкость, шлихта, степень клейстеризации.

Keywords: starch, viscosity, dressing, degree of gelatinization.

Именно присутствие синтетических полимеров таких как ПАА (полиакриламид), ПВА (поливинилацетат), ГПМА (гидролизированный полиметилакрилат)

в составе полимерной композиции положительно влияет на процесс набухания, клейстеризации и об-

разование золя. Установлено, что набухание, клейстеризация и образование золя в значительной степени зависят от внешних факторов: повышения температуры, механического воздействия, концентрации компонентов, входящих в состав композиции. Учитывая это, нами изучено влияние различных электролитов на процесс клейстеризации крахмала, входящего в состав полимерной композиции. Состав полимерной композиции включили следующие компоненты в массовых соотношениях: крахмал, ГПМА, ПАА, ПВА = 25: 16 1,25:0,5. В качестве расщепителя крахмала брали соли следующих электролитов: Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SiO_3 , KH_2PO_4 и K_2HPO_4 .

Как видно из полученных данных (рис. 1) на степень клейстеризации крахмала влияние оказывает не только концентрация электролитов, но так же и вид используемого электролита. Например, если при концентрации Na_2CO_3 6 г/кг степень клейстеризации составляла 41%, то в случае применения Na_2SiO_3 , при

той же концентрации степень клейстеризации достигала до 92%.

В практике для шлихтования пряжи довольно широко применяются смешанные шлихты на основе смесей водорастворимых природных и синтетических высокомолекулярных шлихтующих компонентов. Характер вязкости смеси растворов различных полимерных композиций зависит от соотношений компонентов, входящих в состав полимерных композиций.

Выявлено, что в большинстве случаев вязкость смеси ниже вязкости отдельных смешиваемых компонентов, причем для каждой пары смешиваемых полимеров существует определенное соотношение обоих компонентов, отвечающие минимуму вязкости смеси. В свете современных представлений это явление следует объяснить на основе данных о совместимости смешиваемых полимерных композиций в растворе.

Рисунок 1. Зависимость степени клейстеризации крахмала от концентрации электролитов.
 1 — Na_2CO_3 ; 2 — KH_2PO_4 ; 3 — K_2HPO_4 ; 4 — NaOH ; 5 — Na_2SiO_3

При плохой совместимости макромолекулы обнаруживают тенденцию к сворачиванию в клубки и уменьшению своей эффективности размеров, в результате чего число связей между ними уменьшается, и вязкость полимерной композиции понижается. Это сопровождается понижением устойчивости разработанного состава композиции.

При высокой степени несовместимости данный процесс может привести к фазовому расслоению системы. Очевидно, такие составы полимерной композиции не пригодны для приготовления шлихтующего раствора.

При высокой степени совместимости возможно даже некоторое дополнительное разворачивание макромолекул смешиваемых синтетических и природных полимеров и усиление взаимодействия между ними, приводящие к повышению вязкости системы и ее устойчивости. С целью выявления влияния концентрации ГПМА и ПАА на вязкость крахмального клейстера нами определены значение вязкости крахмального клейстера при различных концентрациях ГПМА и ПАА.

Рисунок 2. Зависимость изменения вязкости крахмального клейстера от концентрации ГПМА.
 Концентрация крахмала %: 1 – 4; 2 – 5; 3 – 6; 4 – 7%

Как показали исследования, хорошие результаты получаются в случае применения ГПМА в составе полимерной композиции с крахмалом (рис.2 и 3).

При введении ГПМА в состав полимерной композиции до 12% и ГПМА 5,0% сначала наблюдается медленное повышение вязкости крахмального клейстера, а при дальнейшем повышении ГПМА и ПАА до 12% и 5,0 % соответственно, наблюдается резкое

повышение вязкости крахмального клейстера. Все это может свидетельствовать об ускорении процесса расщепления крахмала в присутствии ГПМА и ПАА в указанных концентрациях последних с одной стороны и, с другой стороны, это связано, по-видимому, со структурообразованием крахмала с синтетическими полимерами ГПМА и ПАА.

Рисунок 3. Зависимость вязкости крахмального клейстера от количества ПАА.
 Концентрация крахмала, %: 1 – 4; 2 – 5; 3 – 6; 4 – 7

На основании полученных данных по изменению вязкости полимерной композиции при различных концентрациях синтетических полимеров нами разработан ряд оптимальных рецептов полимерной композиции. На рис.4 представлена зависимость изменения степени клейстеризации крахмала, входящего в состав различных полимерных композиций, от количества метасиликата натрия. Так как метасиликат

натрия среди электролитов проявляет (рис.4.) более эффективное влияние на процесс клейстеризации крахмала, то это относительно более высоко выражено в полимерных композициях состава: крахмал, ПАА, ГПМА и ПВА, хотя и в других составах композиции также представляют бинарные или тройные системы из природных и синтетических полимеров.

Рисунок 4. Зависимость клейстеризации крахмала от концентрации метасиликата натрия.

Состав композиции: 1 – крахмал; 2 – крахмал + ГПМА; 3 – крахмал + ПАА; 4 – крахмал + ПВА; 5 – Крахмал + ПВА + ПАА; 6 – Крахмал + ПВА + ГПМА; 7 – Крахмал + ГПМА + ПАА; 8 – Крахмал + ГПМА + ПАА + ПВА

Это объясняется, по-видимому, тем, что из-за наличия в структуре полимерной композиции различных функциональных групп, они в композиции выполняют функции и модификатора, и поверхностно активного вещества, образуя на поверхности пряжи тонкую пленку, которая препятствует удалению влаги, повышает эластические свойства, в результате чего снижается обрывность, увеличивается производительность и улучшаются её физико-химические, физико-механические и эксплуатационные свойства.

Немаловажное значение имеет изучение структурно-механических и реологических свойств композиции, так как при введении в состав крахмала синтетических полимеров и щелочного агента для клейстеризации значительно изменяются структурно-механические свойства крахмала. Поэтому, учитывая вышеизложенное, нами изучена (рис.5.) зависимость изменения вязкости различного состава полимерной композиции от количества метасиликата натрия.

Рисунок 5. Зависимость вязкости шликерных композиций при варке от концентрации метасиликата натрия

Состав композиции: 1 – крахмал; 2 – крахмал + ГПМА; 3 – крахмал + ПАА; 4 – крахмал + ПВА; 5 – Крахмал + ПВА + ПАА; 6 – Крахмал + ПВА + ГПМА; 7 – Крахмал + ГПМА + ПАА; 8 – Крахмал + ГПМА + ПАА + ПВА

Шлихтующие компоненты на основе природных и синтетических полимеров при высыхании способны образовывать прочные и эластичные пленки.

Способность композиции к пленкообразованию крайне необходимое свойство при шлихтовании. Шлихтующие материалы, нанесенные на пряжу из растворов, при высыхании образуют пленочные

связи между волокнами внутри пряжи и покрытие на поверхности ее.

Поэтому нами изучены физико-механические свойства пленки на основе природных и синтетических полимеров, выдержанных при 65%-ной влажности воздуха, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Зависимость изменения физико-механических свойств пленок, полученных из различных систем

Вид пленки	Зажимная длина пленки при разрыве, мк	Ширина пленки, мк	Толщина пленки, мк	Прочность пленки, кг/мм ²	Удлинение %
Крахмал	50	50	0,314	1,6	27
Крахмал-ПАА	50	50	0,276	2,3	21
Крахмал-ПВА	50	50	0,234	2,6	18
Крахмал-ГПМА	50	50	0,184	3,1	16
Крахмал-ПВА-ПМА	50	50	0,196	3,8	15
Крахмал-ГПМА-АА	50	25	0,163	4,2	14
Крахмал-ГПМА-ПАА-ПВА	50	25	0,157	4,5	13

Из полученных данных видно (рис.5), что интенсивная клейстеризация крахмала во всех составах композиции начинается (363К) при введении метасиликата натрия в количестве 5,5 – 6,0 г/кг на шлихтующий раствор. При этом вязкость шлихтующих полимерных композиций колеблется в пределах 1,30-1,60 Па·с, что достаточно для обработки пряжи.

Из таблицы 1 видно, что у пленки на основе крахмал – ГПМА – ПАА – ПВА прочность 1,3-2,5 раза выше, чем у пленки крахмал – ПВА или других трехкомпонентных систем. Такое свойство пленки необходимо для создания на пряже прочной и эластичной пленки с пониженным коэффициентом трения, а также способности пленки выдерживать комплекс

напряжений при трении, изгибе, кручении и вытяжке пряжи, которая подвергается на шлихтовальных машинах и ткацких станках.

Таким образом, из результатов физико-механических, реологических и структурных исследований выявлено наличие полимерных композиций на поверхности пряжи, в достаточном количестве, чтобы уменьшить обрывность пряжи в ткачестве. Кроме того, разработанная шлихтующая полимерная композиция обладала достаточной гигроскопичностью, поскольку на отделочных фабриках шлихту удаляют из суровой ткани. В состав шлихты должны входить компоненты, легко удаляемые из ткани и не осложняющие ее дальнейшую обработку.

Список литературы:

1. Раззоков Х.К., Назаров С.И., Назаров Н.И. Изучение зависимости разрывных характеристик хлопчатобумажной пряжи от состава шлихтующей композиции // *Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.* 2019. № 5(62).
2. Назаров С.И., Ширинов Г.К. Изучение физико-механических свойств крахмалофосфатных загусток // *Ученый XXI века.* – 2017. - № 1-3. – С. 3-7.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ИЗОТЕРМА И ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА И Н-ГЕКСАНА
НА ПОЛИГИДРОКСИАЛЮМИНИЕВЫХ АДСОРБЕНТОВ**Хандамов Даврон Абдикадирович***д-р хим. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: <mailto:dxandamov@mail.ru>***Хакимова Гўзал Рахматовна***ст. преп. Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент***Бекмирзаев Акбарбек Шухратович***ст. преп. Каршинский инженерно-экономический институт
Узбекистан, г. Карши
E-mail: akbarbek@mail.ru***Дониёров Сарвар Алланазарович***ст. преп. Каршинский инженерно-экономический институт,
Узбекистан, г. Карши*ISOTHERM AND HEAT OF ADSORPTION OF BENZENE AND N-HEXANE VAPORS
ON POLYHYDROXYALUMINIUM ADSORBENTS**Davron Handamov***Doctor chem. sciences., associate professor of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent***Go'zal Khakimova***Senior lecturer, Tashkent Institute of chemistry and technology,
Tashkent, Uzbekistan***Akbarbek Bekmirzaev***Senior lecturer, Karshi engineering and economics institute
Uzbekistan, Karshi***Sarvar Doniyorov***Senior lecturer, Karshi engineering and economics institute
Uzbekistan, Karshi*

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние термической дегидратации монтмориллонита с полигидроксиалюминиевыми катионами (ПГАК) на адсорбцию и энергетику адсорбции паров бензола и н-гексана. По температурной зависимости адсорбции установлено, что переход ПГАК в алюмооксидные кластеры при термической обработке модифицированной глины приводит к сокращению объема микропор и уменьшению теплоты адсорбции паров бензола и н-гексана.

ABSTRACT

The effect of thermal dehydration of montmorillonite with polihydroxyaluminum cations (PHAC) on the adsorption and energy of adsorption of vapors of benzene and n-hexane was studied. From the temperature dependence of adsorption, it was found that the transition of PHAC into alumina clusters during the heat treatment of modified clay leads to a decrease in micropore volume and a decrease in the heat of adsorption of benzene and n-hexane vapors.

Ключевые слова: Монтмориллонит, полигидроксиалюминий монтмориллонит, модификация, адсорбция, изотерма, бензол, *n*-гексан, адсорбент, теплота адсорбции.

Keywords: Montmorillonite, polyhydroxyaluminium montmorillonite, modification, adsorption, isotherm, benzene, *n*-hexane, adsorbent, heat of adsorption.

Модифицированные глины, полученные замещением обменных ионов монтмориллонитовых глин на олигокатионы алюминия, железа, хрома, циркония и других, являются термостабильными микропористыми адсорбентами. Изучению таких адсорбентов придается большое значение в связи с тем, что они обладают высокой адсорбционной емкостью, пригодны для очистки газов и жидкостей, для катализа, для адсорбционной технологии, особенно в процессах, протекающих при высоких температурах [9, С 206]. Полигидроксиалюминиевые катионы (ПГАК) замещая обменные ионы, создают в межслойном пространстве монтмориллонита микропоры, доступные многим полярным и неполярным молекулам [10, С 508; 5, С 32; 6 С 119].

Условия получения, адсорбционные свойства монтмориллонитовой глины модифицированной полигидроксиалюминиевыми катионами (ПГАК), и теплоты адсорбции на некоторых веществах описаны в работах [3, С 33-34]. Установлено, что различные ПГАК при внедрении в обменные позиции монтмориллонита раздвигают слои по оси *c*, создавая глинистые адсорбенты со щелевидной микропористостью. С учетом того, что дегидратирование модифицированных глин при определенных условиях сопровождается переводом ПГАК в оксидные кластеры [11, С 52-53], в данной работе изучены закономерности изменения адсорбции и теплоты адсорбции паров бензола и *n*-гексана на модифицированном монтмориллоните с введенными ПГАК, термообработанными при температурах ниже и выше температуры перехода ПГАК в алюмооксидные кластеры.

Объектом исследования является Навбахорский щелочной бентонит (ПБВ марки) (Узбекистан), состоящий в основном из натриевого монтмориллонитового минерала, характеризующийся емкостью катионного обмена $E=0,73$ мг-экв/г и химическим составом (в мас %): SiO_2 -57,91, TiO_2 - 0,35, Al_2O_3 -13,69, Fe_2O_3 -5,10, CaO -0,48, MgO -1,84, SO_3 -0,75, K_2O -1,75, P_2O_5 -0,43, CaO -0,48, Na_2O -1,53, потери при прокаливании 16,17 [11, С 80] Исследуемый гидроксиалюминиевый адсорбент был приготовлен

обработкой 3%-ной суспензии Na-монтмориллонита раствором гидрохлорида алюминия с молярным соотношением $\text{OH}/\text{Al}=2,37$, по методике [1, Р 1795]. При такой основе раствора образуется комплекс с семизарядными ПГАК $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{7+}$. На термодиаграмме модифицированной глины наряду с эндо- и экзотермическими эффектами, характерными для Na-формы минерала, обнаружен слабый экзотермический эффект при 603 К, связанный с переходом обменных олигокатионов алюминия в алюмооксидные кластеры типа $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ [7, С 118].

Адсорбция измерялась гравиметрическим и изостерическим методами [4, С 389]. Перед измерением адсорбции, модифицированная глина вакуумировалась при 423 и 773 К (до остаточного давления в системе $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па). Откачка продолжалась в течение 8 ч. Образцы, дегидратированные при указанных температурах, соответственно обозначались ПГАМ-1 и ПГАМ-2. (Изучая равновесную адсорбцию углеводородов на дегидратированных образцах, можно выявить влияние структурных изменений на адсорбционное взаимодействие адсорбат-адсорбент.) Изотермы адсорбции паров бензола и *n*-гексана (Рис.1) на образцах модифицированной глины измерялись при 293 К.

Изотерма адсорбции паров бензола на ПГАМ-1 оказалась необратимой и характеризовалась узкой петлей гистерезиса в области $P/P_s < 0,2$. Изотерма адсорбции бензола на ПГАМ-2 и *n*-гексана, измеренные на двух дегидратированных образцах, были обратимыми и имели форму, характерную для микропористых адсорбентов: значительная адсорбция при начальных относительных давлениях и слабое увеличение ее в широком интервале P/P_s (0.1-0.8). Сорбционные объемы дегидратированных образцов модифицированной глины по бензолу (I) и *n*-гексану (II) при различных P/P_s , рассчитанные на основании данных изотерм адсорбции, приведены в таблице.

Таблица 1.

Сорбционные объемы ($\text{м}^3/\text{кг}$) дегидратированных образцов модифицированной глины ПГАМ по бензолу (I) и *n*-гексану (II)

Адсорбент	W		W ₀		V _s		W _{ме}	
	I	II	I	II	I	II	I	II
ПГАМ-1	0.119	0.094	0.125	0.100	0.144	0.138	0.019	0.038
ПГАМ-2	0.086	0.091	0.095	0.100	0.146	0.143	0.051	0.043

Адсорбция бензола на ПГАМ-1 при малых относительных давлениях значительно превышает адсорбцию на ПГАМ-2. Адсорбции *n*-гексана на ПГАМ-1 в этом интервале равновесных давлений

также больше, чем на ПГАМ-2, но в меньшей степени, чем по бензолу. Объем микропор W_0 интеркалированной глины ПГАМ-1 по бензолу превышает объем ПГАМ-2 на 24%, а по *n*-гексану они равны.

Начиная с $P/P_s=0.014$ изотермы *n*-гексана на дегидратированных образцах постепенно сближаются и в интервале P/P_s от 0.4 до 0.6 совпадают. При более высоких относительных давлениях, наоборот, адсорбция

n-гексана на ПГАМ-2 больше, чем на ПГАМ-1. Адсорбция паров углеводородов при $P/P_s > 0.4$ приводит в основном к заполнению объема мезопор (W_m).

Рис.унок 1. Изотермы адсорбции паров бензола (1,2) и *n*-гексана (3,4) на ПГАМ-1 (1,3) и ПГАМ-2 (2,4)

Объемы микропор ПГАМ-1 по бензолу и *n*-гексану составили 87 и 72% от общего объема пор соответственно; образца ПГАМ-2 65 и 70%. Судя по адсорбционным данным, образец ПГАМ-1 обладает более регулярной микропористой структурой, чем ПГАМ-2. Сравнивая полные сорбционные объемы при $P/P_s=1.0$, можно убедиться, что термическая дегидратация в интервале 423-773 К приводит к росту V_s по обоим адсорбатам всего на 2-4 %. Незначительное повышение V_s по бензолу по сравнению с *n*-гексаном, по-видимому, результат более плотной упаковки молекул бензола в мезопорах при образовании полислоев и капиллярного конденсата. Следовательно, разрушение ПГАК монтмориллонита при термической обработке модифицированного сорбента при температурах выше температуры образования алюмооксидных кластеров вызывает сокращение объема микропор по бензолу и увеличение объема мезопор по обоим адсорбатам.

Энергетические данные определены по температурной зависимости параметров адсорбционного равновесия бензола и *n*-гексана на модифицированном монтмориллоните, обработанном при 423 и 773 К. Для этого измеряли семейства изотерм адсорбции паров бензола и *n*-гексана, соответствующие заполнениям от доли объема микропор до полного насыщения в интервале 250-340 К.

