UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 6(72)

Июнь 2020

Москва
2020

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. 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 Владислав Олегович, д-р хим. наук;

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

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

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

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 6(72). М., Изд. «МЦНО», 2020. – 112 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/6-72>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.72.6

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2020 г.

Содержание	
Биологические науки	6
Общая биология	6
Биологические ресурсы	6
ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ ОЗОНОМ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПЛОДОВ И ОВОЩЕЙ ДЛЯ ИХ ДОЛГОСРОЧНОГО ХРАНЕНИЯ Назирова Рахнамохон Мухтаровна Курбанова Умида Саётбековна Усмонов Нодиржон Ботиралиевич	6
Ботаника	10
К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕННОСТИ АЛЬГОФЛОРЫ РИСОВЫХ ПОЛЕЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ Исраилова Гулбарчин Салимовна	10
Генетика	14
КАРИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЕЛИ ТЯН-ШАНЬСКОЙ (<i>Picea schrenkiana</i> subsp. <i>Tianschanica</i>) В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ г. БИШКЕК. Качыбекова Айсулуу Качыбековна Чекиров Кадырбай Бекбалаевич	14
Экология (по отраслям)	19
ГЕРБИЦИДНАЯ, РОСТСТИМУЛИРУЮЩАЯ И ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЦИАНЭТИЛЬНЫХ И АМИДОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ, БЕНЗОТИАЗОЛОВ И БЕНЗОПИРИМИДИНА Олимова Манзура Илхомовна Закирова Рано Пулатовна Элмуродов Бурхан Жураевич	19
Физико-химическая биология	23
Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)	23
БИОТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОМАССЫ МИКРОМИЦЕТОВ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВЫСОКОБЕЛКОВЫХ КОМБИКОРМОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ Мухаммадиев Бахтиёр Курбанмуратович Муминова Раъно Далабаевна Ахмедова Захро Рахматовна	23
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО МЕТОДА СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ НЕФТИ Шакирзянова Рузиля Альфредовна Васильева Татьяна Ивановна	28
Химические науки	33
Аналитическая химия	33
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ИОНОВ W(VI) , Sn(IV) и Sb(III) В НЕВОДНЫХ И СМЕШАННЫХ СРЕДАХ Яхшиева Зухра Зиятовна Бакахонов Анвар Ақобирович Калонов Рустам Мамадиерович	33
Биоорганическая химия	38
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗЛИЧНЫХ СТОЛОВЫХ СОРТОВ ВИНОГРАДА ФЕРГАНСКОЙ ДОЛИНЫ РЕСПУБЛИКЕ УЗБЕКИСТАН Азизов Ақтам Шарипович Юсупов Нурали Шералиевич	38
Высокомолекулярные соединения	41
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОФОБНОГО ТЕКСТИЛЬНОГО МАТЕРИАЛА Набиев Набижон Донъёрович Абдусаматова Дилфуза Озотовна Джалилов Шухрат Суратович Рафиков Адхам Салимович	41

Коллоидная химия	48
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТЕПЛОТУ СМАЧИВАНИЯ И НАБУХАНИЯ ДУШИЦЫ МЕЛКОЦВЕТКОВОЙ (<i>ORIGANUM TITTANTHUM</i>)	48
Аминов Собир Нигматович	
Авезов Хасан Тиллаевич	
Ахмадова Дилноза Ашраф кизи	
Жалилов Шерали Некбоевич	
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТОВ	52
Уташев Ёлкин Ишназарович	
Абдикамалова Азиза Бахтияровна	
Эшметов Иззат Дусимбатович	
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ LiLSX	60
Абдурахмонов Элдор Баратович	
Рахматкариева Фируза Гайратовна	
Якубов Йулдош Юсупбаевич	
Абдулхаев Толибжон Долимжонович	
Худайберганов Мансур Сабурович	
Неорганическая химия	64
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ	64
Сотиболдиев Бекзод Сулаймон угли	
Хошимханова Мухайё Абраловна	
Дехканов Зулфикахар Киргизбаевич	
Арипов Хайруллахан Шукурулаевич	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК- СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ -6-((2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ) ГИДРАЗОН-1,3,5-ТРИАЗИНАН-2,4-ДИОНА	68
Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич	
Холикова Гуляйра Кулдошевна	
Салимов Фуркат Гайрат угли	
ИЗОТЕРМА, ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИЯ АДСОРБЦИИ МЕТАНОЛА НА ЦЕОЛИТА HZSM-5	74
Якубов Йулдош Юсупбоевич	
Нефтехимия	78
СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИХ ТРАНСПОРТИРОВКИ	78
Ялгашев Элмурод Яхшибаевич	
Салихова Озода Абдуллаевна	
Умарова Муаттар Бахтияровна	
Органическая химия	81
СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ УГОЛЬНОГО БРИКЕТА И ВЛИЯНИЕ ЕГО НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ	81
Хакимов Акмалжон Ахмедович	
Вохидова Насиба Хабибулло кизи	
АМИДИРОВАНИЕ СТЕАРИНОВОЙ И ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТ ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ХЛОПКОВОГО МАСЛА	85
Ширинов Гайрат Кодирович	
Ашуров Жамшид Менгнорович	
Ибрагимов Бахтияр Туляганович	
Физическая химия	89
НЕТЕПЛОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ (ЭМП) НИЗКИХ ЧАСТОТ (НЧ) НА РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ	89
Мухамадиев Баходир Темурович	
Шарипова Насиба Уктамовна	
ПРОТИВОТОЧНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОД ПРИАРАЛЬЯ	92
Троров Хамза Турсунович	
Турсунова Гулноза Хамзаевна	
Ферапонтов Николай Борисович	
Акбаров Хамдам Икрамович	

РЕНТГЕНОФАЗОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ БИОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ	98
Хонкелдиева Мухаббат Тургуновна Джуманиязова Гульнара Исмаиловна Йулбарсова Машхурахон Вахобовна Арипов Тахир Фатыхович	
АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА ГИБРИДНЫМИ НАНОКОМПОЗИЦИЯМИ ХИТОЗАН-КРЕМНЕЗЕМА	103
Яркулов Ахрор Юлдашевич Умаров Бахром Сманович Мухамедов Нурходжа Рамазанович Рахматкариева Феруза Гайратовна Мирзаахмедов Шарафитдин Яшинович Бозоров Сойибжон Содикжонович Акбаров Хамдам Икрамович	
АДСОРБЦИЯ ВОДЫ ГИБРИДНЫМИ НАНОКОМПОЗИЦИЯМИ ХИТОЗАН-КРЕМНЕЗЕМ	108
Яркулов Ахрор Юлдашевич Умаров Бахром Сманович Мухамедов Нурходжа Рамазанович Рахматкариева Феруза Гайратовна Мирзаахмедов Шарафитдин Яшинович Бозоров Сойибжон Содикжонович Акбаров Хамдам Икрамович	

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ****БИОЛОГИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ****ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ ОЗОНОМ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПЛОДОВ И ОВОЩЕЙ
ДЛЯ ИХ ДОЛГОСРОЧНОГО ХРАНЕНИЯ**

Назирова Рахнамохон Мухтаровна

*д-р техн. наук (PhD), преподаватель кафедры “Технология хранения и первичной переработки сельскохозяйственной продукции”, Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: rahnamokhon@mail.ru*

Курбанова Умида Саэтбековна

*преподаватель кафедры “Безопасность жизнедеятельности”, Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана*

Усмонов Нодиржон Ботиралиевич

*преподаватель кафедры “Технология хранения и первичной переработки сельскохозяйственной продукции”,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана*

**FEATURES OF OZONE PROCESSING OF SOME TYPES OF FRUITS AND VEGETABLES
FOR THEIR LONG-TERM STORAGE**

Rakhnamokhon M. Nazirova

*Doctor of Technical Sciences (PhD), lecturer at the Department of Technology for Storage and Primary Processing
of Agricultural Products, Ferghana Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Ferghana*

Umida S. Kurbanova

*Lecturer, Department of Life Safety, Ferghana Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Ferghana*

Nodirjon B. Usmonov

*Lecturer, Department of Technology for Storage and Primary Processing of Agricultural Products,
Ferghana Polytechnic Institute;
Republic of Uzbekistan, Ferghana*

АННОТАЦИЯ

Известно, что хранение сельскохозяйственного сырья является важным этапом при обеспечении населения продуктами питания. Хранение плодов и овощей должно быть организовано таким образом, чтобы эти продукты питания не потеряли свойственный им вкус и запах, дальше оставались свежими, не плесневели и не гнили. В этих целях применяются различные способы и режимы хранения плодов и овощей, а также применяются различные вещества для удлинения их срока хранения.

В статье приведены результаты исследований по влиянию обработки озона на сохраняемость некоторых видов плодов и овощей. Установлено, что озон обладая бактерицидным действием, разрушает различные виды микрофлоры. Установлено, что качество ягод не ухудшается в течении двух месяцев при концентрации озона 3 ppm. При этом выход стандартной продукции повышается на 5,8 %.

Также изучено влияние озонированной воды при мойке на качество клубней картофеля. Результаты показывают что добавления озона концентрацией 3,8 ppm приводит к уменьшению обсеменённости клубней бактериями *Pseudomonas fluorescens*, а увеличение концентрации озона до 4-4,3 ppm приводит к уменьшению содержания бактерий *Candida utilis* и *Bacillus subtilis*.

ABSTRACT

It is known that the storage of agricultural raw materials is an important step in providing the population with food. Storage of fruits and vegetables should be organized in such a way that these food products do not lose their inherent taste and smell, then remain fresh, do not grow moldy and do not rot.

For this purpose, various methods and modes of storage of fruits and vegetables are used, and various substances are used to extend their shelf life.

The article presents the results of studies on the effect of ozone return on the preservation of certain types of fruits and vegetables. It is established that ozone having a bactericidal effect destroys various types of microflora. It was found that the quality of berries does not deteriorate within two months at an ozone concentration of 3 ppm. At the same time, the output of standard products increases by 5.8%.

The effect of ozonized water during washing on the quality of potato tubers was also studied. The results show that adding 3.8 ppm ozone leads to a decrease in tuber seed contamination with *Pseudomonas fluorescens* bacteria, and an increase in ozone concentration to 4-4.3 ppm leads to a decrease in the bacteria *Candida utilis* and *Bacillus subtilis*.

Ключевые слова: Озон, микроорганизмы, биологическое воздействие, концентрация, хранение, обеззараживание.

Keywords: Ozone, microorganisms, biological effects, concentration, storage, disinfection.

Введение: Конечной целью сельхозпроизводителей является не все возрастающие объёмы продукции, а её реализация по наиболее выгодной цене. В связи с этим, особое значения имеют вопросы по послеуборочной доработке плодов - овощей, их сортировка, упаковка, продление периода реализации - все это позволяет существенно повысить конкурентоспособность продукции и получить большой доход.

Принятая правительством Программа развития сельского хозяйства на 2016-2020 гг. определила основные направления продолжения структурных преобразований в сельскохозяйственном производстве, внедрения передовых агротехнологий, комплексной механизации сельского хозяйства и углубления переработки сырьевых ресурсов. Она предусматривает поэтапную оптимизацию площадей под хлопчатник за счет вывода низкоурожайных земель с последующим размещением на высвобождаемой площади посевов плодовоовощных, картофеля и других культур, а также организацию интенсивных садов, дальнейшее развитие селекции и семеноводства.

В Узбекистане ежегодно производится более 21 миллионов тонн плодовоовощной продукции, из них около 900 тыс. тонн экспортируются. В настоящее время в республике работают свыше 170 тысяч фермерских хозяйств, которые обеспечивают внутренний и внешний рынки качественными плодами и овощами. Совокупный объём хранилищ по республике составляет 1025 тыс. тонн продукции, в том числе современных холодильных камер на 600 тыс. тонн. Это способствует бесперебойной поставке населению основных видов сельскохозяйственной продукции, расширению ее экспорта.

Важным звеном агропромышленного комплекса является система заготовок сельскохозяйственной продукции, призванная своевременно принимать, хранить и доводить сельскохозяйственную продукцию до потребителя. Однако, из-за несовершенства

системы заготовок ежегодно значительные объёмы плодовоовощной продукции не доходят до потребителя.

Серьёзным препятствием, с которым сталкиваются узбекские производители сельскохозяйственной продукции, является нехватка мощностей холодильной цепочки хранения. Согласно последним оценкам, в настоящее время вместимость складов, оборудованных холодильными установками, составляет в стране 4,5 млн. куб. метров, что намного ниже потребности плодовоовощного сектора. В результате из-за неоптимальных условий хранения ежегодные после уборочные потери продукции достигают 40 %.

Высокое качество реализуемых овощей и фруктов в большей степени обеспечивает технология хранения. При выборе наиболее приемлемых способов хранения плодовоовощной продукции учитываются многие факторы – экономическая эффективность, сроки, наличие материально-технической базы.

Режим хранения продуктов растительного происхождения должен обеспечивать условия, определяемые естественным иммунитетом, при максимальном снижении интенсивности биохимических процессов и подавлении развития микрофлоры. Для обеспечения этих параметров мы исследовали процесс обработки плодов и овощей озоном. Обработка озоном - это сравнительно новый вид обработки плодовоовощной продукция в целях его долгосрочного хранения.

Озон обладает мощным бактерицидным действием, способен эффективно разрушать различные виды плесневых грибов и дрожжей, микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности (токсинов), насекомых-вредителей. При средней концентрации озона 10 мг/м³ и времени озонирования около 4 ч срок хранения овощей увеличивается в 1,5-2 раза. При этом практически полностью сохраняются орга-

нолептические и физико-химические свойства, исключается интоксикация остаточными химическими веществами.

Цель работы: Обработка некоторых видов плодов и овощей озоном в различных концентрациях. Также обработка озонированной водой для сохранения качества мытых овощей (на примере картофеля).

Объектом исследования послужили плоды клубники сортов Азия и Роксана и плоды малины сортов Геракл и Бальзам, возделанных на приусадебных участках и фермерских хозяйствах Ферганского района. Для изучения влияния озонированной воды на качество овощей послужили клубни картофеля сортов Маэстро и Аризона. Плоды малины (лат. *Rubus idaeus*) и клубники (лат. *Fragaria moschata*) известны своими лечебными и профилактическими свойствами, богаты антиоксидантами, минеральными веществами, содержат в своём составе значительное количество различных витаминов. Широко применяются в народной и современной медицине в лечебных и профилактических целях.

Картофель (лат. *Solanum tuberosum*) является важным пищевым продуктом. Содержит в своём составе крахмал, азотистые вещества, сахара, клетчатку, витамины. Клубня картофеля используются в пищевых, кормовых и технических целях, составляет основу рациона человека.

Следовательно, плоды вышеперечисленных растений обладают питательно ценными свойствами,

представляют большой интерес как продукты питания, значит удлинение их сроков хранения и при этом сохранения их качества имеет важное народнохозяйственное значение.

Результаты и обсуждение: Озон предотвращает появление плесневых грибов на стенах хранилища, деревянных ящиках и другом упаковочном материале. Эти плесени даже если и не наносят вреда продукции, все равно придают фруктам неприятный специфический запах.

Значительное внимание при использовании озона должно уделяться характеристикам зараженного места. Учитываются все особенности технологического процесса, которые могут оказать влияние на действие озона, такие как видовой состав микрофлоры, температура, влажность и другие параметры. Эффект биологического воздействия может быть обнаружен только при хранении с концентрацией озона от 3 до 10 ppm (табл. 1). Эксперименты показали, что качество плодов, клубники и малины не ухудшается даже после холодного хранения в течение двух месяцев при озоновой концентрации 3 ppm. При слегка повышенной концентрации ухудшается вкус ягод клубники. Опыты показали, что ягоды не портятся в течение 20-22 дней при хранении в озоновой атмосфере при концентрации озона 3 ppm и температуре 0-1 °C. Уменьшение концентрации не оказывало никакого влияния на норму дыхания фруктов.

Таблица 1.