По наклонам линейных изотерм в координатах $\lg P-T^{-1}$ рассчитывали дифференциальные изостерические теплоты адсорбции (Q_{st}) бензола и *n*-гексана на ПГАМ-1 и ПГАМ-2. Из рис.2 видно, что зависимость теплоты адсорбции паров бензола и гексана от степени заполнения $\theta = a/a_0$ (где a_0 предельная адсорбция, т.е. адсорбция при $P/P_s = 0.4$) имеет экстремальный характер. Общим в изменении Q_{st} паров обоих веществ является относительное уменьшение Q_{st} в области заполнения объема микропор при термической дегидратации модифицированной глины. Независимо от условий дегидратации адсорбента максимум на кривых теплот адсорбции бензола и *n*-гексана обнаруживается при одних и тех же степенях заполнения ($\theta = 0.8$). В этой области θ рост температуры предварительной теплоты адсорбции бензола в большей степени, чем *n*-гексана. Более того, начальный участок кривой теплоты адсорбции бензола на обоих дегидратированных образцах модифицированной глины имеет ниспадающий характер, что согласуется с изменением Q_{st} бензола от адсорбции на Na-монтмориллоните [8, С 89]. Следовательно, в этой области заполнения (как и на Na-форме минерала) молекулы бензола адсорбируются на внешней поверхности модифицированной глины и из-за неоднородности поверхности величина Q_{st} уменьшается с ростом θ .

Рисунок 2. Дифференциальная изостерическая теплота адсорбции паров бензола (1, 2) и *n*-гексана (3, 4) на ПАГАМ-1 (1, 3) и ПАГАМ-2 (2, 4)

Различие в зависимостях теплот адсорбции *n*-гексана на термообработанных образцах модифицированной глины заключалось в том, что для системы *n*-гексан-ПАГАМ-2 обнаруживается горизонтальный участок при малых заполнениях ($0.2 < \theta < 0.6$). В этой области заполнений теплота постоянная (~ 51 кДж/моль); затем Q_{st} растет, достигая максимального значения (~ 54 кДж/моль). При адсорбции *n*-гексана на ПАГАМ-1 при $0.4 < \theta < 0.8$ теплота значительно возрастает (от ~ 50 до 59 кДж/моль). Рост теплоты адсорбции бензола и *n*-гексана при адсорбциях, близких к завершению заполнения объема микропор, обусловлен адсорбцией молекул в щелевидных микропорах модифицированной глины, характеризуемых большим энергетическим полем. При $\theta > 0.8$ теплота адсорбции бензола и *n*-гексана резко уменьшается, приближаясь к теплоте конденсации объемной фазы (которая для C_6H_6 и C_6H_{14} составляет соответственно 33.8 кДж/моль). Более уменьшение теплоты адсорбции *n*-гексана и бензола на ПАГАМ-2, чем на ПАГАМ-1, по-видимому, обусловлено ослаблением взаимодействий адсорбат-адсорбент (при структурных изменениях адсорбента, вызванных термической обработкой, вследствие перехода ПАГАК в алюмоок-

сидные кластеры [1, Р 368]) и изменением концентрации активных центров, какими являются гидроксидно-алюминиевые ионы, гидроксильные группы, свободная кислородная поверхность алюмосиликатных слоев и другие.

Критерием различия во взаимодействии молекул адсорбата, обладающих различным электронным строением, является чистая теплота адсорбции (q), определяемая по разности между дифференциальной теплотой адсорбции и теплотой конденсации. Чистая теплота адсорбции бензола на ПАГАМ-1 и ПАГАМ-2 при $\theta = 0.8$ составила 20.1 и 17.6 кДж/моль, а *n*-гексана -26.5 и 20.5 кДж/моль. Следовательно, величина q для *n*-гексана на соответствующих образцах на 6.4 и 2.9 кДж/моль больше, чем для бензола. Молекулы *n*-гексана в соответствии с геометрией укладываются на наиболее выгодных участках микропор и взаимодействуют с активными центрами и между собой с большей энергией, чем молекулы бензола. Возможно, что π -электроны адсорбированных молекул бензола, образуют кольцевой квадруполь и при определенных заполнениях испытывают электростатическое отталкивание, вследствие чего значение q для бензола на модифицированной глине в области заполнения микропор ниже, чем для паров *n*-гексана.

Список литературы:

1. Matsumoto M., Shinoda S., Takashahi H., Saito Y. // Bull.Chem.Soc.Jpn. 1984.V.57.№ 7.Р.1795.
2. Pinnavaia T.J. Intercalated clay catalysts // Science.-1983.-V.220.-№4595.- P.365-371.
3. Гулямова Д.Б., Муминов С.З. Адсорбция, устойчивость, структурообразование в минеральных дисперсиях. Ташкент: ФАН, 1990. С.49-60.
4. Киселева А.В., Древинга В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии. - Москва: МГУ, 1975. - 447 с.
5. Муминов С.З., Гулямова Д.Б. Адсорбция *n*-гептана на интеркалированном глинистом адсорбенте // Узб. хим.журн.-1998.-№4.-С.30-34.

6. Муминов С.З., Хандамов Д.А. Теплота адсорбции паров метилового спирта на микропористом глинистом адсорбенте // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Материалы XIV Всероссийского симп. с участ. иностр. учен: Тез. докл. - Москва – Клязьма, 2010.-С.119.
7. Муминов С.З., Хандамов Д.А., Рахимова Г.Б. Теплота адсорбции паров н-гексана и н-гептана на полигидроксисиликатомонтмориллоните // Журн. физ. хим. 2011.-Т.85.- №1.-С.117-121,
8. Муминова С.З., Арипов Э.А. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. Ташкент: ФАН.1987.144 с.
9. Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. Слоистые силикаты как катализаторы // Успехи хим.-1988.-Т.57.-№2.-С.204-227.
10. Тарасевич Ю.И., Дорошенко В.Е., Руденко В.М., Иванова З.Г. Получение и исследование адсорбционных свойств микропористых сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей алюминия // Коллоид.журн.-1986.-Т.48.-№3.-С.505-511.
11. Хандамов Д.А. Термодинамика адсорбции метилового спирта и н-гексана на монтмориллонитах с модифицирующими органическими катионами: дис....канд. хим. наук.-Т., 2012.-С 142.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФТОРОКСИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ*Зарипова Райима Шариповна**канд. хим. наук, Ташкентский фармацевтический институт,
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: rayima@list.ru**Ахмедова Нилуфар Баходировна**ассистент, Ташкентский фармацевтический институт,
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: chemistry.96@mail.ru*SYNTHESIS AND RESEARCH OF RADICAL POLYMERIZATION
OF FLUOROXYALKYLMETACRYLATES*Rayima Zaripova**Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent**Nilufar Akhmedova**Assistant, Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается синтез сложных эфиров метакриловой кислоты и флуоресцентных атомов кислорода, содержащих атомы фтора и кислорода. Определены порядок реакции и энергия активации процесса по количествам мономера и инициации. Скорость инициирования и $K_p/K_0^{0.5}$ рассчитываются. Диспропорция в процессе полимеризации фтороксалилметакрилатов объясняется пространственными барьерами, обусловленными различием в длине спиртовых радикалов.

ABSTRACT

Two new fluoroxyalkylmethacrylates differed in lengths of fluoroxyalkyl radicals at the carbonyl group have been synthesised. Order of reactions according to concentration of monomer and initiator and also values of the activation energy has been defined. Initiation rates and $K_p/K_0^{0.5}$ parameter were determined on the base of the results of investigation of the kinetics peculiarities of the polymerization process. Peculiarities of the polymerization of these monomers have been explained by the influence of steric factors on long fluoroxyalkyl radicals.

Ключевые слова: фтороалкилакрилатов, метакрилаты, паратолуольсульфокислота, инициатор, абсолютном метанол, радикальной полимеризации, радикальной полимеризации, ИК-спектроскопия, термическая устойчивость.

Keywords: fluoroalkylacrylates, methacrylates, paratoluene sulfonic acid, initiator, absolute methanol, radical polymerization, radical polymerization, IR-spectroscopy, thermal stability.

Введение. В настоящее время гомо- и сополимеры 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) находят все большее применение в различных областях народного хозяйства и медицины. Благодаря наличию в своей структуре, гидроксильной (гидрофильной) группы полимеры ГЭМА широко применяются в частности для изготовления глазных контактных линз.

Основными требованиями, предъявляемыми к материалам из которых изготавливаются контактные линзы, являются: высокая кислородопроницаемость, низкое значение показателя преломления и умеренные гидрофильные свойства.

Данных о синтезе и полимеризации фтороалкилакрилатов, состоящих в основном из повторяющихся –CF₂-групп, в литературе мало [1-3].

Экспериментальная часть. Мы синтезировали новые метакрилаты, содержащие фторкислород содержащие спиртовые радикалы и исследовали основные кинетические закономерности их радикальной полимеризации.

Синтезировали новые фторокислородсодержащие метакрилаты следующего строения:

Необходимые для синтеза соответствующих метакрилатов 1,1-дигидроперфтороксиспирты получили восстановлением фторангидридов перфтороксимоникарбоновых кислот боргидридом натрия в среде сухого диоксана по схеме:

Благодаря сильному отрицательному эффекту перфтороксирадикалов гидроксильная группа 1,1-дигидроперфтороксиспиртов имеет явно выраженный кислый характер, поэтому общеизвестные кислотные катализаторы этерификации дают низкие выходы (35-40%).

Исходя из этого, для синтеза мономеров использовали метод пере этерификации. В качестве катализатора, в соответствии с данными работы [4] использовали паратолуольфокислоту. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены элементным анализом и ИК-спектрами. Синтезированные мономеры имели следующие константы:

1,1-гидро-3,6-диоксиперфторгептилметакрилат (ФОАМА-1) – $T_{\text{кип}}=324$ К при 2,03 кПа, $d_n=1400$ кг/м³, $n_D^{20}=1.3206$; 1,1-гидро-3,6,9-триоксиперфтордецилметакрилат (ФОАМА-2) – $T_{\text{кип}}=353$ К при 2,6 кПа, $d_n=1470$ кг/м³, $n_D^{20}=1.3017$.

Кинетику радикальной полимеризации фтороксиперфторметакрилатов изучали dilatометрическим методом в растворе метилэтилкетона в присутствии динитрила изомасляной кислоты (ДАК) при 293-333 К. ДАК

перекристаллизовывали из раствора в абсолютном метаноле, $T_{\text{пл}}=375$ К. В качестве эффективного ингибитора применяли диэтилового эфира и гексана, $T_{\text{пл}}=388$ К.

При изучении кинетики полимеризации концентрация мономера варьировалась в пределах 0,25-1,0 моль/л. Для определения скорости инициирования использовали метод акцептора [5]. Величину $K_p/K_t^{0.5}$ определяли из уравнения общей скорости полимеризации и скорости инициирования.

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований влияния концентрации мономера на скорость полимеризации фтороксиперфторметакрилатов показали, что с увеличением ее выходы полимеров также увеличивается (рис. 1, а,б).

При одинаковых концентрациях ФОАМА-1 больше, чем в случае ФОАМА-2. На основании найденных значений начальной скорости полимеризации построена логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера. Найденные значения порядка реакций по мономеру равны 1,60 ФОАМА-1 и 1,67 для ФОАМА-2. Изучением кинетики полимеризации при различных концентрациях ДАК найдены

Рисунок 1. Зависимость выхода поли-ФОАМА-1 (а) и поли-ФОАМА-2 (б) от времени реакции: 1,2,3-концентрации мономера-0,25; 0,50; 0,75 моль*л соответственно. (1)= $6.93 \cdot 10^{-3}$ моль*л, $T=333$ К.

Порядки реакции по инициатору (рис. 2, а, б). Эмпирические зависимости скорости полимеризации от концентрации, реагирующих компонентов описываются уравнениями

$$V_{\text{ФОАМА-1}} = K_1[M]^{1.60}[I]^{0.50}$$

$$V_{\text{ФОАМА-2}} = K_2[M]^{1.67}[I]^{0.55}$$

Рисунок 2. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора (а) и от обратной температуры (б);
 1,2- соответственно ФОАМА-1 и ФОАМА-2.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера и отклонения эмпирического уравнения от уравнения классической кинетики дают основание полагать, что в исследуемом интервале концентраций мономера (0,25-1,0 моль/л) происходит частичная дезактивация первоначальных радикалов [6]. Доля дезактивирующихся первоначальных радикалов будет зависеть от концентрации мономера, т. е. уменьшение содержание мономера в реакционной

смеси снижает скорость расходования первичных радикалов на реакцию иницирования полимерных цепей.

На рис. 2, б приведена температурная зависимость логарифма скорости полимеризации. Расчеты показали, что для изучения мономеров выполняется уравнение Аррениуса и общая энергия активации процесса, вычисленная по тангенсу угла наклона полученной прямой, равна 47,6 кДж/моль для ФОАМА-1 и 60,2 кДж/моль для ФОАМА-2

Таблица 1.

Определение $K_p/K_0^{0.5}$ при полимеризации фтороксиметакрилатов

Т.К	[X]*10 ⁴ моль/л	t _{ind} , с	V*10 ⁵ , — моль/л, с	V _{in} *10 ⁵ , моль/л, с	K _p /K ₀ 0,5	E _{сум} кДж/моль
ФОАМА-1						
313	5,12	1920	2,42	4,16	4,25	47,6
	6,11	2830				
	7,64	5400				
333	5,12	2220	8,75	4,42	4,74	
	6,11	2340				
	7,64	3500				
ФОАМА-2						
313	5,12	4160	2,17	2,46	4,90	60,2
	6,11	5410				
	7,64	6780				
333	5,12	2280	3,18	3,75	5,85	
	6,11	3840				
	7,64	4200				

Важной характеристикой полимеризационного процесса является величина $K_p/K_0^{0.5}$. При одинаковых скоростях иницирования скорость полимеризации различных мономеров пропорциональна $K_p/K_0^{0.5}$. В

таблице представлены значения скоростей процесса полимеризации и значение $K_p/K_0^{0.5}$.

Введение дополнительной $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ группы в спиртовый радикал фтороксиметакрилатов общей формулы.

Факт уменьшения общей скорости полимеризации и повышении значения энергии активации при полимеризации аналогичных фторметакрилатов, инициированной, в частности ультрафиолетовым облучением, отмечено и в работе [2].

По-видимому, наличие длинных оксифторэтильных групп в α -положении к сложноэфирной группе в

молекуле акрилата создает определенные стерические препятствия для полимеризации, экранируя $\text{C}=\text{C}$ связи от атаки свободными радикалами.

ВЫВОДЫ. Впервые изучена кинетика радикальной полимеризации двух фторкислородсодержащих метакрилатов, различающихся длиной спиртового радикала. Показано, что в отличие от имеющихся фторакрилатов, содержащих в спиртовом радикале повторяющиеся $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ группы, в исследованных нами фторкислородсодержащих метакрилатах увеличение числа $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ групп приводит к заметному уменьшению скорости полимеризации, что связано с более высокой гибкостью фторкислородсодержащих цепей.

Список литературы:

1. Yamada B., Otsu N., Imoto M. // I/Polym. Sci. 1984. V.22. P.2381-2392.
2. Череп Е.И., Самарина А.В. // Тез.докл. Всесоюзной конференции. «Радикальная полимерация». Горький. 1989, С.138
3. Ефремова Е.Л., Варгасова Н.А., Зубов В.П., // Пласт.массы. 1991.
4. Гольдинг Г.А., Авербах К.О., Некрасова Л.А. // ЖПХ. 1985. №6. С.1349-1353.
5. Багдасарян Х.С.// теория радикальной полимеризации. М. 1999. С.30-31.
6. Губанов В.А., Бретцке Е.Б., Долгопольский И.М.// высокомолекулярные соединения. 1989. (А) №7-8. С.1843-1848.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННО ЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С d-МЕТАЛЛАМИ АЦЕТАМИДА И ТИОСЕМИКАРБАЗИДА

Нуралиева Гузал Абдухамидовна

канд. хим. наук химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: <mailto:nuralievaguzal@mail.ru>

Пиримова Мехрибон Асрор қизи

базовый докторант химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: <mailto:mehri7907@gmail.ru>

STUDY OF MIXED LIGAND COMPOUNDS WITH d METALS OF ACETAMIDE AND THIOSEMICARBAZIDE

Go'zal Nuraliyeva

lecturer of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Mehribon Pirimova

PhD of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

АННОТАЦИЯ

Синтезированы комплексные соединения хлорида, нитрата и ацетата некоторых d-металлов на основе глицина и тиосемикарбазида. Состав и структура определялись методами элементного анализа и термического анализа.

ABSTRACT

The complex compounds of chloride, nitrate and acetate of some d-metals based on glycine and thiosemicarbazide were synthesized. The composition and structure were determined by elemental analysis and thermal analysis.

Ключевые слова: ацетамид, тиосемикарбазид, термический анализ, состав, структура, свойства, комплексное соединение.

Keywords: acetamide, thiosemicarbazide, thermal analysis, composition, structure, properties, complex.

Одной из основных задач в химии координационных соединений является изучение закономерностей «состав-структура-свойства». Полученная информация важна для целевого обнаружения и синтеза новых химических веществ с заранее определенной спецификой, составом и структурой, а также другими важными свойствами. Это особенно важно для биологически активных веществ, используемых в медицине.

Известно, что производные тиосемикарбазидов обладают широким спектром биологических эффектов: противостолбнячным, гипогликемическим, противовоспалительным и антибактериальным свойствами. Тиосемикарбазид обладает способностью образовывать координационные соединения с различными ионами d-элементов, тем самым выступая в качестве бидентантнолиганда. Изучение соединений смешанных лигандных комплексов металлов и изучение их химического строения является актуальной проблемой современной координационной химии.

Из литературы видно, что состав, структура и свойства комплексных соединений ацетамида и тиосемикарбазида с солями металлов изучены в достаточной степени. Однако, сложные лиганды аминокислот со смешанными тиосемикарбазидными лигандами не изучены. Изучение сложной структуры, состава, свойств и закономерностей смешанных лигандных соединений важно для обогащения теоретических основ фундаментальных знаний. Поэтому мы рассмотрели литературу, опубликованную с целью изучения свойств комплексообразования ацетамида и тиосемикарбазида.

Соединения солей Co(II), Ni(II) и Cu(II) были синтезированы с ацетамидом и тиосемикарбазидом, изучены их состав, структура и свойства, а также определены законы комплексообразования.

Разработан метод синтеза комплексных соединений хлоридов и нитратов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с ацетамидом и тиосемикарбазидом. Синтезировано 6 новых комплексных соединений со смешанным лигандом на основе ацетамид-тиосемикарбазида. Состав,

структура и свойства синтезированных комплексных соединений изучены с помощью физико-химических методов: элементный анализ, ИК-спектр, рентгенография. Разработаны методы и условия синтеза новых соединений на основе ацетамида и тиосемикарбазида.

Экспериментальная часть

Комплексные соединения ацетамида и тиосемикарбазида с хлоридами и нитратами Co(II), Ni(II) и Cu(II) были синтезированы следующим образом. В соответствии с этим 0,59 г ацетамида (AA), (0,01 моль), 0,91 г тиосемикарбазида (TSK) и хлорида никеля (II) смешивали в 1,65 г (0,01 моль). Смесь была темно-зеленой цвета. Смесь растворяли в 50 мл этанола в течении 0,30 мин в обратном холодильнике, кипятили, затем фильтровали и выливали для кристаллизации. Через три дня мелкие кристаллы удаляли, фильтровали и несколько раз промывали в этаноле. Выход = 65%. $T_{пл} = 242^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, синтезировано сочетание лигандного комплекса с ацетамидной и тиосемикарбазидной солями хлорида и нитрата Co(II) и Cu(II).

Содержание углерода, серы и металлов в комплексных соединениях определяли атомно-абсорбционным спектрофотометром «Perkin-Elmer-432» с использованием элементного анализа.