Действие озона на ягоды малины и клубники

Плодоовощная продукция	Концентрация озона, ppm	Продолжительность хранения, дни	Признаки воздействия
Клубника	2-3	15	Устраняется образование плесени без ущерба для качества и вкуса. Срок хранения увеличивается вдвое
Малина	2-3	19	Устраняется образование плесени без ущерба для качества и вкуса. Срок хранения увеличивается вдвое

Озон влияет на ягоды различных сортов одинаково. Выход стандартной продукции повышается на 5,8 % без ухудшения биохимических и дегустационных показателей.

Также изучен способ озонирования картофеля, который включает в себя активную циклическую вентиляцию теплым воздухом в лечебном периоде, обработку озоном в концентрациях 0,30-0,35 мг/м³ в переходном периоде и постепенное снижение температуры до 2-3°C в основном периоде. Для нейтрализации действия озона применяют циклическое впрыскивание перекиси водорода в воздушный поток вентиляции. Опытные испытания показали значительную эффективность этого метода.

Также проводились исследования по применению озонированной воды для сохранения качества мытых клубней картофеля. Озон относительно легко может включаться в процессы мойки и не образует

вредных остатков, которые требовали бы дорогостоящей обработки и утилизации, но он также является мощным оксидантом, способным влиять на обмен веществ в обрабатываемых продуктах, вызывая их повреждение и снижение качества и стойкости при хранении.

В результате исследований выяснилось, что дозирование озона концентрацией 3,8 ppm в воду для мойки приводит к мгновенному снижению содержания бактерий *Pseudomonas fluorescens*, а повышение концентрации озона в воде для мойки до 4-4,3 ppm приводит к значительному уменьшению содержания бактерий *Candida utilis* и *Bacillus subtilis*. На содержание крахмала, дыхание и поверхностную проводимость клубней картофеля озонированная вода (концентрация до 4 ppm) и обработка в течение 20 с не влияли, т.е. озонированная вода является эффективным и вместе с тем щадящим средством дезинфекции овощей перед хранением (табл. 2).

Таблица 2.

Влияние озона на выживаемость различных видов микроорганизмов

Виды микроорганизмов	Д50, мг·мин/м ³
<i>Alternaria radicina</i>	8000-9000
<i>Penicillium ciclopium</i>	600-1000
<i>Alternaria brassicae</i>	7000-8000
<i>Fusarium oxysporum</i>	600-1000
<i>Monilia fructigena</i>	3000-4000
<i>Fusarium avenacium</i>	600-1000
<i>Botrytis cinerea</i>	3000-4000
<i>Fusarium sambucinum</i>	600-1000
<i>Trichoderma lignorum</i>	1000-1300
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	800-900
<i>Erwinia caratovora</i>	900-1200
<i>Pseudomonas syringer</i>	800-900
<i>Erwinia arceidcae</i>	900-1200
<i>Candida utilis</i>	150-200
<i>Penicillium purpurogenum</i>	600-1000
<i>Bacillus subtilis</i>	100-150

Продолжительность обработки и концентрация озона подбираются индивидуально для определенных видов плодоовощной продукции (табл. 3).

Таблица 3.

Режимы основного периода хранения плодоовощной продукции

Продукт	Концентрация озона, мг/м ³	Число обработок в неделю	Время озонирования в сутки, ч
Картофель	5-15	4	3 дня подряд, один раз в месяц
Клубника	3-8	4	2
Малина	4-9	5	2

Заключение: Применение технологии озонирования позволяет проводить обработку помещений без использования каких-либо расходных материалов, это снижает трудоемкость и повышает экономичность данного метода на 30-50 % по сравнению с традиционными методами.

Четкие положительные результаты обработки озоном получены при хранении картофеля и различных видов ягод (клубника, малина). Озон находит все более широкое применение как средство для сухой

низкотемпературной дезинфекции и стерилизации. Для реализации технологии обработки озоном используются озонаторы ОПВ-100.01 и «Озон-5П», предназначенные для получения озона из атмосферного воздуха, содержащего кислород. Данное оборудование может эффективно применяться при дезодорации и детоксикации воздуха, биологической очистке, санации, помещений, а также для увеличения сроков хранения овощей и фруктов.

Список литературы:

1. Nazirova R. M., Sulaymonov O. N., Usmonov N. B.//Qishloq xo'jalik mahsulotlarini saqlash omborlari va texnologiyalari// O'quv qo'llanma. Premier Publishing s.r.o. Vienna- 2020. 128 bet.
2. Неменушая Л.А.//Современные технологии хранения и переработки плодоовощной продукции”// - Москва, ФГНУ “Росинформагротех”, 2009, 172 с.
3. Черников В. А., Соколов О. А.// Экологически безопасная продукция// — М.: КолосС, 2009. — 438 с.
4. Е.П. Широков, В.И.Полегаев “Хранение и переработка продукции растениеводства с основами стандартизации и сертификации”- Москва “Колос”, 2000 г, 255 с.
5. Назирова Р.М., Усмонов Н.Б., Зокиров А.//“Изучение влияния обработки на сохранность плодоовощного сырья ингибиторами образования этилена”//, научно-теоретический журнал “Вопросы науки и образования” №7 (53), Москва, 2019, стр 13-19.
6. Назирова Р.М., Усмонов Н.Б., Тухташев Ф.Э., Тожиев Б// Значение процесса предварительного охлаждения сырья в повышении сохраняемости плодоовощной продукции// Научно-методический журнал “Вестник науки и образования”. Издательство «Проблемы науки». Москва, №20 (74), часть 1, 2019, с 35-38.
7. Назирова Р.М., Усмонов Н.Б., Тухташев Ф.Э., Сулаймонов Р.И// Влияние температуры хранения на сохранность и химический состав плодоовощного сырья// “Проблемы современной науки и образования” научно-методический журнал. Издательство «Проблемы науки». Москва, 2019. № 11 (144). Часть 2 стр 10-12.

БОТАНИКА

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕННОСТИ АЛЬГОФЛОРЫ РИСОВЫХ ПОЛЕЙ
ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ*Исраилова Гулбарчин Салимовна**канд. биол. наук, ст. преп., Ошский государственный университет,
Кыргызстан, г. Ош**E-mail: imran.bar77@rambler.ru*ON THE QUESTION OF THE STUDY OF THE ALGAL FLORA OF RICE FIELDS
IN CENTRAL ASIA*Gulbarchin Israilova**Candidate of Biological Sciences, Senior Lecturer, Osh State University,
Kyrgyzstan, Osh*

АННОТАЦИЯ

Рисовые поля как искусственные водоемы интересны своим биологическим разнообразием. Изучение микрофлоры и микрофауны рисовых полей доказывает уникальность водоемов в теоретическом и практическом смысле. В материале рассматриваются сведения изученности водоемов рисовых полей республик Центральной Азии. Данный вопрос требует дальнейшего изучения водорослевой флоры для выявления роли в повышении продуктивности водоемов и влияния на урожайность культуры риса.

ABSTRACT

Rice fields as artificial reservoirs are interesting for their biological diversity. The study of the microflora and microfauna of rice fields proves the uniqueness of reservoirs in the theoretical and practical sense. The article deals with research data of reservoirs of rice fields in the republics of Central Asia. This question requires further study of the algal flora to identify the role in increasing the reservoir productivity and the impact on the yield of rice crops.

Ключевые слова: водоросли, рисовые поля, рисоводство, водоемы, альгофлора, флористический состав.

Keywords: algae; rice fields; rice production; reservoirs; algal flora; floristic composition.

Рис является важным продуктом питания для населения Центральной Азии. Центральные азиатские государства имеют крупнейшие ирригационные системы для орошаемого сельского хозяйства и рисоводство является приоритетным направлением, приносящим доход населению. Возделываемая культура играет значительную роль для стран Центральной Азии, как для местного потребления, так и для торговли, доказывая важность рисоводства в экономике.

Для развития большинства сортов риса, культивируемых в Центральной Азии, требуется затопление рисовых полей, состоящих из отдельных ограниченных чеков. Рисовые чеки представляют собой своеобразные водоемы, с регулируемым водостоком. Они мелководны, поэтому при резких колебаниях температуры воздуха в течение суток, особенно в районах с континентальным климатом, вода на рисовых полях может сильно прогреваться днем и охлаждаться ночью, т. е. размах колебания температуры воды за короткий промежуток времени может быть значительным.

Установление Советской власти в регионе Центральной Азии привело к значительным изменениям

в сельском хозяйстве, расширяя площади для возделывания риса. Рисовые поля привлекли внимание многих ученых-гидробиологов, проводящих исследования по борьбе с разносчиками малярии; изучение водоемов для создания прудового рыбоводства; анализ флоры и фауны рисовых полей [25].

Значительная часть научных трудов посвящена изучению рисовых полей Узбекистана [8, 9, 10, 11, 17, 18, 23, 24, 26, 27].

В 1929 – году З.А. Пажитновой ведутся исследования микрофауны рисовых полей в окрестностях Ташкента [26], проводятся обследования микро- и макрофауны рисового района под Самаркандом [27].

И.А. Киселевым был проведен анализ альгофлоры искусственных водоемов старой Бухары [8], в результатах исследований приводятся 167 видов водорослей: *Flagellata* -25, *Peridineae* -2, *Conjugatae* -68, *Chlorophyceae* – 32, *Сyanophyceae*- 40 видов.

Новым видом синезеленой водоросли - *Scytonematopsis Woronichinii* пополнены результаты изучения микрофлоры рисовых полей окрестностей г.Самарканда, проводимые Е.И.Киселевой в 1928-1931 гг. В своих трудах автор приводит 390 ви-

дов и форм водорослей, из них жгутиковых-25, перидиней-2, зеленых-100, синезеленых-40, диатомовых-223 и характеризует доминирующие особенности синезеленых и конъюгатных водорослей. Позже Е.И.Киселевой публикуется научный труд как продолжение исследований альгофлоры рисовых полей г. Самарканда, посвященные диатомовым водорослям. В статье отмечается богатое видовое разнообразие диатомовых бентосных форм [9,10,11].

Большой вклад в исследование альгофлоры рисовых полей Узбекистана внес академик А.М. Музафаров в 1955- 1958 гг., изучая водоемы бассейна р. Сыр-Дарьи. Им были обнаружены более 30 видов десмидиевых водорослей, выявленных в пробах с рисовых плантаций. Автор приводит 225 видов и форм водорослей для вышеуказанных водоемов, из которых золотистых -2, эвгленовых -6, зеленых -69, синезеленых -23, диатомовых -125. Было выяснено, что в начале лета альгофлора рисовых полей, питающихся за счет воды горных рек, богата нитчатками, а водоемы с грунтовым питанием содержат в большом количестве разнообразные виды и формы синезеленых и диатомовых водорослей, характерные для стоячих водоемов [17, 18, 19].

Водоемы Ферганской долины были изучены А.М. Мухамедиевым с 1949 по 1956 гг. [23, 24], кропотливый анализ многолетних данных о биологической продуктивности рисовых полей Узбекистана, опыте выращивания рыбы на рисовых полях Ферганской долины пополнил ценной информацией имеющиеся данные об альгофлоре рисовых полей. Автором указывается 169 видов, из них диатомовые -65, эвгленовые -11, зеленые - 61, синезеленые -31, харовые -1. Кроме этого, исследователем было выяснена зависимость качественного и количественного состава водорослей от характера и типологии рисовых чеков, характера питания и внесения удобрений.

Флору водорослей рисовых полей и связанных с ними оросительных и осушительных каналов долины р. Чирчик изучала М.А.Кучкарова (1961-1974 гг). Автором были исследованы видовой состав водорослей рисовых полей Ташкентской области, в частности Бостандыкский, Среднечирчикский и Чиназский районы, изучена сезонная динамика развития водорослей и выявлены основные засорители на рисовых полях. Автор приводит в своих исследованиях 662 таксона водорослей [15].

В последующие годы проводились исследования альгофлоры различных искусственных водоемов низовья р. Амударья - рисовых полей, оросительных систем, сбросных каналов, скважин (Рсымбетов, Эргашев, 1970, 1971; Рсымбетов, 1972), где были обнаружены 590 таксонов [33,34].

Е. Рсымбетовым были изучены сбросные каналы рисовых полей в низовьях р. Амударья, характеризующиеся обильной альгофлорой, представленной видами родов *Oscillatoria*, *Spirulina*, *Anabaena* и *Oedogonium* [28].

Микробиологические процессы круговорота азота в такыровидных почвах рисовых полей северной зоны Каракалпакской АССР были изучены исследователем Бабахановым Т.Р. в 80-годах прошлого

столетия. В своей работе автор указал на азотфиксирующую роль *Anabaena oscillatorioides*, *A. flos-aquae*, *A.circinalis*, *Cylindrospermum licheniforme*, *Calotk-rix epiphytica*, *Nostoc punctiforme* и др. [3].

Флористическая изученность рисовых полей отдельных регионов Казахстана проводилась в период 1950-52 годов во время ихтиолого-гидробиологических экспедиций Института зоологии АН Казахской ССР.

Обуховой В.М. исследованы рисовые поля Каратальского района Алматинской области и Чиилийском Кзыл-Ординской области. Автором определены 396 видов водорослей- *Bacillariophyta*- 94, *Cyanophyta* – 65, *Chlorophyta* – 94, *Euglenophyta* -9, *Pyrrophyta*-1, *Charophyta*- 6 видов. Для вышеотмеченных районов характерно доминирование диатомовых и приводятся интересные, редкие, ранее не присущие флоре СССР виды зеленых водорослей [25].

Ряд исследователей под руководством профессора Б.К. Заядан провели исследования по изучению альгофлоры рисовников Шиелійского района Кызылординской области Казахстана. Авторами были поставлены задачи исследования видового состава микроводорослей региона и выделения синезеленых азотфиксаторов. Ими были обнаружены 47 видов и разновидностей водорослей, из них: эвгленовые – 1, зеленые- 10, синезеленые -15, диатомовые- 21. Также были выделены 5 бактериологически чистых культур микроводорослей из отдела зеленых и синезеленых: *Chlorella vulgaris* R-1, *Euglena viridis* R-1, *Anabaena* sp. R-1, *Spirulina* R-1, *Oscillatoria major* R-1, *Oscillatoria tenuis* R-1 [4].

Исследование водорослей водоемов Таджикистана было начато в 40 годах XX-века изучением Южно-Таджикской депрессии, Л.В.Арнольди были изучены пойменные водоемы р.Вахш [2].

Флора водорослей рисовых полей отдельных районов Таджикистана (совхозы Курган-Тюбинского района, расположенные на левом берегу р.Вахш) была отражена в работах академика А.М.Музафарова (1958, 1965). В своих исследованиях автор отмечает 37 видов, разновидностей и форм, из них *Chrysophyta* -1, *Chlorophyta* -5, *Euglenophyta* – 1, *Cyanoprokaryota* -18, *Bacillariophyta* -12 видов и разновидностей [19, 21].

Позже, в 70-х годах, появляется много работ, посвященных водорослям различных искусственных водоемов, в том числе и рисовых полей Южного Таджикистана. Сведения о планктоне рисовых полей Южного Таджикистана отражаются в работе С.А.Андриевской и А.Хаитова, где приведены сведения о видовом составе и динамике численности, биомассы фитопланктона и его роли в питании низших ракообразных и молоди рыб. Авторами выявлено 138 таксонов водорослей (зеленые -57, диатомовые -80, синезеленые -18, эвгленовые -7, пиррофитовые-3 и золотистые-3 вида) [1].

Гидробиологические исследования рисовых полей Северного Таджикистана (высокогорные районы Чоркух, Ворух, окрестности и равнинные части Пенджикента, окрестности городов Канибадам, Исфара и Ленинабад) проведены Мухамедиевым А.М [24] и

Мирзаалиевым Д.И. в 1961-64 годах [16]. Ими установлено, что фауна этих водоемов значительно отличается от фауны озер и водохранилищ и могут быть использованы в полном объеме для выращивания рыб.

Академиком АН Республики Таджикистан Х. Хисориевым изучены эвгленовые водоросли рисовых полей окрестностей г. Худжанда, отмечены новые, ранее не встречаемые виды эвгленовых (*Phacus splendens* Pochm., *Phacus mirabilis* Pochm.) [29].

В своих исследованиях автор указывает, что в ряде монографических работ (Музафаров, 1958, 1960, 1965, 1981; Коган, 1972, 1973; Кучкарова, 1974; Эргашев, 1974, 1976), посвященных изучению водорослей водоемов Центральной Азии, указывается лишь о 21 виде рода *Phacus*, обнаруженных ими в различных искусственных и естественных водоемах Узбекистана и Туркменистана. О видовом составе данного рода на территории Кыргызстана и Казахстана данных нет. Согласно последним данным Х. Хисориева [30,31,32], из рода *Phacus* в водоемах Центральной Азии обнаружено 35 видов, представленных 62 видовыми и внутривидовыми таксонами.

Подробные исследования флоры и фауны водоемов Туркменистана отражены в работах Ш.И. Когана и В.А. Кошкалды в 70-годах XX-века [12, 13, 14]. Некоторые сведения по гидрохимии и гидробиологии каналов Средней Азии приведены в статье Ш.И. Когана и В.А. Кошкалды [12, 13, 14].

Альгологические исследования водоемов Кыргызстана, как и по всей Центральной Азии, начались во второй половине XIX-века. Сведения того времени по отдельным регионам нашей республики были отрывочны, более детальное изучение флоры водоемов было проведено после Великой Октябрьской революции [5]. Рядом ученых были исследованы реки Нарын, Алмаатинка, водоемы бассейнов озера Иссык-Куль (К.Е.Нirn, 1900; В.Пetersen, 1930). Академиком А.М. Музафаровым были исследованы водоросли водоемов Чаткальского и Таласского хребтов и высокогорные водоемы бассейна Карадарьи вместе с ее притоками. В своих трудах А.М. Музафаров охарактеризовал типы водоемов Средней Азии, указал распределение и значение водорослей в жизни водоемов [21, 22].

Исследование водорослевой флоры водоемов юга Кыргызстана были начаты в 70-годах прошлого столетия доктором биологических наук, профессором Бурул Каримовой. Маршрут исследований охватил естественные и искусственные водоемы бассейнов рек Кызылсуу, Куршаб, Ак-Буура, Кыргыз-Ата, Абширсай, Кара-Дарья, Кукарт, Кара-Ункур, Кара-Суу, Касансай, Кулун.

Профессором Б.Каримовой были обследованы водоемы бассейнов рек Кара-Дарья, Кукарт и Куршаб, для рисовых полей определены всего 120 видов и разновидностей водорослей. Виды водорослей, обычные для сазовых водоемов и прудов – *Pediastrum boryanum*, *Scenedesmus bijugatus*, *Cosmarium meneghinii*, *Fragilaria capucina* и др. [6].

Имеются сведения о водорослевой флоре рисовых полей, расположенные по обоим берегам р. Кара-Дарья, сёла Чимбай и Шерали Узгенского района Ошской области. Для них приводятся 217 видов и разновидностей водорослей: синезеленых -57, зеленых 66, эвгленовых – 4, диатомовых -87, харовых -3. Отмечается, что состав водорослей на рисовых полях с. Чимбай более богат, чем в Шералинских рисовых полях [7].

В своих трудах профессор Б.Каримова не раз отмечала о необходимости изучения альгофлоры рисовых полей, рыбоводных прудов и водохранилищ для выяснения роли водорослевой флоры в природе, в решении важных народно-хозяйственных задач и в составлении мониторинга экосистем южного региона Кыргызстана [5].

Рисовые поля, как объект биологических исследований, привлекают внимание гидробиологов, микробиологов, альгологов в изучении повышения продуктивности водоемов, накоплении органического вещества и фиксации атмосферного азота.

Водорослевая флора рисовых полей различных географических районов имеет схожий характер, объясняемый общими особенностями рисовых полей как водоемов. Тщательное всестороннее изучение альгофлоры рисовых полей с учетом гидрологического режима, специфики почвы и применения агротехнических приемов культивации риса поможет решить многие теоретические и практические вопросы в сельском хозяйстве и рациональном природопользовании.

Список литературы:

1. Андриевская, С.А. К изучению планктона рисовых полей Южного Таджикистана /С.А.Андриевская, А.Хаитов // Изв.АН ТаджССР. Отделение биологических наук. -1977.-№2(67).-С.44-51.
2. Арнольди Л.В. К изучению пойменных водоемов р.Вахш / Л.В.Арнольди // Труды ЗИН АН СССР, Том IX, выпуск 1. – Сталинабад, 1950. – С.-11-57.
3. Бабаназаров Т.Р. Микробиологические процессы круговорота азота в такыровидных почвах рисовых полей Каракалпакской АССР: автореферат дис. ... доктора биологических наук /Т.Р.Бабаназаров. –Нукус, 1983.-135с.
4. Изучение альгофлоры рисовых полей Шиелийского района Кызылординской области и выделение бактериологически чистых культур микроводорослей и цианобактерий / Б.К.Заядан [и др.] // Вестник КазНУ. Серия биологическая. Биотехнология. том 56 №4 -2012. стр.190-194.
5. Каримова Б.К., Боронбаева А. Эколого-флористическое состояние и перспективы изучения водоемов Кыргызстана / Б.К.Каримова, А.Боронбаева // Вестн. Кырг. Нац. ун-та. Естеств.-тех.науки. - 2005. – С.100-104.
6. Каримова Б.К. Альгофлора водоемов Юга Кыргызстана/ Б.К.Каримова – Бишкек: 2002. -214 с.

7. Каримова Б.К., Раимкулова Н. Флора водорослей рисовых полей Узгенского района Кыргызстана / Б.К.Каримова, Н.Раимкулова // Вестник ИГУ. №26 (1). 2010. –С. 220-222.
8. Киселев И.А. Материалы к изучению флоры водорослей водоемов бассейна р. Амударья [Текст] / И.А.Киселев, Возженникова Т.Ф. // Труды Зоол. Ин-та АН СССР, 1950. -Т.9, № 1, с. 281-343.
9. Киселева Е.И. О новой синезеленой водоросли *Scytonematopsis Woronichinii*/ Е.И.Киселева // Журнал Русского ботанич. об-ва. – 1930. –т. 15, №1-2.
10. Киселева Е.И. Материалы к изучению микрофлоры рисовых полей окрестностей г.Самарканда / Е.И.Киселева // Журнал Русского ботанич. об-ва. – 1931.- т.16, №4.
11. Киселева Е.И. Диатомовые водоросли рисовых полей окрестностей г. Самарканда /Е.И.Киселева // Ботанич. журнал АН СССР. – 1939. -т.24.- вып. 2.
12. Коган Ш.И. Водоросли водоемов Туркменской ССР. Кн. 1. – Ашхабад: Ылым, 1972, 250 с.
13. Коган Ш.И. Водоросли водоемов Туркменской ССР. Кн. 2. – Ашхабад: Ылым, 1973, 211 с.
14. Коган Ш.И., Кошкарда В.А. К гидрохимии и гидробиологии каналов Средней Азии. В книге: Каналы СССР, Киев, 1968, с.246-262.
15. Кучкарова М. Флора рисовых полей долины р.Чирчик и ее значение: автореферат дис. ...кандидата биологических наук / М.Кучкарова. – Ташкент: АН УзССР, 1963.- 25с.
16. Мирзаалиев Д.И. Материалы к изучению гидробиологии рисовых полей Северного Таджикистана / Д.И.Мирзаалиев // Известия Академии наук Таджикской ССР /Отдел биологических наук. 1967.-2(27)-С.58-63.
17. Музафаров А.М. К флоре десмидиевых водорослей стоков р.Сыр-Дарья / А.М.Музафаров // Тр. Ин-та ботаники АН УзССР.- 1955. –вып. 3.
18. Музафаров А.М. Значение синезеленых водорослей в фиксации азота воздуха / А.М.Музафаров // Тр. Ин-та ботаники АН УзССР.- 1955. –вып. 2.
19. Музафаров А.М. Флора водорослей горных водоемов Средней Азии / А.М.Музафаров. - Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1958.- 380 с.
20. Музафаров А.М. Флора водорослей стока Аму-Дарья. – Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1960, 201 с.
21. Музафаров А.М. Флора водорослей водоемов Средней Азии. – Ташкент: Фан, 1965, 570 с.
22. Музафаров А.М. О географическом распределении водорослей. – Ташкент: Фан, 1981, 240 с.
23. Мухамедиев А.М. Материалы к гидробиологии рисовых полей Ферганской долины / А.М.Мухамедиев // Учен. зап. Ферган.пед.ин-та. Сер. биол.- 1960.-Вып.6.- С.3-75.
24. Мухамедиев А.М. Тропические и субтропические виды ветвистоусых рачков Entomostraca, Cladocera с рисовых полей Северного Таджикистана/ А.М.Мухамедиев //Доклады Академии наук Таджикской ССР. 1956.- 17.-С.25-29.
25. Обухова В.М. Альгофлора рисовых полей некоторых районов Казахстана / В.М.Обухова // Тр. Ин-та ботаники и АН Каз.ССР. – 1961. –т.10.- С.85-187.
26. Пажитнова З.А. Материалы к изучению микрофауны рисовых полей и биологии личинки *Anopheles* на рисовых полях / З.А.Пажитнова //Тр. Ср.-Аз.гос.ун-та. – 1929. –сер.ХІІІ-а, зоология, вып. 10.
27. Пажитнова З.А. Материалы к изучению микрофауны рисовых полей и биологии личинки *Anopheles* на рисовых полях /З.А.Пажитнова // ІІ. Микрофауна типового рисового поля Самаркандского оазиса. Труды САГУ. 1935.- сер. VІІІ-а, вып.18.
28. Рсымбетов Е. Флора водорослей сбросных каналов рисовых полей низовьев р. Амударья / Е.Рсымбетов // Биол., экол., геор.спр.раст.Ср. Азии. «Фан», Ташкент, 1971.
29. Хисориев Х. Новые для Центральной Азии флористические находки из рода *Phacus* Duj. (Euglenophyta) / Х.Хисориев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2009, том 52, №10 ботаника.- С.797-799.
30. Хисориев Х. Систематический список водорослей, обнаруженных в водоемах и почвах Памира. - Киев, 1995. 70 с.
31. Хисориев Х.Х. Эвгленофитовые водоросли (Euglenophyta) Центральной Азии. Том ІІ. Конспект флоры. Деп. в НПИЦентре. – Душанбе, 1999. №55 (1297), 97 с.
32. Хисориев Х. – Изв. АН ТаджССР. Отд. биол. н., 2006, № 2 (155), с. 37-46.
33. Эргашев А.Э. Альгофлора искусственных водоемов Средней Азии / А.Э.Эргашев. - Ташкент : Фан, 1974.- 252 с.
34. Эргашев А.Э. Закономерности развития и распределения альгофлоры в искусственных водоемах Средней Азии/ А.Э.Эргашев. – Ташкент: Фан, 1976, 360 с.

ГЕНЕТИКА

**КАРИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЕЛИ ТЯН-ШАНЬСКОЙ
(PICEA SCHRENKIANA SUBSP. TIANSHANICA) В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО
ЗАГРЯЗНЕНИЯ Г. БИШКЕК.**

Качыбекова Айсулуу Качыбековна

*магистрант, Кыргызско-Турецкий университет Манас,
Республика Кыргызстан, г. Бишкек.*

E-mail: 1751Y06010@manas.edu.kg

Чекиров Кадырбай Бекбалаевич

*канд. биол. наук, доцент, Кыргызско-Турецкий университет Манас,
Республика Кыргызстан, г. Бишкек*

E-mail: kadyr.chekirov@manas.edu.kg

**KARYOLOGICAL FEATURES OF THE TIEN SHAN SPRUCE
(PICEA SCHRENKIANA SUBSP. TIANSHANICA) IN THE CONDITIONS
OF ANTHROPOGENIC POLLUTION IN BISHKEK.**

Aysuluu Kachybekova

*master student, Kyrgyz-Turkish Manas University
Kyrgyz Republic, Bishkek*

Kadyrbai Chekirov

*candidate of Biological sciences, docent, Kyrgyz-Turkish Manas University
Kyrgyz Republic, Bishkek*

АННОТАЦИЯ

Проведен кариологический анализ клеток меристемы корешков семенного материала ели Тянь-Шаньской (*Picea schrenkiana subsp. Tianschanica*) г. Бишкек и природной популяции Кегетинского ущелья. Установлена более высокая частота встречаемости патологий митотического деления и хромосомных аномалий у хвойных, произрастающих в г. Бишкек по сравнению с контрольной природной популяцией.

ABSTRACT

A karyological analysis of the rootlet meristem cells of the Tien Shan spruce seed material (*Picea schrenkiana subsp. Tianschanica*) in Bishkek and the natural population of Kegeti Gorge was conducted. A higher incidence of mitotic division pathologies and chromosomal abnormalities was found in conifers growing in Bishkek compared to the control natural population.

Ключевые слова: Ель Тянь-Шаньский, цитогенетические показатели, патологии митоза, хромосомные нарушения.

Keywords: spruce of the Tien Shan, cytogenetic indicators, pathologies of mitosis, chromosomal abnormalities.

Введение

Проблема загрязнения атмосферного воздуха крупных городов является одной из актуальных проблем современного мира. В атмосферный воздух городов поступает большое количество таких вредных веществ, как пыль, диоксид серы, оксид и диоксид азота, оксид углерода, формальдегид, тяжелые металлы и другие загрязняющие вещества. Высокий уровень загрязнения атмосферы г. Бишкек обусловлен за счет следующих загрязняющих источников, таких как: выхлопные газы автомобильного транспорта, загрязнения в результате сжигания для обогрева, загрязнения пылью и другими твердыми частицами.

По данным **Национального доклада о состоянии окружающей среды** Государственного агентства охраны окружающей среды и лесного хозяйства при Правительстве Кыргызской Республики (ГАООСЛХ), В 2014 году в городе Бишкек выбросы в атмосферный воздух составили 26,4 тыс. тонн загрязняющих веществ или 43,6 % общих выбросов по республике, что в 1,5 раза больше предыдущего года. В 2014 году на одного жителя Кыргызской Республики приходилось 11 кг загрязняющих веществ, что выше аналогичного показателя в 2011, 2012 и 2013 годах. Наибольшие объемы выбросов основных загрязняющих веществ характерны для города Бишкек, где в расчете на одного жителя в 2014 году приходилось 27,8 кг [16].

Загрязнение атмосферного воздуха как экологический стрессовый фактор оказывает негативное влияние на состояние живых организмов. Для мониторинга и оценки влияний негативных факторов окружающей среды на живые организмы в настоящее время все чаще используются растительные организмы. При этом многие исследователи используют цитогенетических методы в мониторинговых наблюдениях как одним из самых чувствительных способов эффективной и адекватной оценки влияния неблагоприятных экологических факторов на окружающую среду [3, 15].

Это обусловлено тем, что, техногенные загрязнения окружающей среды могут вызывать цитотоксический эффект в клетках растений, нарушая нормальное течение митотического цикла. В последние годы в условиях техногенного загрязнения из зеленых насаждений, хвойные виды древесных растений успешно используются в качестве тест-объект в цитогенетическом мониторинге [1-5, 8, 9, 12, 13].

В настоящей работе представлены результаты кариологических исследований ели Тянь-Шаньской (*Picea schrenkiana* subsp. *Tianschanica*) произрастающей в г. Бишкек и ущелье Кегети Чуйской области.

Материал и методы исследований

В качестве материала для исследований служили семена ели Тянь-шаньской (*Picea schrenkiana* subsp. *Tianschanica*) произрастающая в условиях г. Бишкек. В качестве контроля служили семена из естественной популяции Кегетинского лесного хозяйства Чуйской области. Сбор семенных материалов проводились в период с сентября по октябрь 2019 г.

Кариологический анализ проводили на временных препаратах из меристематических тканей корешков семян по общепринятой методике Л.Ф Правдина с некоторыми модификациями [9].