ИК-спектры поглощения соединений были изучены и находятся в поле 400-4000 см^{-1} с AvatarSystem 360 FT-IR и технологией Rrotege 460 Magna-IR фирмы NicoletInstrumentCorporation (США) с диаметром образца таблетки KBr 7 мм и точностью 4 см^{-1} .

Для идентификации сложных соединений был проведен порошковый дифрактометр на XRD-6100 (Shimadzu, Япония). CuK_{α} проводили под действием излучения (β -фильтр, Ni, $\lambda = 1.54178\text{\AA}$, ток и напряжение 30 мА, 30 кВ в рентгеновской трубке). При этом постоянная скорость вращения детектора составляла 4 град/мин, шаг 0,02 $^{\circ}$ ($\omega/2\theta$ связь), а угол сканирования регулировался от 4 $^{\circ}$ до 80 $^{\circ}$. Образцы анализировали во вращающейся камере со скоростью вращения 30 мл / мин.

Анализ результатов

Структура комплексных соединений, синтезированных с хлоридами и нитратами Co(II), Ni(II) и Cu(II) и лигандами ацетамида и тиосемикарбазида была проанализирована на основе результатов ИК-спектров.

В таблице 1 и на рисунке 1 представлены результаты ИК-спектров сложных лигандов, синтезированных на основе смешанного лиганда.

Спектры колебаний тиосемикарбазида и его комплексов с металлами изучались рядом авторов [1, с.204]. Однако из-за их сложности интерпретация этих спектров представляет некоторые трудности. Согласно анализу литературных данных, тиосемикарбазид является бидентантом в комплексных соединениях с различными металлами с атомом серы и гидразиновым фрагментом азота у центрального атома комплекса металла [3, с.229].

Антисимметричные и симметричные валентные колебания N-H тиаомидной группы в молекуле тиосемикарбазида были показаны в диапазоне 3366-3177 см^{-1} , с валентными колебаниями аналоговых связей гидразированного фрагмента в области 3263 см^{-1} . Высоочастотные сдвиги валентных колебаний N-H связей тиаомидной группы во многих спектрах соединений не участвуют в протонировании атома азота этой группы. В спектрах всех соединений N-H связи гидразированного фрагмента смещены в низкочастотную часть поля валентных колебаний [4, с. 318].

ИК-спектры свободного тиосемикарбазида при 1531, 1483 и 1316 см^{-1} объясняются валентными колебаниями связей C-N [5, с.300]. В спектре соединений, соответствующих этим колебаниям, сферы появляются в других кругах: высокочастотные компоненты перемещаются в низкочастотные круги, а низкочастотные компоненты, напротив, движутся в высокочастотные круги. Это указывает на то, что значения связей C-N в соединениях не равно.

Валентные колебания C=S связей тиаомидов представляют собой серьезную проблему в ИК-спектрах. Обычно колебания этого звена смешиваются с колебаниями групп NH_2 и CN. Сильный вибрационный эффект может наблюдаться в соединениях, связанных с двумя атомами азота тиакарбонильной группы, и колебания C = S связей не локализованы. Таким образом, есть четыре колебания в общем количестве. Однако, ИК-спектр тиосемикарбазида является сильным полем при 800 см^{-1} . Легкость встраивания этой области в ИК-спектр можно объяснить валентными колебаниями C =S связей в ИК-спектре тиосемикарбазида в области 800 см^{-1} [6, с.14-144.].

Сравнение ИК-спектров поглощения тиосемикарбазида и его комплексных соединений наблюдается в спектре комплексов, когда связь NH с полосой частот валентных колебаний связана с некоординированными лигандами. Было показано, что такая зависимость $\nu(\text{NH})$ в низкочастотной области является связующим звеном между атомом азота металл-тиосемикарбазида в аминогруппе [2, с. 214-234]. Линии в области 1531–1290 см^{-1} характеризуются тиосемикарбазидным колебанием $\nu(\text{CN})$ со смещением спектра до высокой частоты 8–40 см^{-1} . Особый интерес вызвало появление интенсивных линий в области 813-889 см^{-1} . Литература показывает, что эти линии специфичны для валентные колебания CS. Эти линии смещены в область 13–89 см^{-1} в комплексе, что означает, что тиосемикарбазид связан с металлом серой [7, с. 277]. Таким образом, снижение частот $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ и увеличение частоты $\nu(\text{CN})$ указывают на то, что атом тиосемикарбазидной серы и остаток гидразина связаны с образованием металлического цикла из пяти элементов.

Значительные изменения наблюдались в ИК-спектрах комплексных соединений, содержащих $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{TSK} \cdot \text{AA}]$. Если в ИК-спектре тиосемикарбазида наблюдаются значительные валентные колебания C=S связей в сильном поле 800 см^{-1} , что является значительным в ИК-спектре, то наблюдается сложное соединение, смещенное вверх до 813 см^{-1} .

Это указывает на то, что атом серы координирован. Кроме того, в более короткой области были продемонстрированы новые кривые поглощения 501 см^{-1} , что соответствует колебаниям валентности, которые координированы атомом азота в аминогруппе [7, с.

277]. Линии в области $\nu(\text{NH})$ 1531 см^{-1} молекулы тиосемикарбазида были смещены в высокочастотную область 42 см^{-1} в спектре комплексного взаимодействия.

Таблица 1.

Основные частоты колебаний ИК-спектров комплексных соединений на основе ацетамида и тиосемикарбазида (см^{-1})

Соединение	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu(-\text{N}-\text{N}-)$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{M}-\text{S})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$
1	2	4	5	6	7	8	9
Тиосемикарбазид (ТСК)	-	1000	3263	1531	-	-	-
Ацетамид (АА)	1665	-	3210	-	-	-	-
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$	1643	1047	3182	1643	819	597	497
$[\text{CoCl}_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$	1645	1082	3057	1645	866	601	468
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$	1633	1041	3149	1647	889	599	468
$[\text{NiCl}_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$	1647	1047	3147	1633	813	594	491
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$	1633	1045	3184	1633	815	601	457
$[\text{CuCl}_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$	1633	1035	3219	1633	796	534	478

В отличие от $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$ соединений, было показано, что комплексное соединение движется вверх с симметричным и асимметричным валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$. Таким образом, данные, свидетельствующие о том, что атомы кислорода молекулы ацетамида связаны с атомом металла по-

средством координатной связи, согласуются с литературой. В ИК-спектрах комплексных соединений хлорида в области 796 см^{-1} наблюдались новые колебания в отличие от лиганда, и из литературы хорошо известно, что валентные колебания $\text{M}-\text{Cl}$ [8, с. 344]. Ацидолиганд хлорида участвует в комплексообразовании и занимает внутреннюю сферу соединения.

a)

б)

Рисунок 1: а) ИК-спектры $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$;б) $[\text{NiCl}_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$

На основании ИК-спектров сложного комплекса $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$ было обнаружено, что оксидо-лиганд азота в комплексном соединении находится во внутренней сфере. Согласно литературным данным, симметричные валентные колебания нитрат-иона ν_1 1043 cm^{-1} , участвующего в координации, находятся в области ν_2 827 cm^{-1} плоских деформационных колебаний 1043 cm^{-1} и 262 в области 726 cm^{-1} .

Валентные колебания ν_3 делятся на две тонкие линии в областях 1393 и 1336 cm^{-1} . Это указывает на то, что нитрат-ион имеет монодентантную связь с атомом металла и что нитрат-ион находится во внутренней сфере комплекса. Кроме того, наблюдаются валентные колебания связи М-О в области 597 cm^{-1} . Можно сделать вывод, что нитрат-ион находится во внутренней сфере комплексного соединения.

Таблица 2.

Интенсивности и плоскости комплексных соединений $[\text{NiCl}_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$

№	Угол; θ	Расстояние между плоскостями; d	Интенсивность I (%)	Интенсивность I/I ₀
1	5.38	16.40	9	3
2	6.13	14.39	11	4
3	8.20	10.76	8	3
4	9.35	9.44	19	7
5	11.08	7.97	9	3
6	12.25	7.06	184	67
7	13.09	6.75	66	24
8	14.90	5.94	52	19
9	16.27	5.44	73	27
10	20.02	4.43	36	13
11	28.71	3.101	15	5
12	30.12	2.964	22	8
13	38.70	2.324	19	7
14	42.14	2.142	9	0
15	44.38	2.039	13	5
16	48.893	1.861	9	3

17	50.74	1.797	11	4
18	55.33	1.658	10	4
19	59.58	1.550	19	7
20	60.71	1.524	13	5
21	70.04	1.342	13	5
22	76.18	1.248	8	3
23	77.02	1.237	177	65
24	77.40	1.231	21	8

Исходя из квантово-химических расчетов, атом кислорода в молекуле ацетамида и атом азота, атом серы и аминогруппы в молекуле тиосемикарбазида должны участвовать в координации, действительно, в реакции этих атомов в ИК-спектре комплексов $M \leftarrow S$, $M \leftarrow O$ и $M \leftarrow N$ валентные колебания в были подтверждены частотами 697-799, 545-560 и 455-497 см^{-1} [8, с. 344]. На основании этих результатов было подтверждено, что ацетамид и тиосемикарбазид образуют стабильный комплекс оксида металла с ионом металла без бидентата.

Индивидуальность синтезированных комплексных соединений, их удельная кристаллическая ре-

шетка, расстояние между плоскостями и чувствительность исходного и синтезированного соединений были изучены методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы комплексных соединений показаны на рисунках 2, а результаты расчета дифрактограммы показаны в таблице 2.

Сравнение рентгенограммы комплексных соединений со смешанными лигандами показало, что они различаются. Результаты анализа, полученные из результатов расчета дифрактограммы, показывают, что синтезированные комплексные соединения имеют индивидуальные кристаллические решетки. Рентгенография показала, что комплексы изоструктурированы друг с другом [9, с.494; 10, с.256].

File Name : Standard\UzMU-Kompleks-NiCl2
 Sample Name : Comment :
 Date & Time : 05-31-19 14:26:35
 Condition
 X-ray Tube : Cu(1.54060 Å) Voltage : 30.0 kV Current : 30.0 mA
 Scan Range : 4.0000 <-> 80.0000 deg Step Size : 0.0200 deg
 Count Time : 0.30 sec Slit DS : 1.00 deg SS : 1.00 deg RS : 0.30 mm

Рисунок 2. Рентген комплексного соединения $[NiCl_2 \cdot TCK \cdot AA]$

Термический анализ Термодинамический прибор - анализатор NetzschSimult STA 409 PG (Германия), К-тип (Low RG Silver), термический пар и алюминиевый тигель. Все измерения проводились в атмосфере инертного азота со скоростью 50 мл / мин. Температурный интервал анализа составлял 20-400 °С, и нагревание проводили со скоростью 5 К / мин. Размер образца в одном измерении составляет 6-10 мг. Стандартный набор измерений вибрировал с ис-

пользованием KNO_3 , In, Bi, Sn, Zn, CsCl. Одновременно обнаружено, что масса образца, масса распада комплексов и термическая стабильность комплексов изменяются с ростом температуры. Таким образом, в результате термического анализа, разложения и ликвидации комплекса, качества и координации координациилиганда, конечных продуктов комплекса [12, с.190].

Дериватограмма, полученная из $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$, показана на рисунке 3, который состоит из 4 кривых. Анализ кривой дифференциального термогравиметрического анализа (DTGA) (кривая 2) показывает, что кривая DTGA имеет место в основном в диапазоне 2 интенсивно

разлагаемых температур. Интервал 1-распада соответствует температуре 63–237 °С, а второй – 240–680 °С. Анализ показывает, что в течение 1-го интервала распада интенсивный. На этом интервале величина распада составляет 61,95% [13, р.480; 14, р.1241–1142].

Рисунок 3. Дериватограмма $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$

1-кривая температуры; 2- кривая термогравиметрического анализа (ТГА); 3-дифференциальная кривая термогравиметрического анализа (DTGA); 4-ДСК кривая.

Подробный анализ кривой дифференциального термогравиметрического анализа и кривой ДСК приведен в следующей таблице.

Таблица 3.

Анализ результатов кривой DTGA и DSK $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$

№	Температура, °С	Потеря массы, мг(начальная масса 22мг)	Потеря массы в %	Количество потребляемой энергии ($\mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$)
1	50	21,603	1,802	2,45
2	100	20,309	7.68	1,91
3	200	17,609	19.92	3,09
4	300	8,36	62.0	4,08
5	400	7,896	64,10	5,93
6	500	6,696	69.68	6,07
7	600	5,996	72.74	3,70
8	700	4,42	79.9	3,32

Дериватограмма $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$, подвергается массовому рассеянию при 100–250 °С в течение 1 недели, когда теряется 62% основной массы, то есть 15 мг. 2-распад происходит при 260–680 °С, где теряется 18% массы, то есть 5,6 мг. Никаких изменений не наблюдается после 690 °С.

Это дериватографическое исследование показывает, что потеря основной массы происходит при фрагментации 100–50 °С, равной 1, при которой теряется 62% основной массы, то есть 15 мг. 2-распад

происходит при 260–680 °С, когда теряется 18% массы, то есть 5,6 мг массы[15].

На основании физико-химических исследований был сделан вывод, что структура комплексного соединения представляет собой ацетамид-металл-тио-семикарбазид в соотношении 1: 1: 1, а структура синтезированных комплексных соединений выглядит следующим образом:

Список литературы:

- Иманакунов Б.И. Взаимодействие ацетамида с неорганическими солями. Бишкек: Илим, 1976. –С.204.
- Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. / М.: Высшая школа, 1971.-С.214-234
- Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. / М.: Мир, 1985. –С.229.
- Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. / М.: Мир, 1971. –С.318.
- Браун Д. Флайд А., Сейзенбери М. Спектроскопия органических веществ. / Перевод с англ. - М.: Мир, 1992. –С.300.
- Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений: перевод с англ. М.: Мир. 1965.-С.14-144.
- Поминов И. С., Павлова Т. Е. Влияние ионов на инфракрасные спектры некоторых амидов // Журн. прикл. спектроск. 1969, т. 11, -С.277.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. / М.: Мир, 1991.-С.344.
- Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. Справочное руководство. М.: Мир, 1981.-С.494.
- Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М: МГУ, 1991.-С.256.
- Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. - М.: Изд-во МГУ, 1987.-С.190.
12. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. - Тошкент: Фан, 1986. -С.198.
- Gabbott P.(ed) Principles and Applications of Thermal Analysis. Singapore, Wiley-Blackwell, 2008. -P.480
- Hokelek T., Necefoglu H. Crystal structure of [triaqua (salicylate) (nicotinamide) zinc (II)] Analytical Sciences, 2001, vol. 17, no. 10, -P. 1241-1142.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЗГОНКИ МЕТАЛЛОВ В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЯХ

Нимчик Алексей Григорьевич

канд. хим. наук, докторант, Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан,
лаборатория Химия силикатов,
100170, Узбекистан, г. Ташкент, Мирзо-Улугбекский район, ул. Мирзо Улугбека, 77а,
E-mail: Nimchik64@mail.ru

Усманов Хикматулла Лутфулаевич

канд. техн. наук, с. н. с, Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан,
лаборатория Химия силикатов,
100170, Узбекистан, г. Ташкент, Мирзо-Улугбекский район, ул. Мирзо Улугбека, 77а,
E-mail: hikmatulausmanov49@mail.ru

Кадилова Зулейха Раимовна

д-р. хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан,
лаборатория Химия силикатов,
100170, Узбекистан, г. Ташкент, Мирзо-Улугбекский район, ул. Мирзо Улугбека, 77а,
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

STUDY OF THE INFLUENCE OF CHEMICAL INDUSTRY WASTE ON THE POSSIBILITY OF SUBLIMATION OF METALS IN PORTLAND CEMENT RAW MIXES.

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,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo-Ulugbek district, st. Mirzo Ulugbek, 77a

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,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo-Ulugbek district, st. Mirzo Ulugbek, 77a

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,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo-Ulugbek district, st. Mirzo Ulugbek, 77a

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние комплексной добавки, отходов химической промышленности - твердого щелочного отхода производства соды и фосфогипса, примененных в качестве интенсификатора минералообразования при производстве цементных клинкеров на основе флотоотходов медно и свинцовообогатительных фабрик Алмалыкского ГМК и возгонки попутных металлов флотоотходов. Установлено, что совместное применение указанных отходов химической промышленности интенсифицирует процессы клинкерообразования и возгонку ряда благородных и цветных металлов присутствующих в хвостах флотации. Анализ результатов обжига цементных сырьевых смесей показал, что степень и скорость процесса извлечения ряда металлов определяются в основном температурой, продолжительностью обжига, количеством добавляемой комплексной добавки. Оптимальное количество добавляемого фосфогипса и щелочного отхода составляет: фосфогипс : ТОСП – 3 : 5 % сверх массы цементной сырьевой смеси, а температура и время выдержки 1400-1420 °С и 30-40 минут, при которых возгоняется до 93-98% золота, серебра, свинца и меди.

ABSTRACT

The influence of a complex additive, chemical industry waste - solid alkaline waste of soda and phosphogypsum production, used as an intensifier of mineral formation in the production of cement clinkers based on fleet waste from copper and lead dressing factories of Almalyk mining and metallurgical complex and sublimation of associated metals from fleet waste was studied. It was found that the combined use of these chemical industry wastes intensifies clinker formation processes and the sublimation of a number of noble and non-ferrous metals present in the flotation tailings. An analysis of the results of firing cement raw mixes showed that the degree and speed of the process of extraction of a number of metals is determined mainly by temperature, duration of firing, and the amount of added complex additive. The optimal amount of added phosphogypsum and alkaline waste is: phosphogis: TOSP - 3: 5% over the mass of the

cement raw material mixture, and the temperature and exposure time of 1400-1420 °C and 30-40 minutes, at which sublimates to 93-98% of gold, silver, lead and copper.

Ключевые слова: цементный клинкер, комплексная добавка, возгонка металлов, флотоотходы, кинетика, механизм.

Keywords: cement clinker, complex additive, sublimation of metals, fleet waste, kinetics, mechanism.

Введение

Промышленные отходы многих производств содержат в своем составе такие компоненты как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , MgO и др., которые являются необходимыми компонентами в производстве строительных материалов. Одним из крупнейших потребителей природных сырьевых материалов является цементная промышленность. Использование отходов и побочных продуктов различных промышленности способствует не только экономии топлива, электроэнергии, и природного сырья, но и значительно увеличивает выпуск продукции.

Одним из крупнейших предприятий в Средней Азии является Алмалыкский горно-металлургический комбинат, ежегодно перерабатывающий на обогатительных фабриках миллионы тонн руды. В процессе получения товарной продукции образуются различные отходы, содержащие значительное количество остаточных цветных металлов - свинца, цинка, меди и редкоземельных металлов золота, серебра, рения, селена и других. Содержание цветных, редких и благородных металлов колеблется в пределах: меди от 0,1 до 0,2%, свинца от 0,1 до 0,3%, рения от 0,03 до 0,08%, индия от 0,02 до 0,07%, золота 0,2 грамма на тонну, серебра 1,4 грамма на тонну флотоотхода [1-2]. Важным шагом в возможности использования хвостов флотации ГМК в качестве алюмосиликатного компонента цементной сырьевой смеси является решение проблемы попутного извлечения в процессе обжига недоизвлеченных благородных и цветных металлов.