Семена предварительно замачивали в дистиллированной воде в течение 18 часов. Затем проращивали в чашках Петри на влажной фильтровальной бумаге при

комнатной температуре 24°-26° до появления проростков длиной 5-10 мм. Кончики корешков прорастающих семян подвергались предфиксационной обработке 1% р-ром колхицина в течение 4-6 часов. Фиксация корешков производилась спиртово-уксусном растворе из расчета 3 части этилового спирта и 1 часть «ледяной» уксусной кислоты (3:1). Фиксированные корешки окрашивали 1% раствором ацетогематоксилина. Подготовленные временные микропрепараты просматривали под микроскопом «Воеко» жана Nikon ECLIPSE 50i при увеличениях 40×10, 100×10. Микрофотографии клеток разных стадий митоза получены с помощью видеокамер Nikon Digital Sight DS-Fi1.

Подсчет числа хромосом производился в метафазных клетках, учитывались общее количество делящихся клеток и клетки в стадиях анафазы и телофазы, проведен ана-телофазный анализ хромосомных aberrаций. Всего проанализировано 1087 клеток.

Результаты исследований и их обсуждение

Как известно, к числу наиболее часто встречающихся цитогенетических нарушений в соматических клетках хвойных на стадиях анафазы и телофазы митоза относятся хромосомные мосты, фрагменты хромосом, отстающие и забегающие хромосомы, кольцевые хромосомы, В-хромосомы и т.п [5-8].

В результате цитогенетических исследований препаратов хромосом приготовленных из корешков семян *Picea schrenkiana* subsp. *Tianschanica* произрастающих г. Бишкек были обнаружены различные мутации хромосом и аномалии митотического цикла: фрагменты хромосом, кольцевые хромосомы, В-хромосомы, забегающие и отстающие хромосомы, многополюсные митозы и хромосомные мосты.

Весь спектр обнаруженных аномалий хромосом и митотического цикла у исследуемых образцов популяций представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Хромосомные нарушения в популяциях ели Тянь-Шаньской г. Бишкек и ущелье Кегети Чуйской области

Цитогенетические показатели		Место произрастания	
		г. Бишкек (Парк им.Панфилова, сквер Победы)	Ущелье Кегети, Чуйская область
Число изученных корневых меристем, шт.		60	54
Число изученных клеток, шт.		1087	943
Число клеток с нарушениями, шт/%		43/3.95%	5/0,53%
Типы ана-телофазных нарушений, шт/%	Фрагменты	5/0,45%	3/0.31%
	Одиночные мосты	5/0,45%	-
	Парные разорванные мосты	1/0.09%	-
	Множественные мосты	4/0.36%	-
	Разорванные мосты	2/0.18%	-
	Забегающие хромосомы	6/0.55%	-
	Отстающие хромосомы	5/0.45%	1/0.10%
	Выбросы за пределы пластинки	7/0.64%	2/0.21%
	Многополюсные митозы	5/0.45%	-
	Кольцевые хромосомы	1/0.09%	-
	В-хромосомы	2/0.18%	-

Как видно из данных таблицы на стадии ана-телофазы в клетках корешков проростков выявлено четыре типа мостов: одинарные (а), парные разорванные (б), множественные (в) и разорванные (г) (рисунок 1). Суммарная доля хромосомных мостов в общем спектре составляла 1.08%. У семенного потомства ели Тянь-Шаньской среди из этих патологий

наиболее часто встречаются одиночные и множественные мосты. Образование их может быть связано с наличием в кариотипе дицентрической хромосомы или со слипанием теломерных участков хромосом, однако точно установить причину аномалии не всегда представляется возможным [10].

Рисунок 1. Патологии митоза в делящихся клетках корешков семян *Picea schrenkiana* subsp. *Tianschanica*, произрастающих в условиях антропогенного загрязнения г.Бишкек: а-одинарные, б-парные разорванные, в-множественные, г-разорванные мосты

В некоторых клетках наряду с мостами наблюдались хромосомные фрагменты (0.45%). Фрагментация хромосом является признаком разрушения их структуры, связанного с лизированием ферментами молекул ДНК и служит показателем нестабильности генома [11].

Неправильное расхождение всех хромосом в анафазе может происходить в результате нарушения функции сократительных белков. Неравномерное и многополюсное расхождение хромосом могут привести к неправильному распределению генетического материала между дочерними ядрами, в результате которого образуются анеуплоидные (гипо- и гиперплоидные) клетки [12].

Всего из изученных клетках дополнительные В-хромосомы ($2n=24+1B$), найдены в популяциях, про-

израстающих в г. Бишкек (0.18%), а в образцах контрольной популяции Кегетинского ущелья не обнаружены. Как полагают большинство исследователей, В-хромосомы каким-то образом связаны с повышенной адаптивностью растений к стрессовым городским условиям и могут считаться одним из критериев для цитогенетического мониторинга [13-15].

Также часто отмечались аномалии, связанные с расхождением одиночных хромосом - отставания, забегания и выбросы (рисунок 2). По мнению О.В. Горячкина такие аномалии обусловлены повреждением центромерного участка хромосомы. Отстающие и забегавшие хромосомы, как правило, включаются в формирующиеся дочерние ядра на стадии телофазы, однако в некоторых случаях происходит их обособление в микроядра [10].

Рисунок 2. Цитогенетические аномалии в клетках меристемы ели Тянь-Шаньской: а-хромосомный фрагмент б-забегающие хромосомы γ-многополюсный митоз д-выбросы за пределы пластинки е-кольцевая хромосома и В-хромосома

Заключение

Проведенные исследования показали, что у семенного потомства ели Тянь-Шаньской (*Picea schrenkiana* subsp. *Tianschanica*) произрастающей в г. Бишкек (3.95%) по сравнению с контрольной популяцией (0.53%) наблюдается высокая частота встречаемости нарушений митоза. Наблюдаемая высокая хромосомная изменчивость у ели Тянь-шанской г.

Бишкек, видимо, обусловлена генетической адаптацией и ответной реакцией растений к условиям антропогенного и техногенного загрязнения городской среды. Такая кариологическая изменчивость семенного потомства хвойных является показателем цитотоксичности и может быть использована при мониторинге генотоксических эффектов воздушной среды города.

Список литературы:

1. Буторина А.К., Калаев В.Н., Карпова С.С. Особенности протекания митоза и ядрышковые характеристики семенного потомства березы повислой в условиях антропогенного загрязнения. // Цитология. — 2002. — Т. 44, № 4. — С. 392–399.
2. Коршиков И.И. Сравнительный анализ цитогенетических нарушений у семенного потомства двух видов хвойных в условиях загрязненной среды // Досягнення і проблеми генетики, селекції та біотехнології: зб. наук. пр. IX з'їзду УГТіС.— Київ.— 2012.— Т. 4.— С. 242–246.
3. Liu Z-L., Cheng Ch., Li J. High genetic differentiation in natural populations of *Pinus henryi* and *Pinus tabulaeformis* as revealed by nuclear microsatellites // Biochem. Syst. Ecol. 2012. V. 42. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.bse.2011.07.005
4. Муратова Е.Н. В-хромосомы голосеменных // Успехи соврем. биол. 2000. Т. 120. № 5. С. 452–465.
5. Калашник Н. А. Хромосомные нарушения как индикатор оценки степени техногенного воздействия на хвойные насаждения / Калашник Н. А. // Экология.— 2008.— № 4.— С. 276–286.
6. Егоркина Г.И. Цитогенетические параметры сосны обыкновенной в Алтайском крае / Егоркина Г. И. // Лесоведение.— 2010.— № 6.— С. 39–45.
7. Седельникова, Т.С. Дифференциация болотных и сухо-дольных популяций видов семейства Pinaceae Lindl. (репродуктивные и кариотипические особенности). Автореф. дис. ... докт. биол. наук : 03.00.05 / Т.С. Седельникова – Красноярск, 2008. – 34 с.
8. Муратова, Е.Н. Цитологическое изучение лиственницы сибирской в антропогенно нарушенных районах г. Красноярска и его окрестностей / Е.Н. Муратова, Т.В. Карпюк, О.С. Владимирова, О.А. Сизых, О.В. Квитко // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. Тюмень: Изд-во Института проблем освоения Севера СО РАН. – 2008. – №9. – С. 99-108.
9. Правдин Л.Ф., Бударрагин В.А., Круклис М.В., Шершукова О.П. Методика кариологического изучения хвойных пород // Лесоведение. — 1972. — № 2. — С. 67–75.

10. Горячкина, О. В., & Сизых, О. А. (2012). Цитогенетические реакции хвойных растений в антропогенно нарушенных районах г. Красноярск и его окрестностей. Хвойные бореальной зоны, 29(1-2).
11. Stevens, J.B. Mitotic cell death by chromosome fragmentation / J.B. Stevens, G. Liu, S.W. Bremer, K.J. Ye, W. Xu, J. Xu, Y. Sun, G.S. Wu, S. Savasan, S.A. Krawetz, C.J. Ye, H.H.Q. Heng // Cancer Research. – 2007. – V. 67. – P. 7686-7694.
12. Алов, И.А. Цитофизиология и патология И.А. Алов. – М.: Медицина, 1972. – 264 с.
13. Владимирова, О. С., & Муратова, Е. Н. (2006). Оценка встречаемости В-хромосом ели сибирской в условиях антропогенного стресса. Хвойные бореальной зоны, 23(3).
14. Квитко, О. В., Муратова, Е. Н., Сизых, О. А., & Владимирова, О. С. (2009). Числа хромосом некоторых видов хвойных. Ботанический журнал, 94(2), 305-307.
15. Муратова, Е. Н., Седельникова, Т. С., Пименов, А. В., & Горячкина, О. В. (2019). Кариологические и цитогенетические исследования хвойных бореальной зоны классическими и новыми методами. Фактори експериментальної еволюції організмів, 25, 74-79.
16. Государственное агентство охраны окружающей среды и лесного хозяйства при Правительстве Кыргызской Республики /[Электронный ресурс] режим доступа – <http://www.ecology.gov.kg/news/view/id/177>

ЭКОЛОГИЯ (ПО ОТРАСЛЯМ)**ГЕРБИЦИДНАЯ, РОСТСТИМУЛИРУЮЩАЯ И ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТИ
НЕКОТОРЫХ ЦИАНОЭТИЛЬНЫХ И АМИДОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
БЕНЗИМИДАЗОЛОВ, БЕНЗОТИАЗОЛОВ И БЕНЗОПИРИМИДИНА****Олимова Манзура Илхомовна**

мл. науч. сотр. отдела органического синтеза и защиты растений,
Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: manzura_o@mail.ru

Закирова Рано Пулатовна

канд. биол. наук, ст. науч. сотр. отдела органического синтеза и защиты растений,
Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ranozakirova@mail.ru

Элмуродов Бурхан Жураевич

д-р хим. наук, заведующий отделом органического синтеза и защиты растений,
Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: b_elmuradov@mail.ru

**HERBICIDAL, GROWTH-PROMOTING AND FUNGICIDAL ACTIVITIES
OF SOME CYANOETHYL AND AMIDOMETHYL BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES,
BENZOTHAIAZOLE AND BENZOPYRIMIDINE****Manzura Olimova**

Junior researcher of the Organic Synthesis Department,
Institute of Chemistry of Plant Substances named after Academician S.Yu. Yunusov Academy of Sciences of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Rano Zakirova

Senior Researcher of the Organic Synthesis Department,
Institute of Chemistry of Plant Substances named after Academician S.Yu. Yunusov Academy of Sciences of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Burkhon Elmuradov

Head of the Organic Synthesis Department,
Institute of Chemistry of Plant Substances named after Academician S.Yu. Yunusov Academy of Sciences of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В результате проведенных работ нами было выявлено, что среди амидометильных производных бензимидазолов (**2,3**) введение метильной группы в положении 2 имидазольного кольца (соединение **3**) приводит к уменьшению фунгицидной и ростстимулирующей активности. Также обнаружено, что среди цианоэтильных производных (**1,4**) замена тиазольного кольца пиримидиновым (соединение **4**) привела к уменьшению ростстимулирующей и к отсутствию фунгицидной активности.

ABSTRACT

As a result of our work, it was revealed that among the amidomethyl derivatives of benzimidazoles (**2,3**), the introduction of a methyl group in position 2 of the imidazole ring (compound **3**) leads to a decrease in fungicidal and growth-promoting activity. It was also found that among the cyanoethyl derivatives (**1,4**), the replacement of the thiazole ring with the pyrimidine ring (compound **4**) led to a decrease in growth-promoting and the absence of fungicidal activity.

Ключевые слова: бензимидазолы, бензотиазолы, рострегулирующая, гербицидная активность, фунгицидная активность.

Keywords: benzimidazoles, benzothiazoles, growth-regulating, herbicidal, fungicidal activity.

Введение

Важным компонентом современных технологий производства продукции растениеводства являются регуляторы роста и гербициды. Поиск новых активных веществ в качестве химических средств защиты растений и изучение зависимости химической структуры соединений и биологической активности гетероциклических соединений является важной и актуальной задачей [6; 5].

Производные бензимидазола обладают широким спектром биологического действия, среди которых найдены вещества с фармакологическими и пестицидными свойствами [8; 9; 7; 1; 2].

Целью работы было изучение гербицидной и ростстимулирующей активностей синтезированных соединений производных бензимидазола.

Материалы и методы исследований

Исследования, направленные на изучение влияния обработки семян испытываемыми препаратами на ростовые процессы, проводились в лабораторных условиях. Для установления гербицидной активности были приготовлены 0,5 %-ная и 0,1 %-ная концентрации, для рострегулирующей – 0,001 %-ная и 0,0001 %-ная концентрации. В качестве эталона применили гербициды «Фюзилат» и «Гезагарт», в качестве регулятора роста – «Флороксан». Экспозиция обработки (замачивания) семян пшеницы (сорт «Татьяна») – 18 ч, семян огурцов (сорт «Орзу») – 6 ч. Семена проращивали в чашках Петри на фильтровальной бумаге в термостате при температуре +25 °C. На 3-й день определяли всхожесть семян, на 5-й день – длину корней и стеблей [4].

Бактерицидные и фунгицидные свойства соединений определяли методом Красильникова [3]. Посев микроорганизмов проводили на картофельно-

глюкозную питательную среду. Бумажные диски, смоченные 0,5 %-ной концентрацией исследуемых соединений, помещали на поверхность среды. В качестве эталона использовали препараты «Бронопол» и «Тэбуконазол» в той же концентрации. Замеры зоны задержки роста *Xanthomonas malvacearum* проводили на 2-е сутки культивирования, *Fusarium oxysporum* Schrf. *Vasinfestum Bilai* – на 5-е сутки. Об активности соединений судили по величине зоны отсутствия роста фитопатогена.

Результаты

Проведенные биотесты на гербицидную активность показали, что обработка семян пшеницы методом замочки 0,5 %-ными растворами исследуемых соединений вызвало полное подавление их всхожести во всех вариантах. При воздействии 0,1 %-ной концентрацией всхожесть опытных семян была значительно ниже контрольных и наблюдалось ингибирование роста надземной и корневой частей проростков (табл. 1).

При обработке 0,1 %-ной концентрацией 3-N-цианэтилбензотиазолин-2-тионом (1) и N,N-дибутиламиноацетилбензимидазолом (2) всхожесть семян пшеницы составляла соответственно 28,3 % и 32 %. Длина корней в этих вариантах была ниже контрольных на 71,7 % и 67,9 % соответственно, стеблей – на 69,2 % и 52,2 %. При воздействии 0,1 %-ной дозой

N,N-дибутиламиноацетил-2-метилбензимидазолом (3) и 2-метил-3-цианэтилхиназолин-4-оном (4) эти показатели были выше. Всхожесть составляла 82 % и 60 %, длина корней была ниже контроля на 64,2 % и 46 % соответственно, стебля – на 24,4 % и 30,0 %.

Испытания 0,001 %-ной и 0,0001 %-ной концентраций веществ на ростстимулирующую активность показали, что на пшенице максимальные показатели по росту побегов были в вариантах с применением соединений N,N-дибутиламиноацетил-2-метилбензимидазола (3) и 2-метил-3-цианэтилхиназолин-4-она (4). При воздействии N,N-

дибутиламиноацетил-2-метилбензимидазола (3) в 0,0001 %-ной концентрации длина корней превышала контроль на 12 %, стеблей – на 13 %, при обработке 2-метил-3-цианэтилхиназолин-4-она (4) эти показатели были выше контроля соответственно на 12 % и 16 %.

Испытания четырех исследуемых соединений на культуре огурцов показали, что 0,5 %-ная и 0,1 %-ная концентрации 3-цианэтилбензотиазолин-2-тиона (**1**), N,N-дибутиламино-ацетилбензимидазол (**2**) и N,N-дибутиламиноацетил-2-метилбензимидазола (**3**) незначительно снизили всхожесть семян огурцов (в

пределах 8–21 %) и ингибировали рост побегов. При воздействии 2-метил-3-цианэтилхиназолин-4-он (**4**) всхожесть была на уровне контроля и составляла 100 %.

Таблица 1.

Влияние обработки семян пшеницы веществами на всхожесть и рост проростков

Соединение	Концентрация, %	Всхожесть, %	Длина корня		Длина стебля	
			см	%	см	%
3-Цианэтил-бензотиазолин-2-тион (1)	0,5	0	–	–	–	–
	0,1	40	1,5	28,3	1,1	30,8
	0,001	100	4,33	81	3,33	93
	0,0001	100	4,61	86	3,64	101
N,N-Дибутыл-аминоацетил-бензимидазол (2)	0,5	0	–	–	–	–
	0,1	51	1,7	32,1	1,6	44,8
	0,001	100	6,06	113	3,47	97
	0,0001	100	5,58	104	4,2	117
N,N-Дибутыл-аминоацетил-2-метилбензимидазол (3)	0,5	0	–	–	–	–
	0,1	82	1,9	35,8	2,7	75,6
	0,001	100	6,10	114	3,55	99
	0,0001	100	5,97	112	4,06	113
2-Метил-3-цианэтилхиназолин-4-он (4)	0,5	0	–	–	–	–
	0,1	60	2,9	54,7	2,5	70,0
	0,001	100	5,2	97	3,65	102
	0,0001	100	6,01	112	4,16	116
	контроль	100	5,3	100	3,57	100
Эталон Флорексан	0,00001	100	6,7	127	4,46	125
Фюзилат супер	2 л/га					

N,N-Дибутиламиноацетилбензимидазол (**2**) и N,N-дибутиламиноацетил-2-метилбензимидазол (**3**) в 0,0001 %-ной дозе стимулировали рост корня соответственно на 28 % и 20 %, стебля – на 21 % и 16 % (табл. 2).

3-Цианэтилбензотиазолин-2-тион (**1**) в 0,001 %-ной концентрации стимулировал рост корней огурцов на 26 %, стеблей – на 37 %.

Таблица 2.

Влияние обработки семян огурцов исследуемыми соединениями на всхожесть и рост проростков

Соединение	Концентрация, %	Всхожесть, %	Длина корня		Длина стебля	
			см	%	см	%
3-Цианэтил бензотиазолин-2-тион (1)	0,5	88	3,5	44,8	–	–
	0,1	92	2,5	31,6	0,7	31,1
	0,001	100	9,88	126	3,1	137
	0,0001	100	7,32	93	2,08	92
N,N-Дибутыл-аминоацетил-бензимидазол (2)	0,5	79	1,16	14,9	–	–
	0,1	81	2,4	30,4	1,3	57,7
	0,001	95	7,63	97	2,55	113
	0,0001	100	10,02	128	2,73	121
N,N-Дибутыл-аминоацетил-2-метилбензимидазол (3)	0,5	79	80	0,95	–	–
	0,1	88	85	4,5	0,7	31,1
	0,001	100	6,9	88	2,72	120
	0,0001	100	9,41	120	2,62	116
2-Метил-3-цианэтил хиназолин-4-он (4)	0,5	100	3,9	49,4	1,2	53,3
	0,1	100	4,5	56,9	2,9	128,8
	0,001	100	6,93	88	2,71	120
	0,0001	100	7,87	100	2,1	93
	Контроль	100	7,8	100	2,25	100
Гезагарт	4 л/га					

При проведении первичных тестов на фунгицидную активность по отношению к *Fusarium oxysporum* Schrf. *Vasinfestum* Bilai было выявлено, что 3-цианэтилбензотиазолин-2-тион (**1**), N,N-дибутиламиноацетилбензимидазол (**2**) и N,N-дибутиламиноацетил-

2-метилбензимидазол (**3**) проявили слабое фунгицидное действие. В отношении бактерии *Xanthomonas malvacearum* вещества были неактивными (табл. 3).

Таблица 3.

Влияние препаратов на задержку роста фитопатогенов хлопчатника (мм)

№	Название вещества	Концентрация, %	<i>Xanthomonas malvacearum</i> , мм	<i>Fusarium oxysporum</i> , мм
	Тэбуконазол	0,05	–	11
	Бронопол	0,05	15	–
1	3-Цианэтилбензотиазолин-2-тион (1)	0,05	–	3
2	N,N-Дибутиламиноацетил-бензимидазол (2)	0,05	–	4,5
3	N,N-Дибутиламиноацетил-2-метилбензимидазол (3)	0,05	–	3,5
4	2-Метил-3-цианэтил хиназолин-4-он (4)	0,05	–	–

Закключение

В результате проведенных работ было выявлено, что соединения **1–4** при относительно высокой концентрации (0,5 %) на 100 % ингибировали всхожесть семян пшеницы. В 0,0001 %-ной концентрации данные соединения проявили хорошую ростстимулирующую активность по отношению к пшенице. В опытах на огурцах высокую активность проявили соединения **1–3** в 0,0001 %-ных концентрациях. Показано, что соединения **1–4** обладают слабой фунгицидной активностью относительно эталона тебуконазола.

Таким образом выявлено, что среди амидометильных производных бензимидазолов (**2,3**) введение метильной группы в положении 2 имидазольного кольца (соединение **3**) приводит к уменьшению фунгицидной и ростстимулирующей активности. Также обнаружено, что среди цианэтильных производных (**1,4**) замена тиазольного кольца с пиримидиновым (соединение **4**) привела к уменьшению ростстимулирующей и к отсутствию фунгицидной активности. Можно заключить, что таргетный поиск регуляторов роста растений и пестицидов в ряду бензимидазолов и бензотиазолов является перспективным направлением.

Список литературы:

- Брицун В.М., Вринчану Н.О. Структурные особенности и антибактериальная активность 1,2-дизамещанных бензимидазолов // Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2013. – № 2 (33). – С. 3–12.
- Брицун В.М., Вринчану Н.О. Структурные особенности и антибактериальная активность 2 – арил-, алкил-, гетарил-, N-замещенных и N', N''-дизамещенных бензимидазолов // Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2013. – № 3 (34). – С. 3–11.
- Красильников Н.А. Методы изучения почвенных микроорганизмов и их метаболитов. – МГУ, 1966. – С. 216.
- Ракитин Ю.В., Рудник В.Е. Первичная биологическая оценка химических соединений в качестве регуляторов роста растений и гербицидов // Методы определения регуляторов роста и гербицидов. – М. : Наука, 1968. – С. 182–197.
- Синтез и рострегулирующее действие 2-алкилтионикотинитрилов / Е.А. Кайгородова, Е.С. Костенко, Н.В. Чернышева, Н.С. Томашевич [и др.] // Труды Кубанского государственного аграрного университета. – 2012. – Вып. № 2 (35). – С. 160–164.
- Шевелуха В.С. Регуляторы роста растений. – М. : Агропромиздат, 1990. – 192 с.
- Exploration of in Vitro Time Point Quantitative Evaluation of Newly Synthesized Benzimidazole and Benzothiazole Derivatives as Potential Antibacterial Agents / P. Bandyopadhyay, M. Sathe, S. Ponmariappan, A. Sharma [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2011. – № 21. – P. 7306–7309.
- Kus C., Sozudonmezmez F., Altanlar N. Synthesis and Antimicrobial Activity of Some Novel 2-[4-(Substituted Piperazin/Piperidin-1-ylcarbonyl) phenyl]-1H-Benzimidazole Derivatives // Arch. Pharm. – 2009. – № 342. – P. 54–60.
- Scientific and Applied research in ICPS for agriculture. (Mini review) / R.P. Zakirova, B.Zh. Elmuradov, N.K. Khidirova, Sh.Sh. Sagdullayev // Journal of Basic and Applied Research. – 2016. – Res 2 (4). – P. 476–479.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

БИОТЕХНОЛОГИЯ (В ТОМ ЧИСЛЕ БИОНАНОТЕХНОЛОГИИ)

БИОТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОМАССЫ МИКРОМИЦЕТОВ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ
ВЫСОКОБЕЛКОВЫХ КОМБИКОРМОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ**Мухаммадиев Бахтиёр Курбанмуратович**

канд. биол. наук, доц., Ташкентский государственный аграрный университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: mukhammadiev68@mail.ru

Муминова Раъно Далабаевна

канд. с.-х. наук, доц., Ташкентский государственный аграрный университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ахмедова Захро Рахматовна

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

BIOTECHNOLOGY OF PRODUCING BIOMASS OF MICROMYCETES AND PREPARATION
OF HIGH-PROTEIN COMPOUND FEEDS FROM VEGETABLE RESIDUES**Bakhtier Mukhammadiev**

candidate of Biological Science, docent Tashkent State Agrarian University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Rano Muminova

candidate of agricultural sciences, docent Tashkent State Agrarian University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Zahro Akhmedova

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

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследований по получению биологически активных веществ, продуцируемых грибами рода *Trichoderma*.

Данная микробная биомасса отличается тем, что в качестве комплекса биологически активных веществ содержит биомассы с максимальным содержанием белка и целлюлазы, полученной при твердофазном культивировании в течение 36 ч. Кормовую добавку вводят в рацион птиц.

ABSTRACT

The article presents the results of studies on the production of biologically active substances produced by the fungi of the genus *Trichoderma*. This microbial biomass is characterized in that, as complex of biologically active substances, contains biomass maximum protein and cellulases obtained by solid-phase cultivation for 36 hours. The feed additive is introduced into the diet of birds.

Ключевые слова: биологический, активный, продуцент, биомасса, белок, целлюлаза, целлюлоза, твердофазный, культура, корма, рацион.

Keywords: biological, active, producer, biomass, protein, cellulase, cellulose, solid phase, culture, feed, diet.

Введение. Одной из важнейших проблем сельского хозяйства является использование растительных остатков и отходов зернопроизводства для кормления животных. Однако при использовании отходов сельского хозяйства в качестве корма возникает ряд трудностей, главной из которых является их низкое качество. Поэтому в настоящее время широко проводятся исследования по изучению роли различных видов микроорганизмов, способных интенсивно развиваться и накапливать биомассу на содержащих лигноцеллюлозу отходах сельского хозяйства, обогащая их белком [12; 11; 4; 13; 2; 5; 18].

Материалы и методы исследований. При изучение целлюлолитической активности у полученных протопластных культур исследуемый штамм выращивали глубинным и поверхностным способами культивирования. При изучении условий глубинного культивирования грибов на биосинтез целлюлолитических ферментов и белка исследуемые культуры выращивали в колбах Эрленмейера емкостью 250 мл, со 100 мл среды, помещенных на качалку со скоростью вращения 100–200 об/мин. Грибы выращивали на двух питательных средах – среде Mandels [19] и среде Farid [17]. Для выяснения влияния источников углерода в среде на образование целлюлолитических ферментов и белка исследуемыми культурами последние выращивались на вышеуказанных средах с добавлением в качестве источника углерода камыша, пшеничной соломы, рисовой лузги в количестве 2 %. Для выяснения оптимальной температуры роста и образования целлюлазы и белка протопластные культуры выращивали при оптимальном значении pH для каждой культуры и температуре 25, 30 и 35 °C. Посевным материалом служили суспензии конидий 7 суточных культур грибов плотностью 1×10^6 мл. Количество инокулята составляло 2 % от объема среды при глубинном и 20 мл на 100 г субстрата при твердофазном способах культивирования.

Результаты исследований и обсуждение. Изучение содержания белка при выращивании на различных растительных остатках показало, что наибольшее количество белка образует *Trichoderma harzianum*-25/П при поверхностном выращивании на пшеничных отрубях (18 %). Таким образом, использование для гриба *Trichoderma harzianum* методов регенерации протопластов позволило получить новую протопластную культуру *Trichoderma harzianum*-25/П, являющуюся высокоактивным продуцентом целлюлолитических ферментов и белка. Мы изучали влияние температуры культивирования в течение 120 час на способность образовать белок грибом *Trichoderma harzianum*-25/П на пшеничных отрубях при оптимальном значении pH 5,5–6,0. При оптимальном значении pH 5,5–6,0 среды наиболее высокая способность образовывать биомассу и белок у исследуемых культур наблюдается при 28 °C. Полученные данные показали, что наиболее высокое повышение содержания белка отмечалось на субстрате с добавлением 0,5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 0,1 % NaNO_3 . Таким образом, подобранный среда с добавлением 0,5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 0,1 % NaNO_3 обеспечивает значительное повышение

образования белка. Содержание белка на этих субстратах у протопластного штамма значительно выше, чем у исходных штаммов. Необходимо отметить, что при добавлении 0,5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ к субстрату содержание белка биомассы доходило у *Trichoderma harzianum*-25/П до 40,6 % (табл. 2). На основании полученных данных нами был разработан регламент культивирования штамма *Trichoderma harzianum*-25/П и получения белка биомассы с целью его рекомендации к внедрению в производство. Для получения высокобелковой биомассы рисовые отходы использовались в измельченном виде: рисовая мука, зерновые отходы риса измельчались в шаровой мельнице до размера частиц 0,20; 0,5; 0,72; 1,0 мм, затем увлажнялись до 40, 60 и 75 % влажности питательной средой следующего состава, г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,0; K_2HPO_4 – 0,5; MgSO_4 – 0,05; CaCl_2 – 0,3; пептон – 2,0; pH – 5,5; водопроводная вода. Изучали биохимический состав полученного белка биомассы. На субстрате варианта отруби + рисовая мука (1:1) образуется микробная биомасса с содержанием белка 40,6 % от а.с.в. При этом содержание клетчатки снижается с 12,0 % до 4,5 %. Содержание лизина возрастает до 2,64 %, в то время как его содержание в исходном субстрате составляло 1,5 %. Содержание метионина повышается с 0,96 % в исходном субстрате до 1,02 % в полученной микробной биомассе. Целлюлазная активность составляет ед/г: экзо-1,4-β-глюканаза – 42,4; эндо-1,4-β-глюканаза – 78,4; гемицеллюлаза – 84,5; ксиланаза – 85,6; целлюбиаза – 86,2. В вариантах отруби + рисовая лузга (1:1) и отруби + рисовая мука + зерновые отходы риса (1:1:1) разница в содержании протеина по сравнению с исходным субстратом оказалась меньшей. На основании результатов проведенных исследований предложена полупроизводственная технологическая линия по получению нового комбикорма для птицеводства на основе местного вторичного сырья с заменой дефицитных компонентов на микробную биомассу. Технология получения кормовой добавки заключается в выращивании штамма гриба *Trichoderma harzianum*-25/П в питательной среде с пшеничными отрубями при твердофазной или глубинной ферментации. Биомассу стандартизуют, фасуют и упаковывают. Биомасса и культуральная жидкость могут быть предварительно высушены любым известным способом. Кормовой белковый продукт может быть включен в состав рецептуры комбикормов для птиц. Кормовая добавка в качестве комплекса биологически активных веществ содержит биомассу и/или культуральную жидкость, полученную при культивировании штамма гриба *Trichoderma harzianum*-25/П на среде с пшеничными отрубями + рисовой мукой. Способ выращивания птицы включает введение в нормальный рацион молодняка птицы данной кормовой добавки. Данный метод позволяет повысить продуктивность, естественную резистентность сельскохозяйственных птиц, компенсировать в рационе кормления дефицит аминокислот, витаминов, микроэлементов, повысить усвояемость кормов, нормализовать микрофлору желудочно-кишечного тракта (табл. 1). Задачей данного

метода является создание эффективной и экономичной биологически активной добавки к корму на основе нового штамма гриба *Trichoderma harzianum*-25/П, более продуктивного по белку и целлюлазе с использованием простой и безотходной технологии производства, позволяющей использовать не только биомассу гриба, но и культуральную жидкость [16; 15; 7; 14; 1; 9; 8; 3; 6; 10]. Добавление к основному рациону птицы предлагаемой кормовой добавки позволяет обогатить корм биологически активными веществами и придает ему лечебно-профилактические свойства, что позволяет повысить продуктивность птицы, увеличить усвоение питательных веществ корма за счет усиления пищеварительных процессов в организме птицы. Предлагаемая кормовая добавка в качестве комплекса биологически активных веществ содержит биомассу и/или культуральную жидкость, полученную при культивировании штамма гриба *Trichoderma harzianum*-25/П на среде, содержащей пшеничные отруби + рисовую муку. При поверхностном росте на среде Чапека мицелий темно-зеленый, обратная сторона не окрашена, на 3-й день

роста колонии 10–12 см в диаметре, с концентрическими кругами, фиалоспоры округлые или обратно-яйцевидные 2,8–3,2×2,5–2,8 мкм.