Научная информация о происходящих при обжиге цементной сырьевой смеси с добавкой минерализаторов - отходов химической промышленности, физико-химических превращений, а также их влияние на механизм и кинетику возгонки сопутствующих металлов содержащихся в остаточных количествах в используемых флотоотходах, мало изучена и весьма противоречива (3-6). Напротив способ извлечения металлов хлорированием и хлоридовозгонкой

металлов из различных металлургических руд разработан давно и имеет большое практическое значение (7-9).

В связи с этим, важно изучить возможность использования отвальных хвостов свинцово и медно-обогатительных фабрик Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК) в производстве портландцементного клинкера в качестве алюмосиликатного сырьевого компонента и установить закономерности влияния добавляемых в качестве минерализаторов техногенных отходов - щелочного отхода производства соды и фосфогипса - отхода производства фосфорной кислоты интенсифицирующих кликерообразование и доизвлечение остаточных металлов.

Методы исследований и использованные материалы.

Для изучения физико-химических свойств сырьевых смесей применен общий химический анализ, рентгенофазовый и дифференциально-термический методы. Кинетика возгонки цветных металлов содержащихся в остаточных количествах в отходах флотации свинцовообогатительной и меднообогатительных фабрик определялась по значению остаточного количества металлов в клинкере атомно - абсорбционным и масс-спектроскопическими методами.

Известняк является основным компонентом сырьевой смеси при синтезе портландцементного клинкера, в составе которого присутствует не менее 50% углекислого кальция- CaCO_3 с примесью глинистых материалов, доломита, кремнезема, оксида железа и алюминия. Известняк Ахангаранского месторождения характеризуется разнообразной кристаллической структурой-равномернозернистой, но с зернами различной формы, с объемной массой - $2,5 \text{ т/м}^3$ и прочностью на сжатие- 140 кг/см^2 (табл.1). Результаты рентгенофазового анализа известняка Ахангаранского месторождения показали наличие $d = 0,303, 1,91, 1,87 \text{ нм}$, соответствующие карбонату кальция и незначительное количество примесей в виде SiO_2 $d = 0,334, 0,246, 0,181, 0,153 \text{ нм}$.

Таблица 1.

Химический состав использованных объектов исследований

Наименование	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Ппп	Сумма
Известняк	4,03	1,00	0,20	52,32	1,06	0,1	0,1	-	41,08	100,3
Хвосты СОФ	45,75	8,72	7,19	14,59	7,10	2,00	0,98	2,98	8,83	99,16
ХвостыМОФ	61,18	14,61	9,86	1,32	0,11	2,31	1,76	5,69	4,10	99,81
Шлак ГМК	35,46	6,34	52,14	1,45	0,46	-	-	4,0	-	99,86

Отвальные хвосты свинцовообогатительной 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, полевошпат. Кроме того указанный отход, как отмечалось нами, содержат в своем составе остаточное количество ряда редкоземельных, благородных и цветных металлов в частности цинка, свинца 0,1-0,3%.

Отход флотации меднообогатительной фабрики (МОФ) песок темно-серого цвета представляет собой

алюмосиликатное соединение и содержит в своем минералогическом составе кварца до 44%, полевошпата до 9%, гидрослюда до 22% и в небольшом количестве карбонат кальция и магния.

Количество благородных и цветных металлов содержащихся в остаточных количествах в отходах флотации свинцовообогатительной и меднообогатительной фабрик Алмалыкского ГМК определялось масс-спектроскопическим методом, (таблица 2).

Таблица 2.

Содержание недоизвлеченных металлов в использованных флотоотходах МОФ и СОФ в граммах на тонну.

Флотоотход	Cu	Pb	Pt	Au	Ag	Rb	Se	Te	Hf
МОФ	1730	346	0,11	0,30	1,39	116	5,80	1900	1,61
СОФ	320	1800	0,05	-	1,48	25	4,00	0,95	-

С целью доизвлечения этих металлов в процессе обжига цементных сырьевых смесей в качестве хлоринатора металлов были применены щелочной отход

содового производства и фосфогипс активизирующие возгонку металлов (табл.3).

Таблица 3.

Химический состав используемых минеральных добавок к цементным сырьевым смесям

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ппп
Фосфогипс	10,43	0,420	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

Результаты исследования и их обсуждение.

Для исследований по общепринятой методике были рассчитаны цементные сырьевые смеси с различным коэффициентом насыщения $KH=0,86 - 0,89$ и кремнеземистым модулем $n = 2,36 - 2,41$, а количество добавляемых щелочного отхода содового производства и фосфогипса составляло 1-5%.

Сырьевые компоненты в соответствующем расчетном соотношении размалывали в шаровой мельнице до тонкости помола 8,0-10,0% остатка на сите №008. Приготовленную сырьевую шихту увлажняли добавкой воды до 8% от веса смеси и формовали в металлических формах таблетки диаметром 20мм и $h=5$ мм под гидравлическом прессом при давлении 20МПа. Полученные образцы обжигали в лабораторной печи с карбид-кремневыми нагревателями при температурах от 1000 до 1400 °С с выдержкой 10-40 минут. Подъем температуры 250°С в час. Полученный спеченный материал- цементный клинкер подвергался резкому охлаждению на воздухе. Результаты химико-аналитического и физико-химического анализа клинкеров с добавкой фосфогипса и щелочного отхода показали, что они идентичны и даже превосходят по большинству характеристик бездобавочные клинкера на основе изучаемых цементных сырьевых смесей. Степень извлечения при возгонке благородных и цветных металлов в цементных смесях контролировали масс-спектроскопическим методом. Результатами анализа установлено, что степень возгонки металлов находится в прямой зависимости от количества добавляемых фосфогипса и хлоридсодержащего отхода (таблица.4 и 6). Из таб-

лиц видно, что оптимальное количество комплексной добавки для максимального извлечения благородных и цветных металлов составляет 2-5% от массы сырьевых смесей. В результате проведенных экспериментов установлено влияние на возгонку каждого из применяемых отходов: фосфогипса и щелочного отхода содового производства и их комплексное влияние.

Как видно из таблицы при оптимальной температуре обжига для получения цементного клинкера с высокими физико-механическими свойствами и определенными постоянными $KH=0,89$ и $n=0,36$ при изменении количества добавки вырисовывается четкая зависимость свойств получаемых цементов и извлечение металлов от применяемого минерализатора и количества добавки. При постоянной температуре и выдержке обжига более активным хлорирующим эффектом обладает щелочной отход содового производства, но оптимальной является комплексная добавка щелочного отхода и фосфогипса при которой достигается максимальная возгонка благородных и сопутствующих металлов, достигающая 94-98%. В тоже время еще более выраженная зависимость возгонки металлов отмечается при изменении температуры и времени обжига цементных сырьевых смесей с постоянным количеством сульфохлористой добавки состоящей из 5% щелочного отхода и 3% фосфогипса (таблицы 5 и 7). Так при температуре обжига 1200°С и времени обжига 30 минут количество возгоняемых металлов едва достигает половины количества возгоняемых металлов при оптимальной для синтеза клинкера температуре.

Таблица 4.

Зависимость возгонки металлов от количества комплексной добавки в цементной смеси с отходом МОФ.

№ смеси	Количество добавки, в %		Т обжига в °С	Время об- жига, в минутах	Степень извлечения металлов, в %.				
	Фосфогипс	ТОСП			Cu	Pb	Rb	Au	Ag
1	-	3,0	1400	40	74,7	92,6	94,3	91,0	94,3
2	-	5,0			80,2	94,7	96,6	94,7	95,7
3	3,0	-			71,3	76,9	75,2	65,0	66,7
4	5,0	-			75,6	77,5	77,6	69,7	67,8
5	2,0	3,0			81,4	86,7	88,6	85,7	87,3
6	3,0	5,0			83,4	96,7	98,6	95,7	97,3

Таблица 5.

Зависимость возгонки металлов от температуры и времени обжига цементной сырьевой смеси с отходом МОФ

№ смеси	Количество до- бавки, в %		Т обжига в °С	Время об- жига, в минутах	Степень извлечения металлов, в %.				
	Фосфогипс	ТОСП			Cu	Pb	Rb	Au	Ag
1	3,0	5,0	1420	40	82,6	97,7	98,2	97,3	98,3
2			1300	30	76,3	84,4	82,4	80,3	76,5
3			1200	30	60,2	73,1	72,3	77,7	69,5
4	2,0	3,0	1420	40	78,3	87,9	93,4	85,7	89,9
5			1300	30	69,3	64,6	76,8	67,1	74,2
6			1200	30	56,7	59,7	59,5	63,9	53,7

Таблица 6.

Зависимость возгонки благородных металлов от количества комплексной добавки в цементной сырьевой смеси с флотоотходом СОФ

№ смеси	Количество добавки, в %		Т обжига в °С	Время об- жига, в минутах	Степень извлечения металлов, в %.				
	Фосфогипс	ТОСП			Cu	Pb	Ag	Au	Rb
1	-	3,0	1400	40	69,7	83,6	91,3	81,0	85,3
2	-	5,0			80,2	94,7	92,0	93,7	91,6
3	3,0				68,3	74,9	64,7	63,0	54,6
4	5,0				74,6	76,5	65,8	67,7	63,3
5	2,0	3,0			78,4	87,7	85,3	86,2	86,0
6	3,0	5,0			81,4	97,7	95,3	96,2	96,0

Таблица 7.

Зависимость возгонки металлов от температуры и времени обжига цементной сырьевой смеси с отходом СОФ

№ смеси	Количество добавки, в %		Т обжига в °С	Время об- жига, в минутах	Степень извлечения металлов, в %.				
	Фосфогипс	ТОСП			Cu	Pb	Ag	Au	Rb
1	3,0	5,0	1420	40	82,6	97,7	96,3	96,3	97,5
2			1300	30	74,3	78,0	74,5	67,3	76,9
3			1200	30	61,0	59,1	60,5	56,7	64,4
4	2,0	3,0	1420	40	81,3	88,0	89,1	86,3	88,6
5			1300	30	68,3	73,6	74,0	66,1	69,8
6			1200	30	48,7	54,0	52,7	45,0	51,7

Подобная зависимость возгонки благородных и цветных металлов при хлоридовозгонке сохраняется в цементных сырьевых смесях на основе флотоотхо-

дов МОФ и СОФ. Температура получения цементного клинкера варьирует в интервале 1400-1420°С, что на 30-50 °С ниже получения цементного клинкера

без комплексной добавки, которая обладает ярко выраженными минерализующими и хлорирующими металлы свойствами. Установлена прямая зависимость количества возгонки недоизвлеченных металлов от температуры, времени обжига и количества комплексной добавки в цементных сырьевых смесях.

Солевой процесс хлорирования и как следствие возгонка металлов остающихся неизвлеченными в цементных сырьевых смесях с используемыми хвостами флотации, состоит в обжиге сырьевых смесей с применяемыми минерализующими отходами и как следствие химическим взаимодействием сульфохлористых солей содержащихся в них с извлекаемыми металлами при 1350-1400°C.

При этих температурах хлорные соединения металлов имеют значительную упругость паров возгонки.

При обжиге образующиеся хлористые соединения благородных и цветных металлов возгоняются и удаляются из печи вместе с газовой и пылевой фазой и улавливаются электрофильтрами, и со временем концентрация соединений металлов в пылевом концентрате увеличивается до 60-70%. При хлоридовозгонке металлов протекает ряд реакций, в первую очередь реакция термического разложения хлористого кальция и натрия содержащихся в щелочном отходе содового производства

Реакция гидролиза хлоридов щелочных металлов в присутствии кремнезема

Реакция хлорирования металлов хлором и хлористым водородом

Нагревание цементных сырьевых смесей до температур 900-1000 °C приводит также к разложению сульфата кальция составляющего фосфогипс на CaO и SO₃, а выделяющийся при разложении сульфата кальция SO₃ также способствует разложению хлоридов по реакции:

Кроме того хлориды цветных металлов, свинца и меди, как известно в свою очередь, являются передатчиками хлора в процессе и могут хлорировать золото и серебро

Выводы и обсуждения результатов

Сопоставление данных по влиянию типа применяемого отхода на извлечение благородных и цветных металлов при возгонном обжиге показывает, что в аналогичных условиях NaCl является несколько менее активным хлоринатором – извлечение металлов ниже, чем с хлоридом кальция. Но использование хлористого отхода, содержащего в своем составе ряд хлоридов, более активно хлорирует металлы находящиеся в цементных сырьевых смесях, содержащих в своем составе флотоотход МОФ или СОФ, чем отдельные хлориды.

Анализ проведенных исследований обжига с комплексной добавкой отходов в цементных сырьевых шихтах показал, что скорость протекания, степень, а также селективность металловозгонного процесса определяются в основном температурой, продолжительностью процесса, количеством добавляемой комплексной добавки, и рядом других параметров. Установлено оптимальное количество комплексного минерализатора, составляющего фосфогипс : ТОСП – 3 : 5 % сверх массы цементной сырьевой смеси, а температура и время выдержки обжига 1400-1420 °C и 30-40 минут.

Список литературы:

1. Халматов М. М, Калинин В. П. Проблемы переработки техногенных отходов. Горный вестник Узбекистана. №4(15). 2003. С 10-11.
2. Валиев Х. Р, Худояров С. Р. Исследование возможности комплексной переработки промотходов АГМК. Материалы республиканского научно-технического семинара. Проблемы переработки минерального сырья Узбекистана. Ташкент. 2005. С34-36.
3. Торопов Н.А, Разумов Б.К, Лугинин А. Н. О путях комплексного использования “хвостов” обогатительных фабрик комбината “Ачполиметалл”. Научное сообщение Азиатского филиала ВНИИЦемент, №7. 1963. С21-27.
4. Тохтаходжаев С. Т, Нудельман Б. И, Смирнова А. А, Корнакова В. Н. К вопросу о комплексном использовании минерального сырья. Узбекский химический журнал. №6, 1968. С.75-77.
5. Бурлов Ю. А, Бурлов И. А, Бурлов А. Ю. Способ получения специальных видов клинкеров и сопутствующих металлов из отходов производств. 2228305 патент 2002113014/032002113714/03, опубликовано 10.05.2004.
6. Утеева Р. А, Шевко В. М, Тлеуова С. Т. Переработка бедных шлаков на аглопорит с извлечением цветных металлов. Новости науки Казахстана. Научно-технический сборник. Выпуск 2. (85). С21-25.
7. Лебедев Б. Н, Сажин О. Г. Хлоридовозгонка- один из способов переработки золото-мышьяковых концентратов. Труды всесоюзной научно-исследовательской конференции по комплексной переработке сырья, Изд-во Металлургия, 1965, с 309-315.

8. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М. 1966.
9. Нормуратов Р. И, Стрижко Л. С, Холикулов Д. Б. О возможности переработки золотосодержащей магнитной фракции хлоридовозгонкой // Сборник тезисов докладов международной конференции “ Ресурсно-экологические проблемы в 21 веке: инновационное недропользование, энергетика, экологическая безопасность и нанотехнологии “ , 2009, С. 157-159.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕЗ ЦИАНАМИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ АММИАКА,
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ИЗВЕСТИ, ПОЛУЧЕННОЙ
ИЗ ДЖАМАКАЙСКОГО ИЗВЕСТНЯКА**

Панжиев Арзикул Холлиевич

*преподаватель Каршинского инженерно-экономического института,
Республика Узбекистан, г. Карши*

Панжиев Олимжон Холлиевич

*заведующий кафедрой Каршинского инженерно-экономического института,
Республика Узбекистан, г. Карши*

Тоиров Закир Календарович

*доцент Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан г. Ташкент*

**THE ACTION OF TEMPERATURE ON THE SYNTHESIS OF CALCIUM CYANAMIDE FROM
AMMONIA, CARBON DIOXIDE AND LIME OBTAINED FROM JAMAKA LIMESTONE**

Arzikul Panjiev

*Teacher of Karshi engineering- economics institute
Republic of Uzbekistan, Karshi*

Olimjon Panzhiev

*Head of Department, Karshi engineering- economics institute
Republic of Uzbekistan, Karshi*

Zakir Toirov

*Associate Professor, Tashkent Institute of Chemical Technology
Republic of Uzbekistan Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Исследован процесс получения цианамида кальция, являющегося дефолиантом и азотным удобрением, из аммиака, диоксида углерода и извести, полученной обжигом известняка Джамансайского месторождения. Установлено содержание азота в получаемом цианамиде кальция в зависимости от температуры процесса. Определены состав и количество отходящих газов и изменения в них содержания каждого компонента в зависимости от температуры. Анализом состава отходящих газов реактора газов установлено, что содержание аммиака уменьшается намного больше, чем диоксида углерода ввиду протекания побочного процесса дефиксации аммиака. Изучена возможность образования в составе отходящих газов монооксида углерода и метана в результате побочных реакций.

ABSTRACT

The process of obtaining calcium cyanamide, which is a defoliant and nitrogen fertilizer, from ammonia, carbon dioxide and lime obtained by calcining limestone of the Jamansay deposit was investigated. The nitrogen content in the resulting calcium cyanamidewas established depending on the process temperature. The composition and quantity of exhaust gases and changes in the content of each component depending on temperature are determined. An analysis of the composition of the exhaust gases of the gas reactor found that the ammonia content decreases much more than carbon dioxide due to the side process of ammonia fixation. The possibility of the formation of carbon monoxide and methane in the exhaust gases as a result of side reactions was studied.

Ключевые слова: цианид кальция, температура, известь, аммиак, диоксид углерода.

Keywords: calcium cyanide, temperature, lime, ammonia, carbon dioxide.

Широкое применение и эффективность использования минеральных удобрений являются одним из главных факторов агрохимического комплекса.

В Узбекистане аммиачная селитра, карабамид и сульфат аммония составляют основной ассортимент

удобрений [1]. Многолетнее применение этих физиологически кислых удобрений привело к искусственному закислению миллионов гектаров сельскохозяйственных площадей, что отрицательно влияет на повышение урожайности сельскохозяйственных культур.

Физиологическими и биохимическими методами исследований [2] на протяжении многих лет установлено, что возникающая при засолении физиологическая недостаточность кальция является одним из важнейших факторов, лимитирующих селеустойчивость хлопчатника. В связи с этим развитие производства минеральных удобрений на базе собственных сырьевых ресурсов, особенно кальцийсодержащих и щелочных видов, как цианамид кальция и другие, приобретает важное значение для выращивания хлопчатника в условиях засоленных почв и ограниченности водных ресурсов [3,4].

Из цианамид кальция азот более эффективно усваивается растениями [5,6], т.к. он является медленно действующим удобрением. Так, например, растворимость цианамид кальция в воде в 70 раз меньше, чем аммиачной селитры. При внесении под зяблевую вспашку, он предпочтительнее всех других форм азотных туков. Помимо удобрительного эффекта, выявлено его стерилизующее действие на вредную микрофлору почвы.

Цианамид кальция и его производные являются дефолиантами мягкого действия. В отличие от других дефолиантов [7], он относительно быстро теряет свои токсические свойства, разлагаясь в течение 48-72 часов.

Промышленная переработка цианамид кальция дает ряд ценных продуктов для различных отраслей промышленности, в том числе и для золотодобывающей.