Выводы. Таким образом, полученные результаты показали, что протопластная культура *T.harzianum*-25/П является перспективным продуцентом грибного белка и может быть использована для обогащения белком растительных отходов как в условиях глубинного, так и твердофазного культивирования. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что применение белка биомассы *Trichoderma harzianum*-25/П повышает прирост живой массы на 12–14 %. Кормовая добавка для птицеводства, содержащая комплекс биологически активных веществ, продуцируемых *Trichoderma harzianum*-25/П, отличается тем, что в качестве комплекса биологически активных веществ содержит биомассы максимальные в содержании белка и целлюлазы, полученной при твердофазном культивировании в течение 36 ч. Кормовую добавку вводят в рацион птиц.

Таблица 1.

Биохимический состав биомассы гриба *Trichoderma harzianum*-25/П

Содержание органических веществ и микроэлементов белка в биомассе, %		Витаминный состав белка биомассы: мг/кг		Содержание микроэлементов белка в биомассе, мг/кг:		Количество растворимых протеинов белка в биомассе, %	
Сырого протеина	36,1–40	А (ретинол)	н/обн	Калий	13350		Количество растворимых протеинов
Углеводов	24–26	Б (токоферол)	32	Натрий	5880	Водорастворимых	30,4
в том числе гликанов	14–20	В ₁ (тиамин хлорид)	1,3	Кальций	1935	Солерастворимых	32,0
Липидов	8,0–9,0	В ₂ (рибофлавин)	87,8	Магний	1225	Спирторастворимых	22,2
Нуклеиновых кислот	5,0–6,0	В ₃ (пантотеновая кислота)	145	Железо	922	Щелочерастворимых	15,4
Минеральных веществ	8,0–10,0	В ₅ (никотиновая кислота)	86,9	Медь	27,5		
Витаминов (Е, Н, группа В)	0,04–0,05	В ₆ (пиридоксин)	8	Цинк	62,1		
аминокислот, (% от а.с.в.)	28–30	В _с (фолиевая кислота)	16,5	Марганец	243		
Микроэлементов	1,8–3	В ₁₂ (цианокобаламин)	0,2	Хром	9,4		
		Н (биотин)	1,1	Никель	9,6		
				Свинец	3		
				Кадмий	н/обн		
				Мышьяк	0,09		

Таблица 2.

Влияние источников азотного питания на рост и накопление белка исходных штаммов и штамма *Trichoderma harzianum*-25/П при выращивании на пшеничных отрубях, %

Источник азота	Концентрация, %	120 час		
		<i>Aspergillus terreus</i> -7	<i>Trichoderma harzianum</i> -10	<i>Trichoderma harzianum</i> -25/П
Контроль		13,2		
KNO ₃	0,1	20,2	18,8	26,4
	0,2	20,4	20,4	28,6
	0,3	21,5	20,4	29,4
	0,5	20,8	20,6	23,2
NaNO ₃	0,1	21,2	21,4	30,3
	0,2	20	20,1	25,3
	0,3	19,3	17,4	23,2
	0,5	18,4	17,6	20,4
NH ₄ NO ₃	0,1	16	15,4	19
	0,2	19,2	18	24
	0,3	19	19	22,4
	0,5	18,2	17,6	20,2
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0,1	16	15,8	19,4
	0,2	16	17,5	21,8
	0,3	21,4	17,6	23,8
	0,5	20,2	16,3	21
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,1	18,4	15,2	30,3
	0,2	19,4	17,4	33,4
	0,3	20,6	20,5	34
	0,5	23,6	23,4	40,6
Мочевина	0,1	17,3	15,8	21
	0,2	21	20	24,5
	0,3	20,4	20,6	28,4
	0,5	20	19,2	22,8
Пептон	0,1	17,2	16,5	26,7
	0,2	19,8	17	22
	0,3	19,5	19,4	29
	0,5	18,5	19	26

Список литературы:

1. Биопрепарат «АНТА-1» – кормовая добавка для бройлерных цыплят // Патент RU № 2110927. A23 K1/165, 20.05.1998 / Аль-Нури Ян Маатасимович.
2. Закордонец Л.А., Супрун С.М., Пустовалова Л.И. Использование фузариев для обогащения кормов // Биотехнология. – 1989. – Т. 5. – Вып. 1. – С. 93–96.
3. Использование бифидобактерий для коррекции микрофлоры пищеварительного тракта у птицы / К.Я. Мотовилов [и др.] // Тезисы докладов научно-практической конференции ученых НГАУ и Гумбольдского университета (г. Берлин). – Новосибирск, 1995. – С. 91–92.
4. Мицелиальные грибы – возможные продуценты кормового белка из соломы / И.Б. Стахеев, Б.Г. Бабицкая, Б.Е. Щерба [и др.] // Микология и фитопатология. – 1985. – Т. 19. – Вып. 3. – С. 229–237.

5. Мухаммадиев Б.К., Курбанмуратова М.Б. Определение белка биомассы гриба *Trichoderma harzianum*-25/П в смеси субстратам // Вестник Прикаспия. – 2018. – № 1 (20). – С. 29–32.
6. Отработка технологических процессов изготовления и контроля пробиотика «Авиллакт-1 К» / С.В. Калугин [и др.] // Научные основы производства ветеринарных биологических препаратов. ВНИИТИБП: сб. докладов Международной конференции молодых ученых (Щелково, 5–6 июня 2001 г.). – 2001. – С. 88–91.
7. Панфилов В.И. Биотехнологическая конверсия углеводсодержащего сырья для получения продуктов пищевого и кормового назначения: Автореф. ... дис. Д-ра техн. наук. – М., 2004. – С. 19.
8. Препарат, влияющий на тканевой обмен и модулирующий процессы иммунитета в биологических системах, и биологически активная пищевая добавка «Минро-вит» // Патент RU №2092179, 10.10.1997 / Горшина Е.С., Исаакян Л.А., Качалай Д.П., Макарова М.А. [и др.].
9. Препарат, влияющий на тканевой обмен и применение штамма гриба *Fusarium sambucinum* Fuskel var *os-sicolum* (berk. et curf) bilai lkz tuj gjkextybz // Патент RU № 2040932, 09.08.1995 / Морозова Г.Р., Морозов А.Л.
10. Препараты для птиц «Авиллакт-1 К» и «Авинорм-3» – биофармкомплексы на основе пробиотиков и биологически активных добавок / Л.А. Ковальская [и др.] // Научные основы производства ветеринарных биологических препаратов. ВНИИТИБП: тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 30-летию института (Щелково, 8–9 июня 2000 г.). – 2000. – С. 345–346.
11. Продуценты белка из рода *Penicillium* и *Trichoderma* / Г.Р. Межиня, Г.Т. Султанова, В.Р. Николаева, Х.А. Маурия // Мицелиальные грибы (физиология, биохимия, биотехнология). – Пушино, 1983. – С. 163.
12. Сиверс В.С., Богдан С.Д. Обогащение пшеничной соломы белком микромицеты при твердофазной ферментации // Мицелиальные грибы (физиология, биохимия, биотехнология). – Пушино, 1983. – С. 162.
13. Состав продуктов ферментации соломы злаковых и костры некоторыми мицелиальными грибами / В.Г. Бабицкая [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 1989. – Т. 25. – № 2. – С. 211–219.
14. Способ выращивания цыплят-бройлеров // Патент RU № 2156062. A01 K67/02, 20.09.2000 / Супрунов О.В., Баюров Л.И., Каблучеева Т.И., Суднищников П.В.
15. Технология гидролизных производств / В.И. Шарков, С.А. Сапотницкий, О.А. Дмитриева, И.Ф. Туманов. – М.: Лесная промышленность, 1973. – С. 408.
16. Эрнст П.К., Науменко З.М., Ладинская С.И. Кормовые продукты из отходов леса. – М.: Лесная промышленность, 1982. – С. 13–15.
17. Farid M.A., Shaker H.M., El-Rafai A.M.H. Produktivety of *Trichoderma viride* 253 cellulase in relation to the composition of the fermentation medium // Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. – 1984. – V. 8. – № 6. – P. 161–163.
18. Mukhammadiev B.K. Cellulose-destructing soil micromycetes of Uzbekistan and influence of some factors on cellulolytic activity and saccharifying ability of *Trichoderma harzianum* // European science review. – 2018. – № 1–2. – P. 201–203.
19. Soporose as an inducer of cellulase in *Trichoderma viride* / M. Mandels [et al.] / J. Bacteriol. – 1962. – V. 83. – P. 400–408.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО МЕТОДА СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ НЕФТИ

Шакирзянова Рузилья Альфредовна

студент Самарского университета

РФ, г. Самара

E-mail: r_alf_z@list.ru

Васильева Татьяна Ивановна

канд. биол. наук, доцент кафедры биохимии, биотехнологии и биоинженерии Самарского университета

РФ, г. Самара

E-mail: yastaty@rambler.ru

RESEARCH OF MICROBIOLOGICAL METHOD FOR REDUCING OIL VISCOSITY

Ruzilya Shakirzyanova

student, Samara University

Russia, Samara

Tatiana Vasilyeva

candidate of biological Sciences, associate Professor, Samara University

Russia, Samara

АННОТАЦИЯ

Приведены данные исследования микробиоты нефти Кумкольского месторождения республики Казахстан. А также представлены результаты по исследованию микробиологического метода снижения вязкости путем добавления в пробы нефти свекловичного и яблочного жмыхов.

ABSTRACT

The research data of the oil microbiota of the Kumkol field of the Republic of Kazakhstan are presented. And also presents the results of a study of the microbiological method of reducing viscosity by adding beet and apple meal to the oil samples.

Ключевые слова: нефть, микробиота, бактерии, вязкость, свекольный жмых, яблочный жмых.

Keywords: oil, microbiota, bacteria, viscosity, beet meal, apple meal.

В настоящее время в мировой структуре сырьевых ресурсов увеличивается доля высоковязких нефтей, к которым относятся тяжелые нефти с вязкостью более 30 мПа·с. Запасы таких видов нефти составляют около 1 трлн. тонн, это в пять раз превышает объём остаточных добываемых запасов нефти малой и средней вязкости.

И в настоящее время существует много различных методов снижения вязкости такие как: тепловые (внутрипластовое горение, вытеснение нефти паром), физико-химические (с помощью полимеров), газовые методы (при помощи CO₂). И одним из самых перспективных методов является микробиологический [1].

Микробиологические методы повышения нефтеотдачи разрабатываются по двум направлениям: первый – выращивание микроорганизмов в ферментерах и закачивание в пласт продуктов их жизнедеятельности, второй – активирование пластовой микробиоты с помощью различных веществ с целью получения метаболитов, способствующих вытеснению нефти из коллектора. Суть этих методов заключается

в улучшении нефтевытесняющих свойств закачиваемой воды при помощи бактериальных метаболитов: биоПАВ, полисахаридов, кислот и растворителей и др. [2].

Механизм данных методов основан на изменении реологических свойств нефтей, в частности, снижение вязкости, коллекторских свойств пород и очистке их от асфальтосмолопарафиновых отложений.

Микробиологический метод обеспечивает комплексное действие на пласт: микроорганизмы блокируют промытые зоны, тем самым ограничивают движение воды по пласту, а продукты их жизнедеятельности обеспечивают доотмыв нефти, что ведет к повышению нефтеотдачи пластов [3].

Местообитаниями естественных комплексов нефтеокисляющих микроорганизмов служат экстремальные экосистемы, такие как: естественные выходы и нефтепроявления на поверхности почвы, в водоемах, нефтеносные пласты почв, антропогенно-загрязненные почвы и воды. Рост микроорганизмов на нефти как единственном источнике углеводов

предполагает наличие у них соответствующих ферментных систем для деградации углеводов и механизмов подавления токсического действия нефти [4].

Исследование особенностей биологического окисления углеводов нефти бактериальными сообществами позволяют решать фундаментальные задачи микробиологии, биохимии, экологии, а также могут применяться в области биотехнологии. Биотехнологический подход к переработке нефти позволяет облегчать процессы добычи, переработки нефти, получать нефтепродукты, легко утилизируемые микроорганизмами, а также устранять результаты загрязнений нефтепродуктами почвы и воды [5].

Материалы и методы исследования

Были изучены пробы нефти, привезенные из Кумкольского месторождения Кызылординской области Казахстана. Кумколь – нефтегазовое месторождение на территории Казахстана. Район месторождения расположен на юго-востоке Карагандинской области в Улутауском районе (рис. 1).

Рисунок 1. Обзорная карта Кызылординской области Казахстана

Выделение консорциумов бактерий осуществляли с использованием селективных сред: минеральная среда Раймонда (г/л: Na_2CO_3 – 0,1; CaCl_2 – 0,01; MnSO_4 – 0,02; FeSO_4 – 0,01; MgSO_4 – 0,2; NH_4Cl – 0,2; NaCl – 3,0; Na_2HPO_4 – 1,5; KH_2PO_4 – 1,0), среда Гетчинсона (г/л: KH_2PO_4 – 0,1; NaCl – 0,1; CaCl_2 – 0,1; FeCl_3 – 0,1; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,3; NaNO_3 – 2,5; агар – 2) [6]. В стерильные пенициллиновые флаконы помещали минеральную среду Раймонда, добавляли нестерильную нефть, закрывали флаконы стерильными пробками и инкубировали в течение 14 дней в термостате при температуре 28–30°C.

Для частичной идентификации мы использовали микроскопирование, которое проводили на микроскопе «Альтами», увеличение 20×100 (2000 раз) с иммерсией.

А также проводили определение целлюлазной активности согласно методическим указаниям [7].

Для выделения чистой культуры использовали метод разведения по Коху. С помощью стерильной пипетки небольшое количество накопительной культуры помещали в первую пробирку со стерильной дистиллированной водой. 1 мл суспензии пипеткой переносили во вторую пробирку. Операцию повторяли до получения последнего разведения. Затем проводили посев на чашки Петри со средой Гетчинсона 0,1 мл из последнего разведения. Суспензию распределяли по поверхности агара стерильным шпателем. Затем инкубировали в течение 7 дней при температуре 28–30°C. После чего микроскопировали при увеличении 20×100 (2000 раз) с иммерсией.

Количественный учет проводили с учетом по формуле:

$$X = \frac{a \times 10^n}{V},$$

где X – количество клеток в 1 мл; a – среднее число колоний при, выросших на чашках; n – степень разведения; V – объем суспензии, взятый для посева.

Для исследования влияния яблочного и свекольного жмыхов (свеклу и яблоко сначала измельчали с помощью овощерезки, после чего высушивали и снова измельчали в ступке до порошкообразного состояния) на вязкость нефти мы брали 3 колбы, в каждую наливали по 50 мл нефти: в первую добавляли 0,1 г свекольного жмыха, во вторую – 0,1 г яблочного жмыха и третья колба – контрольная. Все три колбы инкубировали в термостате при 30°C в течение 14 дней. Затем измеряли вязкость на вискозиметре ВПЖ-1 ($d=1,52$) следующим образом: сначала отфильтровывали нефть от жмыха, после этого заливали ее в чистый вискозиметр так, чтобы уровень установился между отметками M_3 и M_4 . Вискозиметр устанавливали вертикально в водяной термостат (40°C) так, чтобы уровень воды находился на несколько сантиметров выше расширения 4 (рис. 2).