Однако, производство таких удобрений, как цианамид кальция, в Узбекистане не создано, и этот вопрос сохраняет актуальность до настоящего времени.

При проведении экспериментов из исходной шихты размерами гранул 2-3 см и, состоящей в основном из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, отбирали пробы и загружали в реактор, в котором предварительно были установлены кварцевые шарообразные насадки. Эти насадки служили для нагрева исходной газовой смеси до нужной для синтеза цианамид кальция температуры. Реактор вставляли в электропечь и к реактору подсоединяли конденсатор и термопару, последнюю подсоединяли к системе автоматического регулирования температур.

В результате проведенных экспериментов был получен гранулированный продукт белого цвета. Объем продукта уменьшался по сравнению с объемом исходной шихты. Белый цвет полученного продукта свидетельствует об отсутствии в нем свободного углерода, это является обязательным условием при его переработке в другие производные.

Полученный цианамид кальция подвергался качественному анализу на содержание CO_2 и CN^- – иона, результаты которого показали явное отсутствие CO_2 и CN^- – ионов.

Из полученных данных (табл.1) по содержанию азота в продукте в зависимости от температуры синтеза цианамид кальция следует, что содержание азота с повышением температуры сначала растёт, достигая максимума 30,6% при 800°C, а с дальнейшим её ростом оно начинает уменьшаться. Относительно низкое содержание азота при температуре ниже 800°C объясняется неполным протеканием химической реакции синтеза цианамид кальция, а уменьшение его содержания с увеличением температуры свыше 800°C связано с термическим разложением аммиака – одного из основных исходных компонентов (табл.1).

Таблица 1.

Содержание азота в продукте в зависимости от температуры синтеза цианамид кальция

Температура синтеза, °C	700	750	800	850	900
Содержание азота	15,0	23,9	30,6	28,3	22,1

Такой характер изменения, содержания азота в синтезированном продукте практически согласуется с данными [8,9].

Необходимо отметить, что в составе продукта, полученного при температуре ниже 800°C, обнаружено наличие углекислого кальция.

Известно, что в составе отходящих газов процесса синтеза цианамид кальция, может присутствовать ряд газовых компонентов, наличие которых, прежде всего, зависит от вида применяемых исходных материалов и ряда процессов, протекающих при получении цианамид кальция. В зависимости от вышеприведённых факторов, в составе отходящих газов могут находиться монооксид углерода, диоксид углерода, аммиак, цианистый водород, азот, водород, пары воды и др.

Состав отходящих газов из реактора синтеза цианамид кальция из извести, аммиака и диоксида углерода (в пересчёте на сухой газ) представлен в табл.2, а изменения содержания каждого компонента отходящих газов в зависимости от температуры синтеза цианамид кальция – в табл.3. Как видно из данных табл. 3, с повышением температуры синтеза цианамид кальция содержание аммиака и диоксида углерода уменьшается, причем содержание аммиака уменьшается намного больше диоксида углерода. Так, с повышением температуры с 700 до 900°C содержание аммиака уменьшается на 7,46% (об), а диоксида углерода всего на 0,60% (об). Очевидно, это можно объяснить частичной дефиксацией аммиака, что подтверждается увеличением количества азота и водорода в отходящих из реактора газах. С повышением температуры синтеза цианамид кальция с 700

до 900°C содержание азота в отходящих газах увеличивается на 2,00%, а водорода – на 6,00%.

В отношении содержания монооксида углерода можно заключить, что его количества минимальны и практически не зависят от температуры. В исследуемом температурном интервале количество монооксида углерода в пределах 0,18-0,25% (об).

Аналогичные данные получены по содержанию в отходящих газах метана, количество которого изменяется в пределах 0,22-0,31% (об).

В связи с этим можно сделать вывод, что монооксид углерода и метан могут являться примесями, содержащимися в очень малых количествах в составе применяемых газовых смесей для синтеза цианамид кальция, а не как продукты побочной реакции

которая термодинамически маловероятна.

Таблица 2.

Влияние температуры на балансы по аммиаку и диоксиду углерода

Температура синтеза, °C	Содержание азота в продукте, %	Баланс по аммиаку, (в % к исходному)			Баланс по диоксиду углерода (в % к исходному)	
		В продукте	В отходящих газах	Дефиксация	В продукте	В отходящих газах
700	15,0	1,30	95,40	3,30	5,84	94,16
750	23,9	2,24	93,25	4,51	10,12	89,88
800	30,6	2,98	91,62	5,40	13,42	86,58
850	28,3	2,72	90,56	6,72	12,24	87,76
900	22,1	1,99	89,94	8,07	8,96	91,04

Таблица 3.

Состав отходящих газов в зависимости от температуры синтеза цианамид кальция

Температура, °C	Компоненты отходящих газов, % (об)					
	NH ₃	CO ₂	N ₂	H ₂	CO	CH ₄
700	84,48	9,26	1,46	4,37	0,18	0,25
750	82,72	8,86	2,00	6,00	0,20	0,22
800	81,37	8,54	2,40	7,19	0,19	0,31

Экспериментальные данные показывают, что с повышением температуры синтеза цианамид кальция от 700 до 800°C содержание диоксида углерода в отходящих газах уменьшается. С дальнейшим повышением температуры более 800°C содержание диоксида углерода начинает возрастать.

Это обстоятельство можно объяснить содержанием азота в продукте, которое с увеличением температуры сначала возрастает, а затем уменьшается. Уменьшение количества азота в продукте приводит к тому, что диоксид углерода в меньшем количестве вступает в химическую реакцию образования цианамид кальция.

Экспериментальные исследования по влиянию температуры на процесс синтеза цианамид кальция показывают, что с увеличением температуры содер-

жание азота в продукте возрастает, достигая максимума при 800°C, а дальнейшее повышение температуры снижает содержание азота.

Во всех проведенных экспериментах при оптимальной температуре 800°C получается в виде прочных гранул продукт белого цвета с содержанием 30,6% азота. Анализом состава отходящих из реактора газов установлено, что с повышением температуры синтеза содержание аммиака уменьшается намного больше, чем диоксида углерода, что объясняется протеканием побочного процесса дефиксации аммиака.

Содержания монооксида углерода и метана в отходящих газах минимальны, что доказывает отсутствие каких-либо побочных реакций с их образованием.

Список литературы:

- Беглов Б.М. Состояние и перспективы производства и применения минеральных удобрений в Узбекистане // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*. – 2003 - №1 - с. 8-16
- Азимов Р.А. Физиологическая роль кальция в солеустойчивости хлопчатника. Ташкент: Фан - 1973. – с. 162.
- Евдокимов Л.А., Абдуллаев У.М. Объективная необходимость производства качественно новых минеральных удобрений // *Горный вестник Узбекистана*. – 2001. - №1. – с. 10-14.
- Яровенко Г.И. Физиолого-агрохимические основы повышения эффективности азотных удобрений в хлопководстве. – Ташкент: Узбекистан. – 1979. – с. 263.
- Козарян Г.Б. Нейтрализация кислых почв. – М.: Знание. – 1968. – с.30.

6. Протасов П.Е. Применение удобрений в условиях орошаемого хлопководства Средней Азии. Удобрения и урожай. – 1966. - №2 – с.40-45.
7. Закиров Т.С. Химическая дефолиация и десификация хлопчатника. Ташкент: Узбекистан. – 1968. – с. 28-62.
8. Якубов Ш.А., Панжиев О.Х. Промышленный газовый отход диоксида углерода – сырьё для производства цианмида кальция // Тезисы докладов научно-практической конференции «Проблемы создания производства с применением минеральных удобрений и дефолиантов на основе местного сырья». Ташкент. 2000.- с.40-41.
9. Якубов Ш.А. Панжиев О.Х. Синтез цианмида кальция на базе местного сырья и отходов промышленности // Материалы второй Всероссийской научно-технической конференции. Уфа: 2000. – с.128-129.

РАЗЛОЖЕНИЕ И ПРОМЫВКИ МЫТОГО ОБОЖЖЁННОГО ФОСФОКОНЦЕНТРАТА ЦЕНТРАЛЬНОГО КЫЗЫЛКУМА

Розиқова Дилшода Абдуллажановна

докторант Наманганского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г. Наманган

Собиров Мухторжон Махаммаджанович

заведующей кафедры "Безопасность жизнедеятельности" Наманганского инженерно-строительного института, доктор философии по техническим наукам,
Узбекистан, г. Наманган
E-mail: fc_b_m_2011@mail.ru

Хамдамова Шохида Шерзодовна

д-р техн. наук, декан Химико-технологического факультета,
Узбекистан, г. Фергана

Рахимов Холмирзо

доцент Наманганского инженерно-строительного института
Республика Узбекистан, г. Наманган

DECOMPOSITION AND RINSING OF THE WASHED BENED PHOSPHOCONCENTRATE OF THE CENTRAL KYZYLKUM

Dilshoda Roziqova

Doctoral student of the Namangan Engineering and Technology Institute,
Uzbekistan, Namangan

Mukhtorjon Sobirov

Head of the Department "Life Safety", Doctor of Philosophy (PhD) in Technical Sciences
of Namangan Institute of Civil Engineering
Uzbekistan, Namangan

Shokhida Hamdamova

Dean of the Faculty of Chemical Technology of Ferghana Polytechnic Institute, Doctor of Technical Sciences,
Uzbekistan, Ferghana

Rakhimov Kholmirzo

Associate Professor of Namangan Institute of Civil Engineering
Uzbekistan, Namangan

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты первой и второй промывки водой в соотношении 1:1 мытого обожженного фосфоконцентрата Центрального Кызылкума разлагаемой соляной кислотой, и процесса сушки.

ABSTRACT

The article presents the results of the first and second washing with water in a 1: 1 ratio of washed calcined phosphoconcentrate of Central Kyzyl Kum with decomposable hydrochloric acid, and the drying process.

Ключевые слова: соляная кислота, мытый обожженный фосфоконцентрат (МОФК) Центрального Кызылкума, солянофосфорнокислотная пульпа, аммиачный газ, фосфоконцентрат.

Keywords: hydrochloric acid, washed calcined phosphoconcentrate (WCPHC) of the Central Kyzyl-Kum, hydrophosphoric acid pulp, ammonia gas, phosphoconcentrate.

Введение. Быстрый рост населения, сокращение доступных земельных и водных ресурсов усугубляет проблему производства новых удобрений во всем

мире. Поэтому одной из важных задач в отрасли удобрений и сельского хозяйства является удовлетворение спроса населения на качественную

продукцию. В то же время обеспечение сельского хозяйства высокой эффективностью удобрений является актуальной проблемой.

Изучен прямым преципитированием солянокислотной вытяжки, полученной разложением минерализованной массы (14,60 % P_2O_5) и фосфоритовой муки (17,09 % P_2O_5) соляной кислотой, получен удобрительный преципитат состава 23,21-23,69 % P_2O_5 и 25,07-27,22 % P_2O_5 , соответственно [1-4]. Основным сдерживающим фактором в реализации промышленного производства удобрительного преципитата солянокислотным способом является утилизация хлорида кальция, образующегося в процессе переработки.

Одним из эффективных способов производства минеральных удобрений является их производство без отходов. Это приводит к значительному снижению стоимости ряда процессов при производстве удобрений. Это также повышает эффективность доставки питательных веществ потребителю при низких затратах, также позволяет эффективно использовать соединения кальция, которые образуются как отходы. Поэтому мы стремимся создать научную базу для производства азотно-фосфорных и азотно-фосфорно-калийных удобрений на основе безотходной технологии. Для этого проведен анализ разложения и фильтрации термоконцентрата из Центрального Кызылкумского фосфорита в соляной кислоте.

Объекты и методы исследования. Лабораторные эксперименты проводились на лабораторной установке, состоящем из стеклянного трубчатого реактора, оборудованного винтовым смесителем с электродвигателем. Для проведения лабораторных работ выбрали мытого обожженного фосфоноконцентрата Центрального Кызылкума (МОФК) (состав: P_2O_5 – 25,71%; CaO – 55,68%; CO_2 – 2,83%; MgO – 1,19%; R_2O_3 – 3,79%; SO_3 – 5,01%), и их было обработано 31,4%ной соляной кислотой в течение 1-2 часов с неполными стехиометрическими нормами. Норму соляной кислоты – 45-75% от стехиометрии рассчитывали на разложение фосфатных, карбонатных минералов и свободного кальция до образования монокальцийфосфата и хлорида кальция. Взаимодействие МОФК с кислотой происходило в «твердофазном режиме» без пенообразования. Температура процесса по нормами соляной кислоты варьируются 65-85 °С. Хлорид кальция, содержащийся в полученной солянофосфорнокислотной пульпе, нейтрализовали газообразным аммиаком до pH 5,0-5,5, чтобы предотвратить потерю оксида фосфора во время фильтрации.

Нейтрализованную солянофосфорнокислотную пульпу фильтровали в соотношении 1:1 воды к экстракту хлорида кальция. Фильтрат, полученный во время первого процесса фильтрации, используется в качестве сырья для получения дефолиантов. После

второй фильтрации фосфоноконцентрат высушивали. Проведен химический анализ солянофосфорнокислотной пульпы, полученной из лабораторных исследований, на содержание влажных и высушенных фосфоноконцентратов, полученных после фильтрации 1 и 2. Определили P_2O_5 (общий, усвояемый и водорастворимый) всех полученных продуктов фотоколориметром КФК-3 фотометрическим методом в желтом фосфорванадиймолибденовом комплексе на длине волны $\lambda = 440$ нм [5].

Содержание азота определяли по методу Кьельдаля перегонки и хлораминовыми методами [6]. Все формы кальция были обнаружены комплексометрическими методами путем титрования трилоном-Б в присутствии флюорексона или хромового синего [7]. Хлор был определен методом Мора [8]. Фильтрацию солянофосфорнокислотной пульпы, разбавленной водой, проводили на вакуумном насосе KSL-252.

Результаты исследований и обсуждение: После обработки сожженного фосфоноконцентрата соляной кислотой образуются частично монокальцийфосфат и дикальцийфосфаты по следующим реакциями:

В результате нейтрализации аммиаком среди $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaCl_2$ и NH_3 происходит следующая реакция:

В результате третьей реакции количество фосфора, потерянного в процессе фильтрации, резко снижается.

Анализ химического состава 1-фильтрата, полученного в процессе фильтрации показал, что при норме кислоты 45% содержание хлорида кальция составляло 18,88%, с увеличением нормы кислоты от 55 до 75% содержания хлорида кальция увеличивается 1,06-1,16 раз соответственно. При норме кислоты 75%, солянофосфорнокислотная пульпа имеет высокое содержание хлорида кальция, когда ее фильтруется в фильтрате концентрация хлорида кальция, а в фосфоноконцентрате концентрация фосфора будет высокая (таблица 1.).

Таблица 1.

Химический состав фильтрата, полученного фильтрацией солянофосфорнокислотной пульпы, %

Норма кислоты	CaO	Cl	CaCl	H ₂ O
1-фильтрат				
45	9,52	12,07	18,88	81,12
55	10,11	12,81	20,03	79,97
65	10,59	13,43	20,99	79,01
75	11,04	13,99	21,88	78,12
2-фильтрат				
45	2,37	3,00	4,69	95,31
55	2,33	2,96	4,62	95,38
65	2,43	3,08	4,81	95,19
75	2,49	3,15	4,93	95,07

Как видно из результатов (таблица 2), когда содержание кислоты составляет 45%, содержание общего фосфора 14,33%, общего кальция 31,04%, из них 54,63 % в виде усвояемой форме. Изучены увеличение усвояемую форму фосфора и кальция на 1,09-1,20 и 1,10-1,25 раза в зависимости увеличения стехиометрической нормы соляной кислоты от 55 до 75% соответственно.

При промывке солянофосфорнокислотной пульпы водой в соотношении 1:1 с удалением хлористого кальция резко уменьшилось содержания хлора на сухой массе. Например, при 75 % стехиометрической норме, содержание хлора в солянофосфорнокислотной пульпе составляет 18,77%. 5,35 раз после первой промывки, после

второй промывки содержание хлора была уменьшена в 58,65 раза по сравнению с пульпой.

Влажный фосфоконцентрат, полученного 2-промывного от хлорида кальция высушивали. Высушенный фосфоконцентрат используется в качестве сырья для производства различных питательных веществ: азотно-фосфорных, азотно-фосфорно-калийных и микроэлементных удобрений. При норме кислоты 45% содержание общего и усвояемых форм фосфора в фосфоконцентрате составляет 33,07% и 16,20% соответственно, а кальция - 45,43% и 12,94% соответственно. При повышении нормы с 55 до 75% усвояемые формы фосфора и кальция возрастают в 1,25-1,86 и 1,24-1,80 раза соответственно.

Таблица 2.

Химический состав солянофосфорнокислотной пульпы, влажного и сухого фосфоконцентрата, %

Норма кислоты	N	P ₂ O ₅			CaO			H ₂ O	Cl
		общ.	усв.	Вод.раствор.	общ.	усв.	Вод.раствор.		
солянофосфорнокислотной пульпы									
45	0,28	14,33	7,02	-	31,04	16,96	11,42	35,23	14,48
55	0,4	13,01	7,67	-	28,17	18,73	12,67	38,07	16,07
65	0,55	11,94	8,24	0,36	25,79	20,10	13,89	41,20	17,43
75	0,62	10,75	8,49	0,54	23,29	21,29	15,02	43,83	18,77
После 1-промывки (в 100 мл воды)									
45	0,451	23,1	11,32	-	34,11	11,41	2,49	27,26	3,155
55	0,73	24,01	14,16	-	31,06	13,63	2,46	27,17	3,12
65	1,18	25,62	17,68	0,77	28,47	16,26	2,93	27,08	3,33
75	1,56	27,07	21,38	1,35	24,11	19,10	3,30	27	3,51
После 2-промывки (в 100 мл воды)									
45	0,47	24,3	11,91	-	33,39	9,51	0,12	27,01	0,15
55	0,78	25,26	14,90	-	30,22	11,88	0,13	26,86	0,16
65	1,25	27,1	18,70	0,81	27,53	14,62	0,51	26,46	0,24
75	1,66	28,8	22,75	1,44	22,97	17,63	0,82	25,99	0,32
Сухой фосфоконцентрат									
45	0,65	33,07	16,20	-	45,43	12,94	0,16	0,68	0,20
55	1,04	34,31	20,24	-	41,04	16,13	0,17	0,67	0,21
65	1,67	36,36	25,08	1,09	36,93	19,61	0,68	1,34	0,32
75	2,2	38,14	30,13	1,91	30,43	23,34	1,08	1,98	0,42

Когда солянофосфорнокислотную пульпу дважды промывают водой и сушат, общее

содержание фосфора в фосфоконцентрате увеличивается от 2,3 до 3,54 раза, количества общего

кальция от 1,3 до 1,46 раза в сравнении солянофосфорнокислотной пульпой.

Увеличение общего кальция меньше чем фосфора, это объясняется часть кальция вымывается водой в форме хлорида кальция.

Заключение. Фосфоцентриат, полученный разложением соляной кислотой МОФК путем очистки методом двукратной промывкой водой

соотношением 1:1 можно использовать как минеральное удобрение, а также вторичное сырье для получения комплексных удобрений. Для решения проблемы получения дефолианта, конечно, 1-фильтрат, считается экономически эффективным вторичным сырьем и со стороны экологии в виде безотходной технологии решено утилизации отходов промышленности.

Список литературы:

1. Султонов Б.Э., Сапаров А.А., Намазов Ш.С. Азотнокислотное получение преципитата на основе минерализованной массы из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. 2018. № 11(56). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6629> (дата обращения: 03.01.2020).
2. Получение преципитата на основе мытого обожженного фосфоритового концентрата // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. Шамуратова М.Р. [и др.]. 2017. № 7(40). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5007>
3. Султонов Б.Э., Намазов Ш.С., Закиров Б.С. Солянокислотное получение преципитата на основе минерализованной массы из фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Горный вестник Узбекистана, Научно-технический и производственный журнал. Навоий., 2015. №1, С.99-101.
4. Султонов Б.Э., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Реймов А.М. Солянокислотная переработка высококарбонатной фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов на удобрительный преципитат. // Химическая промышленность, Санкт-Петербург, 2015, №4, С.163-168.
5. ГОСТ 20851.2.75. Методы определения содержания фосфора. –М.: Изд. стандартов, 1983.– 22 с.
6. ГОСТ 30181.4-94 Методы определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод декарда).//Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации – Минск: - 1996. –7 с.
7. Винник М.М., Ембаева Л.И., Зайцев Г.И.. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.: Химия, 1975.– 218 с.
8. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.

НЕФТЕХИМИЯ**ВОЗМОЖНОСТЬ ОЧИСТКИ ЦИРКУЛИРУЮЩЕГО ДЭА-РАСТВОРА ОТ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ДРУГИХ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ АДСОРБЦИОННЫМ СПОСОБОМ****Менглиев Шерзод Шоимович**

ст. преп. Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khimiyanefiti@mail.ru

Игамкулова Наргиса Абдувалиевна

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

Тураев Толиб Бозорович

канд. техн. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khimiyanefiti@mail.ru

Муталов Шухрат Ахмаджонович

д-р техн. наук, профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khimiyanefiti@mail.ru

THE POSSIBILITY OF CLEANING A CIRCULATING DEA-SOLUTION FROM RESINY SUBSTANCES AND OTHER HARMFUL IMPURITIES BY AN ADSORPTION METHOD**Sherzod Mengliev**

Senior lecturer at the Tashkent Institute of Chemical Technology
Uzbekistan, Tashkent

Nargiza Igamkulova

Candidate of chemical Sciences, associate Professor of the Tashkent Institute of Chemical Technology
Uzbekistan, Tashkent

Tolib Turaev

Candidate of technical Sciences, associate Professor of the Tashkent Institute of Chemical Technology
Uzbekistan, Tashkent

Shukhrat Mutalov

Doctor of technical Sciences, Professor of the Tashkent Institute of Chemical Technology
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследований возможности очистки ДЭА-растворов от смолистых веществ на сильноосновных смолах А-23 и АВ-17-8 и активированном угле АГ-3. На основании положительных результатов лабораторных исследований рекомендуется проведение тонкой адсорбционной очистки ДЭА-раствора от смолистых веществ и других вредных примесей на активированном угле АГ-3.

ABSTRACT

The article presents the results of studies on the possibility of purification of DEA solutions from resinous substances on strongly basic resins A-23 and AV-17-8 and activated carbon AG-3. Based on the positive results of laboratory studies, it is recommended that a thin adsorption purification of the DEA solution from resinous substances and other harmful impurities on the activated carbon AG-3.

Ключевые слова: диэтаноламин, физико-химические свойства, сероводород, смолистые вещества, абсорбционная очистка, коррозия, экология.

Keywords: diethanolamine, physicochemical properties, hydrogen sulfide, resinous substance, absorption treatment, corrosion, ecology.

В настоящее время пристальное внимание уделяется проблеме удаления первопричин возникновения таких нежелательных явлений, как выбросы в атмосферу, особенно остро стоят вопросы при бурении, эксплуатации и ремонта скважин, пластовый флюид которые содержат значительное количество токсичных кислых газов (сероводород и углекислый газ). Увеличение содержания сероводорода приводит к появлению проблем безопасности работы операторов и проблемам экологического характера. Анализ отечественного и зарубежного опыта показывает, что кислые газы активно взаимодействуют с технологическими жидкостями, существенно ухудшая их физико-химические свойства, вызывают коррозию элементов оборудования, ухудшение проницаемости призабойной зоны, могут выделяться из раствора на устье скважины и в циркуляционной системе, опасны для обслуживающего персонала, окружающего животного и растительного мира.

В Республике Узбекистан придается большое значение модернизации химической, металлургической и нефтегазовой промышленности, переводу промышленных предприятий на местное сырье, получение на их основе новых материалов, пригодных на экспорт. Достигнуты научные и практические результаты в получении адсорбентов на основе местного сырья и применение их в различных отраслях промышленности, а также регенерации отработанных алканоламинов. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены главные задачи, направленные на «модернизацию и диверсификацию промышленности путем перевода ее на качественно новый уровень, направленные на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». В этом плане приобретает особое значение повышение эффективности установок очистки природного газа от кислых компонентов на газоперерабатывающих заводах, что улучшит экономику республики за счет импортозамещения - организация производства оптимальных адсорбентов и реагентов из местного сырья на территории республики [1].

К основным проблемам очистке газа диэтаноламиновых (ДЭА) установок относятся значительные потери растворителя и ускоренная коррозия оборудования. В результате этого ухудшается очистка газа, значительно увеличиваются расходные коэффициенты, выводится из строя оборудование.

Потери диэтанолamina в процессе очистки конвертированного газа от CO_2 возникают в результате образования побочных соединений. Раствор ДЭА способен к поглощению кислорода. Кислород потенциально ускоряет разложение амина. При высокой

температуре в десорбере за счёт поглощённого кислорода с большой скоростью протекают реакции окисления и полимеризации ДЭА [2].

ДЭА сравнительно легко окисляется сначала с образованием α -аминоальдегида, затем глицина, гликолевой кислоты, щавелевой кислоты и, наконец, муравьиной кислоты. Эти кислоты приводят к коррозии с образованием нерастворимых солей железа, способных забивать аппаратуру. Продукты осмоления – тяжёлые смолистые соединения в дальнейшем образуют отложения по всему технологическому оборудованию. Необходимо заметить, что возникшие смолистые отложения являются катализатором дальнейшего образования отложений и вызывают интенсивную коррозию оборудования. Чем больше в растворе амина продуктов деградации и термостойких солей, тем меньше его абсорбционная способность. Продукты деградации не участвуют в процессе очистки кислых газов, а являются балластом в системе амина. Это ведёт к уменьшению концентрации свободного амина в растворе, к увеличению его коррозионной активности [3-5].

Тем не менее, как показали результаты исследований ООО «Шуртаннефтегаз» регенерированные растворы ДЭА зачастую содержали смолистые вещества выше нормируемых значений; кроме смолистых веществ растворы ДЭА содержали примеси в виде связанного азота, муравьиной кислоты, нитратов, сульфатов, хлоридов, твёрдых частиц (сульфидов железа, окиси железа, пыли, песка, прокатной окалины, маслянистых веществ) и других.

Исследовать возможность очистки циркулирующего ДЭА-раствора от смолистых веществ и других вредных примесей адсорбционным способом.

Работа проводилась в следующих направлениях:

1. Изучение состава регенерированных ДЭА-растворов. Набор статистических данных.

2. Исследование возможности очистки ДЭА-растворов от смолистых веществ на сильноосновных смолах А-23 и АВ-17-8 и активированном угле АГ-3.

3. Проведение предварительной фильтрации ДЭА-растворов от механических примесей через кварцевой песок.

4. Определение удельной адсорбционной ёмкости исследуемых сорбентов и степени очистки растворов от смолистых веществ.

5. Исследование возможности регенерации сорбентов.

6. Выбор оптимального сорбента для проведения тонкой очистки ДЭА-раствора.

В исследованиях использовались сильноосновные аниониты гелевого типа А-23 компании Tulsion (США) и АВ-17-8 производства Российской Федерации.

Подготовка смол проводилась в соответствии с требованиями ГОСТ 20301-74; ГОСТ 20255.1-89;

ГОСТ 20255.2-89. Активированный уголь АГ-3 предварительно промывали глубокообессоленной водой, очищали от механических примесей.

Через подготовленные сорбенты объемом 100 см³ пропускали очищаемые растворы диэтанолamina с определённой скоростью (4,2÷33 см³/min) до проскока смолистых веществ (достижения концентрации смол в фильтрате выше нормируемых значений) или резкого снижения степени очистки. Определяли степень очистки и оценивали адсорбционную ёмкость сорбента. Затем сорбент (ионообменные смолы) регенерировали 5%-ным раствором едкого натрия, отмывали водой и запускали снова для очистки ДЭА-раствора по следующему циклу [6]. Регенерацию отработанного активированного угля проводили кипячением в глубокообессоленной воде в течение 2-х часов. Определяли состав фильтратов.

Характеристика сорбентов.

- 1 Колонка с смолой А - 23
Диаметр – 1,72 см
Объём подготовленной смолы – 100 см³
Высота столба смолы – 43 см
Площадь сечения поперечного – 2,326 см²
Скорость пропускания раствора – 8,2 см³/min
Производительность – 2,11 м³/ м²·h
- 2 Колонка с смолой АВ-17-8
Диаметр – 1,63 см
Объём подготовленной смолы – 100 см³
Высота столба смолы – 48 см
Площадь сечения поперечного – 2,083 см²

Скорость пропускания раствора – 8,2 см³/min

Производительность – 2,36 м³/ м²·h

- 3 Объём угля АГ-3 – 100 см³, вес (сухого угля) – 50g
Высота слоя угля – 46 см
Диаметр – 1,66 см
Площадь сечения поперечного – 2,17 см²
Скорость пропускания раствора – 8,8 см³/min
Производительность – 2,4 м³/ м²·h
Предварительная очистка ДЭА - раствора через песок.

Для очистки использовали природный речной песок. Отделяли от крупных включений и камней на сетках с ячейками 2 мм; затем отсеяли и промыли от пыли на сетках с ячейками 0,34 мм. Для фильтра использовали чистый кварцевый песок с зернистостью (0,34÷1,0) мм.

Характеристика песочного фильтра.

- 4 Объём промытого песка – 657 см³
Высота слоя песка – 55 см
Диаметр – 3,9 см
Площадь сечения поперечного – 12 см²
Скорость пропускания раствора – 13,6 см³/min
Производительность – 0,6798 м³/ м²·h
Показатели качества ДЭА-растворов приведены в таблице.

Таблица 1.

Показатели исходных регенерированных диэтаноламиновых растворов (II ступени нитка «А» и «Б»)

№ п/п	Химические показатели	Исходная проба						
		1	2	3	4	5	6	7
		нитка «А»	нитка «А»	нитка «А»	нитка «А»	нитка «А»	нитка «Б»	нитка «А»
1	Массовая концентрация муравьиной кислоты, g/l	0,04	0,03	0,05	0,06	0,04	0,03	0,075
2	Массовая концентрация CO ₂ , g/l	8,9	8,67	8,56	10,67	11	11,18	19,65
3	Массовая доля общего азота, %	2,375	2,29	2,48	2,607	3,23	2,27	2,79
4	Массовая доля связанного азота, %	0,137	0,07	0,07	0,08	0,12	0,14	0,004
5	Массовая концентрация смолистых веществ, g/l	1,35	1,68	1,25	1,60	2,075	2,45	1,050
6	Массовая доля SO ₄ ²⁻ , %	-	0,12	0,16	0,23	0,19	0,13	0,30
7	Массовая доля Cl ⁻ , %	-	0,031	0,02	0,023	0,028	0,014	0,032
8	Плотность, g/cm ³	1,011	1,011	1,011	1,014	1,017	1,012	1,028
9	Показатель активности водородных ионов, pH	10,85	10,75	10,82	10,41	10,95	10,45	10,00
10	Массовая концентрация NO ₃ , mg/l	-	77	50	34	57	44	252
11	Массовая концентрация общей серы, mg/l	-	345	440	574	677,4	315,93	1003,94
12	Массовая доля ДЭА, % (хром. метод)	9,75	9,66	10,5	11,01	13,56	10,77	12,14
13	Массовая доля ДЭА, % (титр. метод)	-	9,65	10,40	11,65	13,85	9,27	12,56
14	Массовая доля механических примесей, %	-	-	-	-	-	0,028	-

Как видно из результатов анализов регенерированные водные раствора ДЭА I, II ступеней очистки содержали ДЭА 9,27÷13,56 %; связанного азота 0,004

÷0,14 %; смолистых веществ 1,05÷2,45 g/dm³; муравьиной кислоты 0,03÷0,075 g/dm³; общей серы

0,315÷1,0 g/dm³; хлоридов 0,014÷0,032 %; нитратов 0,044÷0,252 g/dm³; механических примесей - 0,028 %.

Подбор скорости подачи ДЭА-раствора через адсорбенты осуществляли по результатам очистки раствора от смолистых веществ. Оптимальными скоростями подачи ДЭА раствора оказались:

на анионите А-23

– 8,2 см³/min (загрузка смолы 100 см³);

на анионите АВ-17-8

– 8,2 см³/min (загрузка смолы 100 см³);

на активированном угле АГ-3

– 8,8 см³/min (загрузка угля 100 см³);

на песочном фильтре

– 13,6 см³/min; (загрузка песка 657 см³).

Через 100 см³ подготовленной смолы А-23 было пропущено около 27 dm³ раствора ДЭА до 15 dm³ пропускания степень очистки от смолистых веществ ДЭА-раствора составляла 38÷54 %.

На основании положительных результатов лабораторных исследований для снижения потерь ДЭА и улучшения качества циркулирующих ДЭА-растворов, помимо регенерации ДЭА из балластных соединений путем разгонки растворов, рекомендуется проведение тонкой адсорбционной очистки ДЭА-раствора от смолистых веществ и других вредных примесей на активированном угле АГ-3.

Список литературы:

1. Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».
2. Токунов В.И., Саушин А.З. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. -М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. –711 с.
3. Стрючков В.М., Афанасев А.И., Вышеславцев Ю.Ф. и др. Научно-технические достижения в области сероочистки газа. - М.: ВНИИЭгазпром.1988. –30 с. Обз. информ. сер.: Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – Выпуск 6.
4. Патент РФ № 2179475, 23.12.2002. Способ очистки природного газа от сероводорода / Фахриев А.М., Фахриев Р.А. МПК7 В 01 D53/4 ГУП ВНИИ углеводород сырья. № 98104523/12.
5. Т.Б. Тураев. Технология получения композиционных абсорбентов и их применение для очистки природного газа: Автореф. дис...канд. техн. наук. – Ташкент, 2009. - 24 с.
6. Алимов А.А., Фатихова Э.В. Активированные абсорбционные растворы для очистки природного газа от кислых компонентов // Узбекский химический журнал. – 1994. - № 5, -С. 31–33.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ ДИЭТАНОЛАМИНА

Менглиев Шерзод Шоимович

ст. преп. Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khimiyanefiti@mail.ru

Игамкулова Наргиса Абдувалиевна

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

Тураев Толиб Бозорович

канд. техн. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khimiyanefiti@mail.ru

Муталов Шухрат Ахмаджонович

д-р техн. наук, профессор Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khimiyanefiti@mail.ru

EXPERIMENTAL STUDY OF PROCESSES OF CLEANING DIETHANOLAMINE SOLUTIONS

Mengliev Sherzod

Senior lecturer at the Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Igamkulova Nargiza

Candidate of chemical Sciences, associate Professor of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Turaev Tolib

Candidate of technical Sciences, associate Professor of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Mutalov Shukhrat

Doctor of technical Sciences, Professor of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты проведенных исследований очистки отработанных абсорбционных этаноламиновых растворов с содержанием (10–14%) ДЭА и различных его конденсатов образующихся в результате их долгосрочной эксплуатации в процессах абсорбции и десорбции сероводорода, углекислоты и других серосодержащих органических соединений. Создана лабораторная установка для проведения этих исследований.

ABSTRACT

The article presents the results of studies of the purification of spent absorption ethanolamine solutions with a content (10-14%) of DEA and its various condensates formed as a result of their long-term operation in the processes of absorption and desorption of hydrogen sulfide, carbon dioxide and other sulfur-containing organic compounds. A laboratory facility has been created to conduct these studies.

Ключевые слова: диэтаноламин, физико-химические свойства, сероводород, лабораторная установка, сероводород, коррозия, экология.

Keywords: diethanolamine, physicochemical properties, hydrogen sulfide, laboratory setup, hydrogen sulfide, corrosion, ecology.

На современном этапе развития промышленности, в Республике Узбекистан, проводится масштабная работа по обеспечению эффективного использо-

вания имеющихся финансовых и материальных ресурсов. В этом направлении важным и актуальным является вопрос вовлечения в производство иннова-

ционных разработок, при внедрении которых решались вопросы не только коммерциализации [1], но и экологические, по защите окружающей среды, с расширением сырьевых ресурсов для получения новых составов импортозамещающих продуктов.

Важнейшим условием успешной эксплуатации установок аминовой очистки природного газа от серосодержащих соединений является поддержание высокого качества циркулирующего раствора абсорбента.

Известно, что при длительной циркуляции раствора в системе накапливаются побочные продукты, обуславливающие не только потери абсорбента, но и коррозию технологического оборудования, что приводит к серьезным осложнениям при работе в промышленных условиях. В образовании побочных продуктов принимают участие двуокись углерода, кислород, сернистые соединения, материалы аппаратуры и др. [2].

О том, что растворы алканоломинов, и, в частности, диэтанолamina (ДЭА), моноэтанолamina (ДЭА) в процессе очистки газов от кислых компонентов (H_2S , CO_2) образуют соединения, обладающие коррозионной активностью, известно с начала появления аминового процесса очистки от сероводорода и диоксида углерода.

Научные исследования ученых [3], показали, что нежелательными компонентами в рабочем растворе

абсорбента являются не только механические примеси различного происхождения (песок, сульфиды и т.д.), но и продукты термической деструкции амина (диэтанолпиперазин, N(гидроксиэтил) имидазолидон, трис(гидроксиэтил) этилендиамин, N,N бис(гидроксиэтил) имидазолидон, N(гидроксиэтил) пиперазин, N(гидроксиэтил) оксазолидон и т.д.

В последнее время в Республике в промышленных предприятиях переработки нефти и газа основное внимание уделяется поиску методов очистки природных и отходящих газов производства от органических соединений серы, меркаптанов, карбонилсульфида (COS), дисульфида углерода (CS_2) и сульфидов (RSR), а также созданию новых видов высокоэффективных композиционных абсорбентов для очистки газов. В связи с этим, имеют важное значение исследования по переработки, обезвреживанию и утилизации органических азотосодержащих отходов производства с улучшением экологических условий региона.

Объектом исследования являются отработанные абсорбционные этаноламиновые растворы с содержанием (10–14%) ДЭА и различных его конденсатов образующихся в результате их долгосрочной эксплуатации в процессах абсорбции и десорбции сероводорода, уголекислоты и других серосодержащих органических соединений, характеристика которых приведены ниже (таблица 1.):

Таблица 1.