Рисунок 2. Вискозиметр ВПЖ-1 ($d=1,52$)

При температуре опыта, т.е. при 40°C, вискозиметр выдерживали не менее 15 мин, после чего при закрытом колене 3 засасывали нефть в колено 1 до половины расширения 8, затем определяли время опускания мениска от отметки M_1 до M_2 . Вязкость

вычисляли по формуле, указанной в техническом паспорте вискозиметра:

$$V = 0,3239 \times \frac{g}{980,7} \times t,$$

где:

V – кинематическая вязкость в сантистоксах (сСт).

t – время истечения жидкости в секундах.

g – ускорение силы тяжести в месте измерения в см/сек².

После чего провели аналогичный опыт, но уже со стерильным жмыхом, чтобы выявить какие именно бактерии снижают вязкость нефти: бактерии, которые содержатся в нефти, или же те, которые в яблочном и свекольном жмыхе.

Посев образца нефти Кумкольского месторождения позволил выявить наличие штаммов бактерий палочковидной формы, образующих микоспоры. В молодой культуре это палочки (рис. 3), затем они укорачиваются и начинается микоспорообразование (рис. 4).

Рисунок 3. Морфологические признаки молодой культуры штаммов бактерий (на 7 день), выделенных из нефти Кумкольского месторождения

Рисунок 4. Морфологические признаки старой культуры штаммов бактерий (на 14 день), выделенных из нефти Кумкольского месторождения
 Стрелкой указаны микоспоры.

Рисунок 5. Культуральные признаки выделенных штаммов

На среде Гетчинсона они образуют мелкие мучнистые колонии матового белого цвета, с ризоидными краями и с шероховатой поверхностью (рис.5).

Выделенные нами штаммы бактерий, вероятно, являются как УВОБ, так и целлюлозоразрушающими микроорганизмами. И, скорее всего, это представители родов *Cytophaga*, *Cellfalcicula*, *Cellivibrio*, так как они являются палочками, которые по мере старения укорачиваются и образуют микоспоры [8].

Подобные штаммы встречаются редко, чаще всего в нефти обнаруживаются УВОБ и СВБ. В литературе описывается только один случай обнаружения целлюлозоразрушающих бактерий, а именно рода *Cytophaga* из образцов нефти Возейского месторождения Усинского района Республики Коми [9].

Исследование на обнаружение и количественное определение целлюлазной активности показало наличие подобной, она составила 5,25 мкг/мин.

Количественный учет показал, что в исследованных пробах нефти количество микроорганизмов составляет 56×10^5 клеток/мл.

Таким образом, данные штаммы можно предположительно по сходству культуральных, морфологических признаков, а также по присутствию целлюлазной активности отнести к группе аэробных целлюлозоразрушающих бактерий.

Результаты опыта по исследованию влияния свекольного и яблочного жмыхов представлены в виде гистограмм (рис. 6), по которым видно, что при добавлении нестерильного яблочного и свекольного вязкость значительно снизилась. В процентном соотношении получается, что при добавлении яблочного порошка вязкость нефти снизилась на 23%, а при добавлении свекольного – на 28%.

Рисунок 6. Изменение вязкости нефти при добавлении нестерильного яблочного и свекловичного жмыхов

Рисунок 7. Изменение вязкости нефти при добавлении стерильного яблочного и свекловичного жмыхов

Что же касается опыта со стерильными порошками, то по гистограмме видно (рис. 7), что вязкость при добавлении яблочного порошка практически не снизилась, при добавлении свекловичного порошка вязкость снизилось всего лишь на 4%. Возможно это происходит из-за того, что бактерии, содержащиеся именно в порошке как раз и снижают вязкость нефти путем выделения различных метаболитов: биогазы, биокислоты, биополимеры и т. д.

Выводы

Из образцов нефти Кумкольского месторождения выделены штаммы палочковидных аэробных бактерий, образующих микроспоры. Консорциумы выделенных штаммов обладают не только углеводо-

родокисляющей способностью, но и целлюлазной активностью, которая составляет 5,25 мкг/мин. Количество микроорганизмов в исследованных пробах нефти составляет 56×10^5 клеток/мл.

Вязкость при добавлении нестерильного яблочного порошка снизилась на 23%, при добавлении свекольного на 28%, а при добавлении стерильных порошков вязкость достоверно снизилась на 4% лишь при добавлении свекольного порошка, при добавлении яблочного вязкость практически не изменилась. При добавлении в нефть бактерий, выделенных из свекольного и яблочного порошков, вязкость не изменяется.

Список литературы:

1. Антониади Д.Г. Состояние добычи нефти методами повышения нефтеизвлечения в общем объеме мировой добычи / Д.Г. Антониади, А.А. Валуйский, А.Р. Гарушев // Нефтяное хозяйство. – 1999. – № 1. – С. 16–23.
2. Ибатуллин Р. Р. Применение современных микробиологических технологий увеличения нефтеотдачи на объектах НГДУ «Ленингорскнефть» / Р. Р. Ибатуллин, Р. С. Хисамов, Г. Ф. Кандаурова, С. С. Беляев, И. А. Борзенков, Т. Н. Назина // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 7. – С. 42–45. Кузнецова З.И. Роль денитрифицирующих бактерий в образовании биогенного азота в подземных водах [Текст]: Тематический сборник НИИ гидрогеологии и инженерной геологии / З.И.Кузнецов. – 1969. – Вып 20. – С. 146– 161

- 3 Тимергазина И.Ф. К проблеме биологического окисления нефти и нефтепродуктов углеводородоксиляющими микроорганизмами [Текст]: Нефтегазовая геология. Теория и практика / И.Ф. Тимергазина, Л.С. Переходова. – 2012. – №1. – С.7.
- 4 Нуртдинова Л.А. Исследование процессов ремедиации нефтезагрязненных природных объектов с использованием биопрепарата «Ленойл» [Текст]: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.23.: защищена 26.01.2006./ Нуртдинова Лариса Амирановна. – Уфа, 2005. – С. 58-59. – FB 9 05-12/1048-5
- 5 Богомолов А.И. Химия нефти и газа [Текст]: учеб. пособие для вузов / А.И. Богомолов А.А. Гайле, В.В. Громова; под общ. ред. В.А. Проскурякова. – 3-е изд., доп. и испр. – СПб.: Химия, 1995. – 446 с.
- 6 Алтунина Л.К. Комплексный физико-химический и микробиологический метод увеличения нефтеотдачи вязких нефтей низкотемпературных залежей Монголии [Текст] / Л.К. Алтунина, Л.И. Сваровская, Т. Гэрэлмаа // Нефтехимия. 2013. Т. 53, № 2. – С. 101-106.
- 7 Клёнова Н.А. Лабораторный практикум [Текст]: учебное пособие / Н.А. Кленова. – Самара: «Самарский университет», 2012. – 102 с.
- 8 Хоулта Дж. Уильямс С. Определитель Берджи [Текст] / Дж. Хоулта, Н. Криг, П. Снит, Дж. Стейли. В 2-х т. Т.2. – М.: Мир. 1997. – 368 с.
- 9 Рузин Л.М. Совершенствование методов разработки высоковязких нефтей Усинского месторождения с применением физико-химических и микробиологических методов [Текст] / Л.М. Рузин. – Институт ПечорНИ-ПИНефть ООО «Лукойл-Коми».

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ИОНОВ W(VI), Sn(IV) И Sb(III) В НЕВОДНЫХ И СМЕШАННЫХ СРЕДАХ

Яхшиева Зухра Зиятовна*д-р хим. наук, профессор, Джизакский государственный педагогический институт,
Узбекистан, г. Джизак***Бакахонов Анвар Акобирович***докторант, Джизакский государственный педагогический институт,
Узбекистан, г. Джизак***Калонов Рустам Мамадиевич***преподаватель, Джизакский государственный педагогический институт,
Узбекистан, г. Джизак
E-mail: yaxshiyeva67@mail.ru*AMPEROMETRIC TITRATION OF IONS W(VI), Sn(IV) AND Sb(III)
IN NON-AQUEOUS AND MIXED MEDIAS**Zukhra Yakhshieva***Doctor of Chemical Sciences, Professor, Jizzakh State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Dzhizak***Anvar Bakakhonov***doctoral candidate, Jizzakh State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Dzhizak***Rustam Kalonov***teacher, Jizzakh State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Dzhizak*

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты эксперимента по оптимизации условий амперометрического титрования W(VI), Sn(IV) и Sb(III) растворами 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата и фенолкарбоксиметилдифенилтиокарбазона в широких диапазонах их концентраций и оптимизация условий титрования на различных по кислотно-основным свойствам буферных смесях и фоновых электролитах таких как: ацетата калия, нитрата и перхлората лития. В ходе эксперимента было выявлено, что скорость титрования ионов металлов возрастает в ряду: вода < н-пропанол < диметилформамид < уксусная кислота. При этом в уксусной кислоте область плавного искривления между ветвями кривых титрования дает четкую и хорошо выраженную анодную волну с потенциалом полуволны в диапазоне 0,50-1,0 В в зависимости от кислотности используемой среды.

В работе также приведены результаты влияния величины внешнего напряжения на амперометрическое титрование, где напряжение на платиновых электродах поддерживалось в пределах 0,55-0,90 В. Приводится статистическая оценка точности разработанных методик, показывая, что значения относительного стандартного отклонения не превышают 0,055.

ABSTRACT

The article presents the results of an experiment on optimizing the amperometric titration conditions of W (VI), Sn (IV) and Sb (III), with solutions of 4-methoxyphenyl carboxymethyldiethyl dithiocarbamate and phenyl carboxymethyl diphenylthiocarbazone in wide ranges of its concentrations and optimizing the titration conditions for the basic properties of various basic buffer properties mixtures and background electrolytes such as: potassium acetate, nitrate and lithium

sulphate. During the experiment, it was found that the titration rate of metal ions increases in the series: water < n-propanol < dimethylformamide < acetic acid. Moreover, in acetic acid, the region of smooth curvature between the branches of the titration curves gives a clear and well-pronounced anode wave with a half-wave potential in the range 0.50-1.0 V, depending on the acidity of the medium used.

The paper also presents the results of the impact of process variable *vneshnego napryazheniya* nA amperometric titration where *napryazhenie* nA platinovykh elektrodah podderzhivaloc in predelakh 0,55-0,90 V. We present statisticheskaya otsenka tochnosti razrabotannykh metodik, pokazvshaya that values *otnositelnogo standartnogo ot-klo-neniya* not exceed 0,055.

Ключевые слова: амперометрическое титрование, ионы молибдена, олова, сурьмы, 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат, фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазон.

Keywords: amperometric titration, molybdenum, tin, antimony ions, 4-methoxyphenylcarboxymethyldiethyldithiocarbamate, phenylcarboxymethyl-diphenylthiocarbazone.

Введение

Интенсивное развитие и широкое применение амперометрических методов титрования обусловлены высокими точностными показателями, чувствительностью, селективностью и экспрессностью, позволяющих успешно и быстро решать задачи аналитического контроля (мониторинга) технологических процессов, объектов окружающей среды, биологических продуктов, клинических материалов, санитарных средств и многочисленных промышленных объектов. Кроме того, методы амперометрического титрования обладают простотой аппаратного и методического оформления, сравнительной быстротой выполнения и малой стоимостью анализа [1], а также относятся к фармакопейным методам анализа в медицине. Этот метод широко используется для определения, как ионов металлов, так и различных органических соединений.

Следует, отметить, что использованные нами органические реагенты семейства тиокарбазонов, синтезированные на кафедре аналитической и органической химии химического факультета Национального университета Узбекистана, раскрыты далеко не полностью, и поэтому нами проведены работы с целью уменьшения экономических затрат при амперометрическом определении Sn(IV), Sb(III) и W(VI), поскольку новые реагенты должны быть доступны и удовлетворять требованиям: характеризоваться низкой растворимостью в воде и хорошей – в полярных и малополярных растворителях, обладать малой токсичностью, низкой летучестью, высокой химической устойчивостью [2-4].

И поэтому основной целью нашего исследования является применение 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата и фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазона а также разработка на их основе и выбор рациональной методики определения этих металлов в природных и техногенных объектах.

Экспериментальная часть

Используемые приборы и растворы. Для оптимизации условий титрования Sn(IV), Sb(III) и W(VI) были установлены pH среды с помощью иономера универсального ЭВ-74 и pH-метра pH/mV/TEMP Meter P 25 EcoMet. Вольтамперограммы снимали с использованием трех-электродной ячейки на полярографах ППТ-1 и ПУ-1.

Стандартные растворы Sn(IV), Sb(III) и W(VI) с концентрацией 1,0 мг/мл готовили растворением навесок их солей в бидистиллированной воде и соответствующих кислотах.

0,1 М раствор 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата (4-МОФКМ-ДДТК) и 0,1 М раствор фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазона (ФКМ-ДТЗ), готовили растворением (1,9 г и 2,03 г) навески свежее-рекристаллизованного и высушенного препарата в 96 % C₂H₅OH.

Измерения выполняли при 20±1°C. Растворы с меньшей концентрацией готовили ежедневно соответствующим разбавлением исходных растворов бидистиллятом в мерной колбе (250 мл) [5-8].

Результаты и их обсуждение

Исследования амперометрического титрования (АТ) ионов Sn(IV), Sb(III), W(VI) растворами МОФКМ-ДДТК-4 и ФКМ-ДТЗ в протолитических средах (уксусная кислота, н-пропанол, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА)) и их смесях с некоторыми инертными растворителями проводилось для определения комплексообразования. Поскольку эти реагенты используются впервые, в качестве титрантов для определения Sn(IV), Sb(III), W(VI) методом амперометрического титрования и, учитывая их принадлежность к классу карбоновых кислот, содержащих атомы серы и азота, в качестве среды растворителя мы использовали уксусную кислоту, также относящуюся к карбоновым кислотам, и ее смеси с хлороформом, четыреххлористым углеродом.

В качестве среды также был использован н-пропанол и его смеси с бензолом и хлороформом.

Омическое сопротивление раствора зависит от концентрации фонового электролита (ацетата калия, нитрата и перхлората лития) и поэтому чем ниже концентрация фонового электролита, тем увеличивается омическое сопротивление исследуемого раствора, что приводит к спаду омического сопротивления титруемого раствора. Кривая АТ в таком случае будет иметь резко изгибающуюся к оси объемов ветвь и графический способ нахождения точки эквивалентности (т.э.) станет невозможным.

С другой стороны, высокая концентрация фонового электролита также нежелательна, так как при этом под влиянием высокой ионной силы

раствора эффективная константа устойчивости (ЭКУ) комплексов металлов может существенно уменьшаться и возрастет интервал плавной изогнутости на кривой титрования, что повлечет за собой снижение точности оценки расхода титранта в т.э. Таким образом, должна существовать оптимальная и предельно допустимая концентрация фонового электролита, при которой кривая титрования будет иметь правильную хорошо воспроизводимую форму [9, 10].

Для нахождения такой оптимальной концентрации фонового электролита растворами 4-МОФКМ-ДДТК и ФКМ-ДТЗ были проведены титрования ионов Sn(IV) , Sb(III) , W(VI) в протолитических средах. На рис.1. приведены кривые титрования W(VI) раствором ФКМ-ДТЗ в присутствии различных концентраций ацетата калия в смеси уксусной кислоты.

Из рисунка видно, что в присутствии малых содержаний ацетата калия кривые получаются весьма нечеткими с пологими и сильно искривленными в сторону оси объемов правыми ветвями, что объясняется влиянием высокого омического сопротивления титруемого раствора. С увеличением же концентрации фонового электролита правые ветви кривых становятся прямыми на все большем протяжении и более круто наклоненными к оси объемов.

Рисунок 1. Титрование W(VI) раствором ФКМ-ДТЗ в присутствии различных концентраций ацетата калия в смеси уксусной кислоты ($\Delta E=0,85 \text{ В}$).

Концентрация ацетата калия, моль/л:
 1 - 0,10; 2 - 0,25; 3 - 0,35.