Физико-химическая характеристика отработанных абсорбционных этаноламиновых растворов с содержанием (10–14%) ДЭА

Наименование показателя	Из УАСО–1,2 очередей УДП «Шуртан-нефтегаз»	Из УАСО УДП «Мубарекского ГПЗ»	Из УАСО ШГХК
Накапливаемые объёмы	300	700	500
Цвет (по J_2 шкале) мг/л	65	48	35
Удельный вес d_4^{20} , кг/м ³ не более	1125	1185	1135
Содержание в целом и в частности, %:	25–28	25–35	30–35
–этанолamiнов, не менее %:	15–18	22–28	27–30
– серосодержащих, не менее%:	2,4–2,8	3,0–4,5	2,0–2,5
–смолистых веществ%:	2,5–3,5	3,0–4,0	2,0–3,0
– гидратов%:	3,5–4,0	3,0–4,5	2,5–3,5
– механических примесей%:	0,5–1,0	0,6–1,2	0,5–0,8

Указанные растворы с приведёнными показателями, являются непригодными для дальнейшего использования в технологии очистки природного газа от кислых его компонентов и выбрасываются в виде технологического отхода и отгружаются через каналлизацию ГПЗ в могильники.

В связи с этим нами для проведения лабораторных исследований, процесса очистки рабочих растворов амина была создана установка, представленная на рисунке 1.

Вакуумная разгонка раствора диэтанолamina проходила при постоянном остаточном давлении 15

мм рт.ст. ($2,0 \cdot 10^3$ Па). Контроль давления проводили ртутным вакуумметром. Количество абсорбента, подвергаемого вакуумной дистилляции, составляло 400–450 мл за одно испытание.

В результате проведения процесса получено три фракции: водная, аминовая и кубовый остаток. Следует отметить, что при проведении вакуумной дистилляции диэтанолamina на лабораторной установке имели место незначительные потери, составляющие не более 1,6 % масс.

Рисунок 1. Лабораторная установка очистки водного раствора аминового абсорбента I и II – вход и выход охлаждающей воды; III – соединение с вакуумным насосом

Установка состоит из термометра - 1, дефлегматора - 2, круглодонной колбы - 3, колбонагревателя - 4, прямого холодильника - 5, колбы Бунзена для сбора продукции вакуумной разгонки - 6, вакуумметра - 7. Для регулирования вакуума предусмотрен зажим - 8.

По соответствующим методикам было проведено полное исследование регенерированных растворов диэтанолamina полученных после регенерации. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Физико–химические характеристики регенерированного амина

№	Состав отработанного раствора ДЭА	Единица измерения	Количество в растворе
Концентрация ДЭА 30 %			
1.	Свободный ДЭА	%	23,07
2.	Связанный ДЭА	%	0,23
3.	Анионы термостойких солей	ppm	305
4.	Термостойкие аминные соли	%	0,35
5.	ТСС (Общее содержание аминов)	Моль/моль	0,0005
6.	механических примесей	%	0,5–1,0
7.	H ₂ S	мг/м ³	15–17
8.	CO ₂ , %	%	2,1
9.	pH		10,3
10.	Вязкость (η)	сПз	2,76
11.	Плотность (d_4^{20})	г/см ³	1,114
12.	Электропроводность	см ⁻¹ ·10 ⁴ Ом ⁻¹ см ⁻¹	6,7
13.	Поверхностное натяжение (δ)	10 ³ , н/м	71,08
14.	Пенообразование	см	1,5
15.	Время жизни пены (τ)	сек.	Менее 18–20

Из приведенных данных таблицы 2 следует, что рабочая концентрация регенерированного амина находится в пределах, которые рекомендованы проектной организацией для эксплуатации (21–30%), а плотность соответствует концентрации (1,070–1,114 г/см³).

Содержание термостабильных солей (ТСС) не превышает 1 % масс. По литературным данным такое количество ТСС не влияет на вспенивание амина [4].

Содержание продуктов деструкции амина в рабочих растворах абсорбента достигает 34,32 % масс, минимальная их концентрация – 10,07 % масс. По результатам исследования, для нормальной работы

установок очистки газа содержание ПДД в амине не должно превышать 3 % масс.

Высота пены растворов амина находилась на среднем уровне (10–15 мм) пенообразование повышенное. Пена характеризовалась средней стабильностью. Исходя из литературных данных, устойчивую стабильную пену образуют только те жидкости, в которых находятся ПАВ [4]. Присутствие ПАВ в жидкостях приводит к понижению коэффициента поверхностного натяжения на границе раздела фаз амина и дизельного топлива, от величины которого зависит пенообразующая способность раствора. Коэффициент поверхностного натяжения исследуемых

растворов регенерированного амина тем ниже, чем больше содержание в них продуктов деструкции.

Для сравнения этого показателя были определены его значения в регенерированном амине с низкой и высокой вспениваемостью. Исследования показали, что амин с низкой пенообразующей способностью и низкой стабильностью пены имеет более высокий коэффициент поверхностного натяжения, чем пенящийся амин [5].

Содержание углеводов в пробах амина находилось в пределах от 0,022 до 0,40 мг/л, что может привести к незначительному увеличению вспениваемости абсорбента, но не может являться основной причиной дестабилизации работы установок аминовой очистки.

Количество механических примесей в регенерированном амине высокое – 779–1059 мг/л. Несмотря на то, что в регламенте не нормируется содержание механических примесей, высокое их содержание в

амине является одной из причин пенообразования и может быть стабилизатором пены. Определена допустимая концентрация механических примесей в рабочем растворе амина, которая составляет 100 мг/л.

Содержание пеногасящих реагентов в растворе в пересчете на кремний составляет от 0,03 до 0,46 % масс, и зависит от количества добавленных реагентов. По данным массовая доля пеногасящих реагентов не должна превышать 0,01 %. Приведенные выше результаты исследования показывают, что содержание пеногасящих реагентов в пробах амина выше рекомендуемого.

Таким образом, проведены научно-исследовательские работы процесса очистки рабочих растворов амина. Проведенные работы позволили разработать эффективную технологию очистки, а полученные растворы диэтаноламина после регенерации можно использовать повторно.

Список литературы:

1. Постановление Президента Республики Узбекистан «О дополнительных мерах по повышению эффективности коммерциализации результатов научной и научно-технической деятельности» от 14.07.2018г. - № ПП-3855.
2. Хусанов С.С. Очистка отработанного ДЭА из дегратационных соединений применяемого на ООО «Шуртан-нефтегаз»: дис... акад. степени магистра. Ташкент, 2013. -81с.
3. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии: Высшая школа. – М.: Мир, 1987. – 260 с.
4. Тихомиров, В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения [Текст]. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
5. Азамов А.С. Резервы и возможности развития нефтегазового комплекса Республики Узбекистан // Узбекский журнал нефти и газа. –Ташкент, 2000. -№ 4, - С. 4–5.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ 1,7,7-ТРИМЕТИЛ-2-(2-ФЕНИЛЭТИНИЛ)БИЦИКЛО-[2.2.1]-ГЕПТАНОЛА-2
В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКО ОСНОВНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**Отамухамедова Гузал Камариддиновна***докторант, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: guzal020003@yandex.ru***Зиядуллаев Одиложон Эгамбердиевич***д-р хим. наук, профессор, Чирчикский государственный педагогический институт,
Узбекистан, г. Чирчик
E-mail: bulak2000@yandex.ru***Тиркашева Сарвиноз Исок кизи***стажёр-соискатель, Чирчикский государственный педагогический институт,
Узбекистан, г. Чирчик
E-mail: sarvinozisoqovna@mail.ru*SYNTHESIS OF 1,7,7-TRIMETHYL-2- (2-PHENYLETHINYL)BICYCLO- [2.2.1] -HEPTANOL-2
IN THE PRESENCE OF HIGHBASICAL CATALYTICAL SYSTEM**Guzal Otamukhamedova***PhD Student. National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent***Odiljon Ziyadullaev***Doctor of Chemical Sciences, Professor. Chirchik State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Chirchik***Sarvinoz Tirkasheva***Intern researcher. Chirchik State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Chirchik*

АННОТАЦИЯ

Суть работы состоит в синтезировании ароматических ацетиленовых спиртов реакцией фенилацетилена с камфорой на основе высокоосновной каталитической системы. Систематическим образом научно обосновано влияние различных факторов – мольное соотношение исходных веществ, температуры, продолжительности реакции и природу растворителей, количество катализаторов на выход продукта. На основе результатов экспериментов найдены оптимальные условия проведения реакции. Выявлена кинетика реакций и механизмов на основе теоретических закономерностей и физико-химических свойств.

ABSTRACT

Aromatic acetylene alcohols were synthesized by the reaction of phenylacetylene with camphor based on a highly basic catalytic system. The influence of the nature of the starting compounds, temperature, catalysts, and solvents on the course of the reaction and the product yields was established. Based on the experimental results, the optimal reaction conditions were also determined. The kinetics of the reaction and mechanisms based on theoretical laws and physicochemical properties are revealed.

Ключевые слова: фенилацетилен, камфора, высоко основная каталитическая система, ароматические ацетиленовые спирты, растворитель, выход продукта, механизм реакции.

Keywords: phenylacetylene, kamphora, highly basic catalytic system, aromatic acetylenic alcohols, solvent, product outlet, reaction mechanism.

Высокая реакционная способность $\text{C}\equiv\text{C}$ - и $\text{C}-\text{H}$ связей в алкинах делает их участниками разнообразнейших реакций, составляющих основу раздела органической синтетической и

промышленной химии, которая называется “химия ацетилена” [1]. Ароматические ацетиленовые спирты (ААС) благодаря важному прикладному значению

используются в широком масштабе в разных отраслях, в том числе в нефте-газовой промышленности, как биоингибиторы продуктов биокоррозии металлических оборудования, в качестве ионитов для очистки вредных и сточных производств переработки нефти и газа [2], в качестве присадки устойчивости при низких температурах для авиабензинов [3], в лакокрасочных заводах, также в легкой промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине и в радиотехнике для различных целей [4]. Синтез ацетиленовых спиртов и диолов реакцией этинирования органических веществ в присутствии разных катализаторов исследован в широком масштабе. В том числе в присутствии каталитических систем KOH-EtOH-H₂O-DMCO синтезированы с высоким выходом ацетиленовые спирты реакцией этинирования кетонов, содержащих в своем составе алкил-арил, алкил-гетарил радикалы [5]. Изучен также синтез ацетиленовых спиртов диарил кетонов с терминальными алкинами взаимноалкинированием в присутствии комплексного катализатора на основе BINOL/Ti(OⁱPr)₄/Zn(Et)₂ в среде толуола при -30 °C и продолжительности реакции 18 часов [6]. В присутствии катализатора основания Шиффа из фенилглицина и Zn(Et)₂ в растворе гексана получены ацетиленовые спирты с выходом 83% из кетонов, содержащий галоген алкильном или арилном радикале в молекуле [7]. Синтезированы ароматические ацетиленовые спирты с 54-70% выходом взаимодействия анилина с ацетиленовыми спиртами, содержащими в молекулах активный водород [8].

Экспериментальная часть: Синтез ацетиленовых спиртов. Установлена механическая мешалка и термометр, в реакторе объемом 5000 мл, из двухслой-

ного термического стекла, приготавливается высокощелочная каталитическая система с помощью 600 мл ДМСО/H₂O (50:1) и 32,6 г (0,1 моль) Cs₂CO₃. В систему вводят 600 мл раствора камфоры в хлороформе и 110 мл (1,0 моль) фенилацетилена, далее перемешивают в течение 120 минут. После полного внесения субстрата и реагента в реактор эта система нагревается при 60 °C в течение 360 минут. Образовавшуюся смесь охлаждают при -10 °C в течение 180 минут, осадок и раствор отделяются друг от друга, затем жидкую суспензию гидролизуют дистиллированной водой (3×50 мл) и очищают от алколюлятов и ацетиленида с помощью центрифуги. Очищенную от примесей смесь экстрагируют с помощью этилацетата (3×100 мл). С помощью экстракта Na₂SO₄ смесь сушат в течении 12 часов, в обычных условиях очищают от этилацетата и воды, затем с помощью вакуумной перегонки отделяют на фракции 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтиленил)бицикло-[2.2.1]-гептанол-2, начальные вещества и примеси [9, 10].

Синтез ароматических ацетиленовых спиртов по методу Фаворского. В молекуле ацетиленовых спиртов имеется тройная связь и гидроксильная группа, что придает им разнообразные химические свойства. Такие соединения на основе ацетилена синтезируются различными способами [11, 12], среди которых широко используемыми являются методы Фаворского. В молекуле фенилацетилена имеется тройная связь и активный атом водорода, что придает молекуле химическую активность.

В данной работе систематически исследован синтез 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтиленил)бицикло-[2.2.1]-гептанол-2 на основе фенилацетилена по методу Фаворского.

С целью синтеза с высоким выходом ацетиленового спирта систематически анализировано действие различных факторов, таких как, количество моль, природа катализаторов, продолжительность реакции,

растворители и температура. Первоначально было изучено действие природы растворителя и продолжительности реакции на синтез ацетиленовых спиртов. (Таблица 1.).

Таблица 1.

Действие природы растворителя и продолжительности реакции на выход 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтиленил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2

Растворитель	Продолжительность реакции, (в минутах)	Выход ацетиленового спирта, %
ДМСО	120	45,5
	240	49,8
	360	52,4
	480	49,6
ДМФА	120	32,2
	240	36,4
	360	43,0
	480	41,7

При повышении времени реакции от 120 минут до 240 минут повышается выход продукта. Если реакция протекает в течение 120-240 минут, реакция не протекает до конца и остается в смеси, реагируя с катализаторами образует ацетилениды, понижает активность катализаторов, а это оказывает отрицательное влияние на выход продукта.

Если реакция продолжается в течение 360 минут спирт в системе образует алкоголяты и за счёт их гидролиза наблюдается повышение выхода продукта. Так же повышается активность катализатора, ацетиленовый спирт превращается в алкоголяты, в итоге устанавливается благоприятное условие для

присоединения непрореагировавших начальных продуктов. Повышение времени реакции до 480 минут ацетиленовый спирт частично олигомеризуется, образуются побочные продукты и выход продукта уменьшится. Кроме этого образовавшийся в смеси продукт вновь может превратиться в начальный продукт, камфора частично конденсируется, фенилацетилен полимеризуется, образуются ацетилениды и реагируя с ацетиленовыми спиртами превращаются в винилоксиэфиры. Для нахождения оптимальной температуры ацетиленового спирта процесс проводили при интервале 40-80 °C (Таблица 2.).

Таблица 2.

Влияние температуры на выход 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2

Температура, °C	Выход ацетиленовых спиртов, %
40	43,0
60	52,4
80	54,0

Если исследование проводить при 40-80 °C, выход продукта будет максимальным при 80 °C. При 40 °C из-за пассивности растворения карбоната цезия, уменьшается каталитически активные центры в системе, взаимодействие частиц будет медленным и выход ацетиленового спирта будет незначительным.

При температуре 60 °C повышается скорость передвижения в молекуле веществ и растворителя, их частицы образуют активные молекулы с высокой энергией. С повышением количества активных молекул ускоряется реакция присоединения нуклеофильного присоединения, повышается нестабильность ацетиленидов и алкоголятов, в итоге повышается выход ацетиленовых спиртов. Если процесс протекает при 60 °C, ионные связи алкоголятов и ацетиленидов в системе легко обрываются и образуют свободные катионы, а это ускоряет процесс присоединения фенилацетилена с камфорой.

При повышении температуры до 80 °C ацетиленовый спирт в системе частично полимеризуется, образует смолообразные и побочные продукты. Реагируя с катализаторами, растворителем и кетоном образует ацетали, полуацетали, виниловые спирты, выход основного продукта уменьшается.

При протекании каталитических органических реакций необходимо учитывать среду, то есть необходимо правильно подобрать растворитель. Исходя из этого, синтез 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2 происходит в среде растворителей ДМСО и ДМФА. При использовании ДМСО выход продукта повышается. При этом ДМСО взаимодействует с карбонатами, образует промежуточный комплекс, связанный донорно-акцепторной связью, который исполняет роль катали-

затора, происходит частная сольватация. Промежуточный комплекс повышает скорость реакции, образует каталитически активные алкоголяты. Алкоголяты нуклеофильно присоединяются с ацетиленом и образует спирт с высоким выходом.

Высокий выход 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2 наблюдается в ДМСО, чем в ДМФА. Причиной этому является то, что ДМФА считается растворителем средней жесткости, положительный заряд у атома азота даёт возможность ему реагировать в качестве протонной кислоты. В ДМФА из-за автопротолиза не будет благоприятной гомогенной среды для протекания реакции, в итоге синтезируется продукт с маленьким выходом. ДМСО жесткий – имеет два нуклеофильного центра, состоящих из атомов кислорода и мягкой серы. Водородный атом в них сильно протонированный, он образует каталитически активные промежуточные комплексы с помощью щелочи и создавая приятные условия для присоединения ацетилена, повышает выход продукта.

На основе результатов эксперимента и на основе графика зависимости $\lg W$ от $1/T$ методом Аррениуса рассчитываем энергию активации всех реакций. Энергия активации образования ацетиленового спирта составляет 11,28 ккал/моль.

Проанализировано влияние количества катализатора на эффективность образования продукта в процессе синтеза ацетиленового спирта в присутствии высокоосновной каталитической системы. При этом количество катализатора взято в соотношении 4-16 % по отношению массы начальных веществ, количество начальных веществ взято в соотношении 1:2 моль, реакция протекала в течение 360 минут, при температуре 60 °C (Таблица 3).

Таблица 3.

Влияние количества катализаторов на выход 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2

Количество катализаторов, на массу начальных веществ, %	Выход продукта, %
4	39,0
8	52,4
12	53,8
16	55,0

Процесс синтеза ацетиленового спирта в высокоосновной системе протекает с большой скоростью в несколько этапов и образуется при этом многокомпонентные смеси.

Подвижной атом водорода фенилацетилена стерео и региоселективный, процесс его обмена происходит легко. Каталитическая активность $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{DMCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ проявляется образованием в системе CsOH , его растворимостью, высокими основными свойствами, образованием ацетиленидов и алколюлятов и созданием благоприятных условий для образования продуктов реакции.

В этом процессе щелочь много не расходуется, дополнительных веществ образуется мало, камфора реагирует полностью, не конденсируется и не образуется в качестве дополнительных веществ фенилацетиленида цезия, говорит о высокой селективности этого метода.

На основе проведенных опытов найдено оптимальное условие синтеза 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2. Согласно этим условиям содержание фенилацетилена:камфора, взята в соотношении 1:2 моль, процесс протекает при 60 °C, время реакции 360 минут, количество катализаторов взято в соотношении 12,5:1 по отношению массы реагента, выход ацетиленовых спиртов самый высокий (52,4%).

О механизме образования ароматических ацетиленовых: в литературе имеются различные сведения о синтезе ААС, а также механизмах реакций винилирования и этерификации, высказанные Б.А.Трофимовым, В.В.Новокшеновым, В.И.Поткиным, Е.А.Дикусаром и учениками Л.А.Опарина и Л.Н.Паршиной. Эти сведения, хотя и дополняют друг-друга, но высказаны на основе различных представлений. Надо отметить, что ими даны механизмы образования для ацетиленовых спиртов, а для ароматических ацетиленовых спиртов таковые отсутствуют. Исходя из этого нами предложены предполагаемые механизмы образования ААС [13-19]. Тройные связи молекул алкинов склонны к поляризации, что в свою очередь, повышает их способность к реакции электрофильного присоединения. Следует отметить и кислотные свойства алкинов, которые проявляются за счет сильной поляризации связи $\text{C}\equiv\text{H}$. Поэтому атом водорода при углероде, связанный тройной связью, может замещаться на другие группы [20-22].

Химизм процесса. Сначала в растворе ДМСО карбонат цезия образуется гидрокарбонат и ацетиленид за счет взаимодействия с фенилацетиленом:

Неустойчивый карбонат цезия в системе подвергается гидролизу в результате чего образуется активный и высокоосновной гидроксид цезия, который вытесняет

подвижной атом водорода в фенилацетилене с образованием фенилацетиленида цезия:

который в растворе ДМСО легко вступает в реакцию с камфорой, с образованием активного промежуточного комплекса, а затем образуется алколюлят 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гепта-

нола-2. Данный метод является селективным по сравнению с другими методами. Применяемый ДМСО является полярным растворителем и с щелочами образует высокоосновные каталитические системы, что приводит к увеличению выхода продукта:

Алкоколят в результате одновременного взаимодействия с CsHCO_3 , водой и фенилацетиленом образует ацетиленовый спирт– 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанол-2:

Чистота синтезированного 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2 изучена

методом хроматографии, строение методом спектроскопии, состав– методом элементного анализа.

Таблица 4.

Результаты элементного анализа 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2

Брутто формула	Молекулярная масса, г/моль	Результаты анализа	Название элемента и содержание, %		
			С	Н	О
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$	254	Рассчитано	84,99	8,72	6,29
		Определено	84,26	8,86	6,88

Строение синтезированного 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2 проанализировано в спектрофотометре Jeol FX-90Q (90 МГц), Bruker JFS-25 и Bruker DPX-400.

1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанол-2, (выход продукта 52,4%): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.74-7.71 (m, 1H), 7.48-7.45 (m, 2H), 7.33-7.30 (m, 3H), 7.27-7.20 (m, 3H), 7.57-7.46 (m, 6H), 1.94 (s, 1H, OH), 1.41-1.48 (m, 1H), 1.08-1.30 (m, 5H). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 140.5, 139.2, 132.8, 129.2, 128.4, 128, 24, 128.12, 126.4, 122.12, 88.6, 65.4, 48.3, 24.6

Известно, что химические свойства, а также реакционная способность молекул во многом зависит

от их электронной структуры и энергетических характеристик.

Предсказание конкретной координации донорных центров гетероциклических соединений является весьма трудной и актуальной задачей органической химии. С бурным развитием методов квантово-химических расчетов молекул появилась возможность планирования экспериментальных исследований и проведения направленного синтеза органических и др. соединений.

В качестве примера приведены результаты изучения геометрии и электронного строения молекул 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2 полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3.

3D структура молекулы спирта

Распределение зарядов по атомам в молекуле спирта

Распределение электронной плотности в молекуле спирта

Рисунок 1.

Проведены квантово-химические расчеты выбранных 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-

[2.2.1]-гептанола-2 в программе ChemDraw (Таблица 5).

Таблица 5.

Квантово-химические расчеты 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2

Общая энергия, ккал/моль	Энергия образования, ккал/моль	Теплота образования, ккал/моль	Энергия электрона, эВ	Энергия ядра, ккал/моль	Дипольный момент (D)	Заряд атома кислорода
-47203,5	-2964,3	46,21	-271348,4	224144,9	1,811	0,191

Эти данные могут быть использованы для характеристики молекул, а также определения их реакционной способности.

Таким образом, выполненные квантово-химические исследования электронной структуры и энергетических характеристик выбранных молекул, позволяют определить приоритетные центры связывания

ароматического соединения и показывают, что моделирование может быть эффективно использовано для определения активных центров молекул.

Было выяснено, что выход продукта проходит через максимум, который обоснуется тем, что в синтезированной молекуле спирта 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2 атом кислорода сохраняет в себе высокую энергию или дипольный момент пассивный молекулы.

Список литературы:

1. Трофимов Б.А. Химия ацетилена // Современной проблемы органической химии, 2004, №10. – С. 2493-2496.
2. Yin Ngai Sum, Dingli Yu and Yugen Zhang. Synthesis of acetylenic alcohols with calcium carbide as the acetylene source. Journal the Royal Society of Chemistry, 2013, №4. pp. 4126-4149.
3. Santhana Prabha, Joseph Rathish, Dorothy Brindha, Abdulameed Al-Hashem, Rajendran Kjomatrissa Corrosion Problems In Petroleum Industry And Their Solution // European Chemical Bulletin, 2014, Issue 3(3). pp. 300-307.
4. Jamil Enan. Corrosion control in oil and gas pipelines // International Journal of Scientific & Engineering Research, 2016, Volume 7, Issue 4. pp. 1161-1168.
5. Barry M. Trost, Andrew H. Weiss The Enantioselective Addition of Alkyne Nucleophiles to Carbonyl Groups // Advanced Synthesis & Catalysis, -2009, Volume 351. Issue 8. pp. 1001-1012.
6. Pier Giorgio Cozzi, Silvia Alesi BINOL catalyzed enantioselective addition of titanium phenylacetylide to aromatic ketones // Chemical Communications, 2004, Issue 21. pp. 2448-2458.
7. Corey E.J., Laszlo Kurti Enantioselective chemical synthesis: Methods, Logic and Practice, 2010, Dallas. Texas. pp. 73-76.
8. Ziyadullaev O.E., Musaev F.H., Narbaev U.G. Synthesis of aromatic acetylenic alcohols and their vinyl ethers of the based phenylacetylene, aniline and acetylene // International Journal Of Engineering Sciences & Research Technology (India, Indore), 2017, Volume 6, Issue 2. pp. 584-597.
9. Рамазанов И.Р. Ацетилены в алюминийорганическом синтезе циклопропанов: – Уфа.: Гилем, 2014. –С. 273.
10. Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Абдурахманова С.С., Атамуродова С.И. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов на основе этинилбензола и некоторых кетонов / Международная конференция Марковниковские Чтения “Органическая химия: от Марковникова до наших дней” (WSOC-2019), 16-21 января 2019 г. –Москва. 2019, –С. 115.
11. Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Саматов С.Б., Абдирахимов М.И. Синтез ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров / V Международная конференция по химии гетероциклов «Новые направления в химии гетероциклических соединений», 10-14 сентября 2018 г. Владикавказ. 2018. –С. 768.
12. Dan Walsh, Dan Pope, Merlin Danford, Tim Huff. The effect of microstructure on microbiologically influenced corrosion // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 1993, Volume 45, Issue 9. pp. 22-30.
13. Паршина Л.Н., Опарина Л.А., Горелова О.В., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверх основных каталитических системах; зависимость каталитического эффекта от природы гидроксида щелочного металла при винилировании 1-гептанола // Журнал органической химии, 2001. Т.37. Вып.7. – С. 993-997.
14. Новокшенов В.В., Медведева А.С., Мареев А.В. 1,4-миграция группы Et₃Ge в 1-триэтилгермоксид-2-пропине под действием реактивов Гриньяра // Журнал органической химии, 2001. Т.37. Вып.4. –С. 626-627.

15. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Майсейчук К.Л., Поткин В.И. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-октадецина // Журнал органической химии, 2002. 38 Т. –С. 1144-1147.
16. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Третичные ацетиленовые спирты и диолы на основе фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола // Журнал органической химии, 2002. Т.38. Вып.9. –С. 1316-7-20.
17. Опарина Л.А., Шайхудинова С.И., Паршина Л.Н., Высоцкая О.В., Прайс Т. Хенкелман Й., Трофимов Б.А. Нуклеофильное присоединения к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах // Журнал органической химии, 2005. Т.41. Вып.5. –С. 672-674.
18. Ziyadullayev O.E., Abdurakhmanova S.S., Turabdzhanov S.M. Theoretical foundations catalytic synthesis of aromatic acetylene alcohols. X international conference “Mechanisms of catalytic reactions” Svetlogorsk, Kaliningrad region, Russia, 2016. 170 p.
19. Зиядуллаев О.Э., Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э. Синтез 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ола-3 и его винилового эфира. // Журнал Доклады Академии Наук республики Узбекистан, 2012. №3. –С. 40-45.
20. Дикусар Е.А., Ковальская С.С., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Майсейчук К.Л. Системы, содержащие фторид цезия- эффективные катализаторы винилирования алканолов // Журнал органической химии, 1999, Т.69. Вып.11. –С. 1809-1812.
21. Shmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. Improved Synthesis of Tertiary Propargyl Alcohols by the Favorskii Reaction of Alkyl, Aryl (Hetaryl) Ketones with Acetylene // Russian Journal of Organic Chemistry, 2013, Volume 49, Issue 1. pp. 8-11.
22. Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Икрамов А.И. Научные основы синтеза ацетиленовых спиртов из фенилацетилена и циклических кетонов на разных каталитических системах // Евразийский Союз Ученых, 2019, №6 (63). –С. 49-56.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ АЦЕТОНА В СМЕСИ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ МЕТОДОМ СОРБЦИИ

Атоев Эхтиёр Худойёрович

канд. хим. наук, доцент Бухарского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b_sspo_devon@mail.ru

STUDY OF ACETONE DIFFUSION IN A MIXTURE OF CELLULOSE DIACETATE
WITH POLI-2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE SORPTION METHOD

Ekhtiyor Atoev

Ph.D., Associate Professor, Bukhara Engineering and Technology Institute,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье обсуждаются результаты исследования кинетики сорбции паров ацетона в смесях диацетата целлюлозы с поли-2-метил-5-винилпиридином в интервале температур 25-40°C. Показано, что механизм диффузии молекул растворителя в полимерной мембране для ненасыщенных мембран состоит из двух составляющих: диффузии через термическую активацию системы и диффузии, протекающей с помощью свободного объема.

ABSTRACT

The article discusses the results of a study of the kinetics of sorption of acetone vapor in mixtures of cellulose diacetate with poly-2-methyl-5-vinylpyridine in the temperature range 25-40°C. It has been shown that the mechanism of diffusion of solvent molecules in a polymer membrane for unsaturated membranes consists of two components: diffusion through thermal activation of the system and diffusion through free volume.

Ключевые слова: полимер, мембрана, термическая активация, свободный объем, диффузия, самодиффузия, эмболизирующий агент, вязкость, гомополимеры, гидростатическая плотность, диацетат целлюлоза, поливинилпиридин.

Keywords: polymer, membrane, thermal activation, free volume, diffusion, self-diffusion, embolizing agent, viscosity, homopolymers, hydrostatic density, cellulose diacetate, polyvinylpyridine.

Теоретическая часть

В последнее время некоторыми исследователями делаются попытки связать диффузию растворителей в полимеры с термодинамическими параметрами. Построение диаграмм фазового состояния и оценка термодинамического сродства в растворах полимеров, определение параметров взаимодействия компонентов и их концентрационной и температурной зависимостей является одной из актуальных проблем физической химии полимеров [1, с. 122., 2, с. 28., 3, с. 143., 4, с. 77].

Поливиниловый спирт, или поливинилспирт (ПВС), и поливинилпирролидон (ПВП) являются одними из наиболее широко используемых в различных областях науки и промышленности полимерных соединений [1, с. 117]. Первый из них используется во многих промышленных отраслях (химическая и пищевая промышленность, микробиология и т. д.) [2, с. 36] и часто применяется в качестве стабилизатора эмульсии при полимеризации. Он также используется в медицине, в частности в качестве лубриканта при изготовлении глазных капель и растворов для контактных линз и в качестве эмболизирующего

агента при нехирургическом лечении онкологических заболеваний. В свою очередь ПВП является одним из наиболее широко применяемых фармацевтических вспомогательных веществ при изготовлении твердых лекарственных средств. Основное его применение в данном качестве – это роль связующего при влажной грануляции. ПВП находит свое применение при изготовлении шипучих таблеток, а также при прямом таблетировании [5, с. 40., 6, с. 71., 7, с. 203].

Нами проведены исследования диффузии ацетона в смеси диацетата целлюлозы с поли-2-метил-5-винилпиридином.

В качестве объектов исследования использовали смеси:

Диацетат целлюлозы – белый порошкообразный полимер с характеристической вязкостью в ацетоне $[\eta] = 2,2$ плотностью $d^{25}_4 = 1,332$ г/см³ с содержанием связанной уксусной кислоты 54,7% и поли-2-метил-5-винилпиридин – молекулярной массой 7,0*10⁴.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы были получены в виде пленок из 2%-ных растворов в тетрагидрофуране

(ТГФ) изотермическим испарением растворителя при 25°C на полиэтиленовой подложке. Толщина полученных таким образом пленок составляла в среднем 50 мкм.

Диффузия ацетона в смеси ДАЦ (диацетата целлюлозы) с ПВП поливинил-пиридин), а также в исходные гомополимеры изучали сорбционным методом в области низких концентраций растворителя. Измерения были выполнены в интервале температур 25-40°C.

При сорбционных измерениях для определения коэффициентов диффузии была использована интегральная методика [1]. Измерение веса образца в процессе сорбции определяли на весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительности 1,03 мг/мм. Температура в сорбционной ячейке поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ$. При всех исследованных температурах кинетика сорбции имела аномальный S образный характер.

Анализ результатов исследования

Коэффициенты взаимодиффузии рассчитывали по начальному и конечному участку сорбционной кривой по уравнениям:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{D_n t}{\pi} \right)^{1/2} \text{ и}$$

$$\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{Dk\pi^2}{L^2} * t \quad (1)$$

Коэффициент самодиффузии растворителя D^o рассчитывали по уравнению [2]:

$$D_V = D^o \frac{d \ln A_s}{\gamma_s} \quad (2)$$

Все кинематические кривые сорбции в координатах $M_t/M_\infty - t^{1/2}$ представленные на рис. 1-2, как было отмечено, имеет аномальный S образный вид, который с температурой коренным образом не изменяется. S образный ход кривых кинетики сорбции сохраняется и при переходе от гомополимеров к смеси, что во-первых, обусловлено характером взаимодействия полимер-растворитель, а во-вторых, с релаксационными процессами, имеющими место при несоответствии скорости диффузии растворителя скорости структурной перестройки полимера.

Рисунок 1. Кинетика сорбции ацетона в ДАЦ при температуре 25°C и $p/p^0 = 0,81$ (а), 0,5 (б)

Рисунок 2. Кинетика сорбции ацетона в смесь ДАЦ/ПВП состава 80% ПВП при 30°C и $p/p^0 = 0,5$ (а), $p/p^0 = 0,7$ (б)

Наличие вогнутого нелинейного участка на кинетической кривой характерно для релаксационных

процессов в полимерах и наблюдается для всех исследованных нами образцов при $M_t/M_\infty < 0,1$. Далее, в области $0,1 < M_t/M_\infty < 0,5$ ход кинетических

кривых носит прямолинейный характер и выше $Mt/M\infty \sim 0,7$ наблюдается замедление скорости сорбции до $Mt/M\infty = 1$, когда она становится постоянной.

Для всех полученных смесей была исследована концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии. Полученные результаты представлены на рис. 5. Как видно из него, во всех исследованиях системах в интервале температур 25-40°C коэффициент взаимодиффузии изменяется с относительным давлением паров ацетона по кривым с минимумом. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от относительного давления паров ацетона в полуграфических координатах для смесей ДАЦ-ПВП, а также для исходных гомополимеров носит линейный характер, который обычно наблюдается в области низких концентраций растворителя [4]. Экстраполяцией этой зависимости на ось ординат получит численные значения коэффициента самодиффузии, характеризующего индивидуальную подвижность растворителя (рис.4-5).

Следует отметить, что изменение коэффициента самодиффузии ацетона в системе ДАЦ-ПВП коррелирует с изменением гидростатической плотности этой же системы с составом, что было обнаружено в

работе [5]. Также как и гидростатическая плотность, коэффициента самодиффузии закономерно изменяется по кривой с минимумом в зависимости от состава, причем минимум на этих кривых соответствует смеси с содержанием ПВП 20-40% (рис. 5).

Нами было исследовано температурная зависимость скорости диффузии ацетона в ДАЦ и смеси его с ПВП.

С повышением температуры значения коэффициентов взаимодиффузии возрастает, причем для ДАЦ больше, чем для ПВП. Зависимость $\lg D_v - 1/T$ для систем ДАЦ-ацетон и ПВП-ацетон в интервале температур 25-40°C изображена на рис. 3. Следует отметить, что эти зависимости линейны в исследуемой области температур и концентраций.

Процесс диффузии ацетона в ДАЦ и ПВП, а также в их смеси с разным содержанием ПВП был рассмотрен нами с позиции теории свободного объема Фуджиты [4]. По определению Фуджиты, скорость диффузии растворителя определяется долей свободного объема диффузионной среды, которая, в свою очередь, является функцией температуры, давления и состава.

$$\lg D = \lg A - A / 2,3 f(T, P, Y_s)$$

Рисунок 3. Зависимость коэффициента самодиффузии от состава смеси при различных температурах

Рисунок 4. Зависимость D_v от температуры (а) и E от относительного давления (б) для системы ДАЦ-ацетон

На рис. 5. представлена концентрационная зависимость коэффициентов диффузии ацетона в ДАЦ и смеси, с содержанием ПВП 0, 40 и 60% в координатах уравнения Фуджиты при 25°C:

$$1 / \lg D / D^0 - 1 / Y_s$$

Рисунок 5. Концентрационная зависимость коэффициента самодиффузии ацетона для ДАЦ (1) и смесей с ПВП составов 20, 40, 60% ПВП

Как видно, линейность этой зависимости сохраняется во всей области исследованных концентраций и составов смеси, что говорит о применимости к данным объектам теории свободного объема. Отношение тангенса угла наклона полученной зависимости к отрезку, который она отсекает на оси ординат, качественно показывает изменение доли свободного объема полимера. Отношение $f(T)/V$

$$\text{где } V = f_s - f_p$$

характеризует вклад растворителя в свободный объем системы в зависимости от состава смеси он изменяется, а именно: для гомополимеров он больше, чем для смеси, причем минимальные численные значения наблюдались для смеси ДАЦ с 20 – 40% ПВП.

Список литературы:

1. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
2. Bearman R.U. Phys chem. 65, 1978.
3. Бердиева З.М. Диффузия органических растворителей в полимеры.
4. Атоев Э. Х. Изучение диффузии ацетона в смесях органических соединений. // Молодой ученый. - 2018. - №19. - С. 95-97.
5. Гималитдинова Ш. Изучение диффузионные свойства полимеров. Ташкент, 1983.
6. Федюкин В.К., Смагоринский М.Е. Термоциклическая обработка металлов и деталей машин. - Л.: Машиностроение. Ленинград. Отд-ние. 1989. - 255 с.
7. Гурьев А.М., Козлов Э.В., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Физические основы термоциклического борирования.- Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000.- 216 с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 2(68)
Февраль 2020

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

Подписано в печать 05.02.20. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 6. 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

16+