Особенно этот эффект проявляется в случае смешанных растворителей. Для уксусной кислоты заметное снижение наклона правой ветви наблюдается при более низких концентрациях ацетата калия, чем это имеет место в ее смеси с инертным растворителем. Такое различие объясняется гораздо более высокой электропроводностью титруемых растворов в уксусной кислоте.

Вместе с увеличением крутизны правой ветви кривой и длины ее прямолинейной части с увеличением концентрации ацетата калия до 0,35 М сокращается интервал плавного искривления между ветвями кривой АТ, что объясняется снижением

кислотности титруемого раствора при постепенном повышении концентрации ацетата калия. Однако, затем при дальнейшем увеличении его концентрации (более 0,35 М) область ветви кривой, напротив, начинает все более расширяться, что свидетельствует об уменьшении ЭКУ образующегося комплексоната металла под влиянием непрерывно растущей ионной силы титруемого раствора.

Достаточно хорошо и с такой же скоростью протекает титрование Sb(III) и на фоне 0,15 М по нитрату лития, но на перхлорате лития оно протекает заметно медленнее. Обнаруженный факт объясняется тем, что анодная волна ФКМ-ДТЗ на перхлорате лития заметно сдвинута в сторону более положительных потенциалов по сравнению с волнами, получаемыми на ацетатном и нитратном фонах. Если проводить титрование при более положительных значениях напряжения (более 0,7 В) правая ветвь кривой становится прямолинейной. В этом случае расход титранта в КТТ как и на любом из изученных фоновых электролитов также соответствует образованию комплексоната Sb(III) раствором ФКМ-ДТЗ состава 1:3.

При изучении влияния величины внешнего напряжения на АТ W(VI) в качестве фоновых электролитов в исследуемые растворы вводились 0,1-0,3 М ацетаты калия и аммония. Напряжение на платиновых электродах поддерживалось в пределах 0,55-0,80 В. (рис.2.).

Подобная форма кривой объясняется тем, что до т.э. ток возникает за счет одновременного восстановления W(VI) на катоде и окисления растворителя на аноде (первый процесс может протекать с достаточно высокой скоростью при потенциале 0,15 В, а второй - при 0,4 В). За т.э. индикаторный ток обусловлен окислением на аноде ФКМ-ДТЗ и одновременным восстановлением кислорода на катоде, при этом образуется комплекс стехиометрического соотношения $\text{Me} : \text{Реагент} = 1:6$.

Рисунок 2. Кривые амперометрического титрования W(VI) раствором ФКМ-ДТЗ на фоне 0,25 М по ацетату калия в н-пропаноле при различных напряжениях.

Напряжение, В:

1-0,20; 2- 0,40; 3 - 0,60; 4 - 0,80.

В водных средах и безводной уксусной кислоте кривые АТ W(VI) раствором ФКМ-ДТЗ имеют совершенно иную форму. Обнаруженный факт объясняется тем, что вода и уксусная кислота в отличие

от н-пропанола не окисляются при потенциалах, достаточных для начала окисления ФКМ-ДТЗ.

Принимая во внимание установленное вольтамперное поведение всех компонентов реакции образования комплексоната W(VI) в исследуемом растворе, можно заключить, что АТ W(VI) растворами ФКМ-ДТЗ в ДМФА следует проводить при $\Delta E = 0,8-0,9$ В. В таких условиях до т.э. индикаторный ток будет обусловлен одновременным восстановлением W(VI) на катоде и окислением образующегося комплексоната W(VI) на аноде. Поскольку при этом концентрация W(VI) будет непрерывно падать от своего начального до практически нулевого значения, а комплексоната W(VI), наоборот, увеличиваться, то индикаторный ток будет сначала расти до максимального значения, достигаемого в момент оттитровывания некоторого содержания W(VI), а затем падать до небольшой величины в т.э. За этой точкой будет наблюдаться до некоторого момента растущий ток, обусловленный восстановлением комплексоната W(VI) на катоде и окислением свободного ФКМ-ДТЗ на аноде.

Эксперименты показали, что АТ Sn(IV) раствором МОФКМ-ДДТК-4 в смеси ДМФА и инертного растворителя, содержащей не более 50

об.% хлороформа и метилэтилкетона, 40 об.% бензола, 30 об.% толуола и 20 об.% четыреххлористого углерода, протекает значительно лучше, чем в индивидуальном ДМФА или ДМСО.

В связи с тем, что синтезированные реагенты МОФКМ-ДДТК-4 и ФКМ-ДТЗ не изучены как аналитические реагенты, а также тот факт, что они содержат серу и азот, то представляло интерес выяснить ход и результаты титрования неводных растворов Sn(IV), W(VI), Sb(III) этими реагентами, поэтому эксперименты проводили в протолитических средах с добавлением воды.

В таблице 1 приведены данные, полученные при титровании ионов растворами МОФКМ-ДДТК-4 и ФКМ-ДТЗ в присутствии различных количеств воды в среде уксусной кислоты и оптимальных количеств хлороформа. Можно лишь отметить, что под влиянием малых добавок воды, обуславливающих заметное увеличение электропроводности титруемого раствора, снижается омическое падение напряжения в нем, вследствие чего правая ветвь кривой АТ становится более крутой, положение и четкость выражения КТТ при этом несколько не изменяется.

Таблица 1.

Влияние добавок воды на результаты амперометрического титрования ионов Sn(IV), W(VI), Sb(III) растворами 4-МОФКМ-ДДТК и ФКМ-ДТЗ на фоне 0,25 М по ацетату калия и в смеси уксусной кислоты и хлороформа (1:1) ($\Delta E=0,95$ В)

Природа и содержание Ме, мкг		Конц. воды моль/л	Найдено Ме, мкг – ($P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$)	S	S _r
Sb(III)	45,04	1,39	46,03 $\pm$ 0,47	0,19	0,004
		2,75	45,92 $\pm$ 0,51	0,32	0,007
		4,16	46,25 $\pm$ 0,60	0,24	0,005
		5,55	46,80 $\pm$ 0,83	0,33	0,007
		7,38	47,12 $\pm$ 1,17	0,73	0,016
W(VI)	30,01	1,39	30,00 $\pm$ 0,55	0,22	0,007
		2,75	29,75 $\pm$ 0,84	0,53	0,180
		4,16	29,52 $\pm$ 0,92	0,37	0,013
		5,55	29,34 $\pm$ 0,94	0,59	0,020
		7,38	29,13 $\pm$ 1,02	0,64	0,022
Sn(IV)	21,96	1,39	22,45 $\pm$ 0,22	0,09	0,004
		2,75	21,57 $\pm$ 0,42	0,17	0,008
		4,16	21,21 $\pm$ 0,68	0,43	0,019
		5,55	22,23 $\pm$ 0,77	0,31	0,014
		7,38	21,79 $\pm$ 0,70	0,28	0,013

Однако, условия АТ ионов металлов сильно ухудшаются при сильном разбавлении титруемого раствора: резко снижается воспроизводимость и правильность определений (табл.1.), ток за т.э. становится недостаточно стабильным, что связано с переходом некоторой части ионов титруемых металлов в новую, малую по объему, но более богатую водой фазу, и соответственно не участием их в реакции. Кроме того, появляющийся за т.э. свободный реагент постепенно переходит из первой основной фазы (неводной) во вторую, обогащенную

водой, вследствие чего величина тока в цепи индикаторных электродов резко изменяется - снижается во времени. Эксперименты показали, что максимальное содержание воды зависит не только от природы и содержания инертного растворителя, но и в значительной мере и от фонового электролита.

Статистическую оценку точности разработанных методик подтвердили многократными параллельными повторениями каждого титрования различных количеств ионов исследуемых металлов растворами 4-МОФКМ-ДДТК и ФКМ-ДТЗ в уксусной кислоте, н-пропаноле, ДМСО, ДМФА и их смесях с

некоторыми инертными растворителями в присутствии 0,25 М ацетата калия и 0,15 М нитрата

лития при напряжении на индикаторном электроде в диапазоне 0,60-0,90 В.

Таблица 2.

Результаты амперометрического титрования различных количеств Sb(III) раствором 4-МОФКМ-ДДТК на фонах 0,25 М по ацетату калия и 0,15 М по нитрату лития в ДМСО ($\Delta E=0,60$ В)

Природа и концентрация фона, моль/л	Введено Sb(III), мкг	Найдено Sb(III), мкг ($P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S _r
Ацетат калия 0,25	13,32	13,32±0,17	3	0,092	0,007
	64,42	64,31±0,34	4	0,245	0,004
	177,70	176,40±1,53	3	0,62	0,004
	710,80	712,38±1,80	4	1,13	0,002
Нитрат лития 0,15	10,48	10,34±0,92	4	0,57	0,055
	41,91	41,65±1040	7	0,43	0,010
	167,64	166,28±1,66	4	1,04	0,006
	167,56	166,28±1,66	4	1,74	0,003

В качестве примера в табл. 2 приведены результаты определения Sb(III), обработанные методами математической статистики, которые показывают их высокую правильность и воспроизводимость.

Относительное стандартное отклонение (S_r) в большинстве случаев не более 0,055.

Выводы: Было установлено, что используемые органические реагенты в любой из вышеприведенных сред на платиновом дисковом аноде легко окисляются, благодаря чему эти реагенты с аналитической точки зрения весьма интересны и ценны как подходящие и специфичные титранты для амперометрического титрования Sn(IV), W(VI), Sb(III) в неводных средах.

Растворы необходимой концентрации, приготовленные в уксусной кислоте, являющейся протогенным растворителем, применяемым в аналитической

химии неводных растворов, отличаются высокой электропроводностью, что важно при амперометрической индикации КТТ.

В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что скорость проведения титрования ионов металлов возрастает в ряду: вода < н-пропанол < диметилформамид < уксусная кислота. Причем, в уксусной кислоте область плавного искривления между ветвями кривых титрования дает четкую и хорошо выраженную анодную волну с потенциалом полуволны в диапазоне 0,50-1,25 В в зависимости от кислотности используемой среды.

Амперометрическое титрование ионов Sn(IV), W(VI), Sb(III) растворами ФКМ-ДТЗ и МОФКМ-ДДТК-4 в неводных протолитических средах показывают возможность эффективного повышения селективности методик.

Список литературы:

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. // – М.: Химия. – 1979. – 304 с.
2. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И., Алов Н.В., Гармаш А.В., Барбалат Ю.А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа. // – М.: Высш. шк. – 2002. – 487 с.
3. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. – М.: Мир. – 1977.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия. – 2001.
5. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Электрохимические методы анализа. – М.: Колос. – 2005. – 348 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. – 1979.
7. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Васильев В.П. Физико – химические методы анализа. Практическое руководство. – М.: Химия. – 1964.
8. Харитонов Ю.Я. Аналитические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа. – 2008.
9. Yakhshieva Z The conditions for amperometric titration of the Ag (I) ion with sulfur-containing reagents. // Universum: Chemistry and Biology. Electronic scientific journal. - 2016. №4 (22).
10. Медведев Ю.Н. Протолитические равновесия в водных растворах. – М.: МПГУ. – 2011.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗЛИЧНЫХ СТОЛОВЫХ
СОРТОВ ВИНОГРАДА ФЕРГАНСКОЙ ДОЛИНЫ РЕСПУБЛИКЕ УЗБЕКИСТАН*Азизов Ақтам Шарипович**канд. техн. наук, доцент Ташкентского государственного аграрного университета,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: aktam.azizov@mail.ru**Юсупов Нурали Шералиевич**докторант Андижанского филиала Ташкентского государственного аграрного университета,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: yusupov.nurali@inbox.ru*CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL INDICATORS OF VARIOUS TABLE GRAPE VARIETIES
OF THE FERGHANA VALLEY, REPUBLIC OF UZBEKISTAN*Aktam Sh. Azizov**Ph.D. Associate Professor, Tashkent State Agrarian University
Uzbekistan, Tashkent**Nurali Sh. Yusupov**PhD student, Andijan branch of Tashkent State Agrarian University
Uzbekistan, Andijan*

АННОТАЦИЯ

В данной публикации приводятся материалы, полученные в результате исследований химико-технологических показателей различных столовых сортах винограда, выращенных в Ферганской долине Республики Узбекистан. Установлено, что сорт винограда «Мерс» по содержанию сухих веществ максимально подходит для длительного хранения.

ABSTRACT

This publication presents materials obtained as a result of studies of the chemical and technological parameters of various table grape varieties grown in the Ferghana Valley of the Republic of Uzbekistan. It was established that the grape variety "Merce" in terms of solids content is most suitable for long-term storage.

Ключевые слова: виноград, сорта, химический состав, сухие вещества, нитраты, кислотность.

Keywords: grapes, varieties, chemical composition, solids, nitrates, acidity.

За последние годы в Республике Узбекистан проводятся новые реформы в сельскохозяйственной структуре по развитию плодовоовощного сектора. Об этом свидетельствует принятое Постановление Президента Республики Узбекистан от 14 марта 2019 г. № ПП-4239 «О мерах по развитию сельскохозяйственной кооперации в плодовоовощной отрасли», в котором указаны комплексные меры, направленные на совершенствование плодовоовощной отрасли, в том числе на существенное увеличение посевных площадей, мощностей по хранению и переработке плодовоовощной продукции, активному привлечению средств международных финансовых институтов для развития данной отрасли [1].

Вместе с тем, анализ передового опыта в сфере производства, хранения, переработки и реализации плодовоовощной продукции свидетельствует о необходимости эффективного стимулирования развития кооперации производителей данной продукции с решением продовольственной безопасности. По мнению специалистов, для решения проблемы продовольственной безопасности в мире, также как и в Республике Узбекистан, определяющее значение имеет не только увеличение производства сельскохозяйственной продукции, но и максимально возможное сохранение качества пищевой и биологической ценности пищевого сырья и продуктов питания с ми-

нимальными потерями на различных этапах - выращивания, сбора и упаковки, транспортировки, хранения, переработка и т.д. [2; 3; 4].

При изучении, каждый из этих этапов имеет свою специфику. Например, на сегодняшний день, как показывает практика, в зависимости от химико-технологических показателей сырья, потери урожая при хранении, вызванные только фитопатогенами, составляют от 20% до 40% [2,4,5]. В этой связи, целью наших исследований стало изучение степени сохранности столовых сортов винограда, возделываемых в Ферганской долине Республике Узбекистан, при хранении в современных холодильных камерах. Одной из основных задач являлось определение химико-технологических показателей столовых сортов винограда Ферганской и Андижанской областей республики.

Как известно, «хранение винограда» это комплекс технологических приемов, направленных на сохранение гроздей в свежем виде в течение длительного периода без заметного изменения их качества. Для нашей Республики хранение известно с глубокой древности, однако промысловое значение оно приобрело лишь после отмены законов «хлопковой власти». На сегодняшний день Узбекистан считается одним из лидирующих государств, применяющих методы искусственного охлаждения для хранения плодовоовощной продукции. Но, несмотря на это, недостаточно научных данных, связанных с изучением условий хранения отечественных столовых сортов винограда в холодильных камерах с искусственным охлаждением. Это связано с тем, что особенность винограда, как объекта хранения, заключается в неоднородности основных структурных элементов (ягод, гребней) по возрасту и химико-технологическим показателям.

Научные работы проводились по изучению технологических параметров различных столовых сортов винограда, по таким важнейшим показателям как сухие вещества, содержание нитратов, pH соковой

среды винограда. При длительном хранении винограда обязательны следующие правила: закладка сорта с хорошей лежкостью, преимущественно средних и поздних сроков созревания, с толстой кожицей и плотной мякотью; уборка урожая в сухую теплую солнечную погоду после высыхания росы (недопустима в туман и в жаркое время дня). Срезку гроздей нужно вести вручную, выборочно, во время уборки использовать ножницы с тупыми концами, чтобы не повредить ягоды, гроздь держать за греб, не ножку, не стирая с ягод пруиновый налет.

Научные исследования проводились в различных регионах республики, Олтиарикском районе Ферганского вилоята и Богишамолском районе Андижанского вилоята. Хотя эти области похожи по природным условиям, но отличается по высоте над уровнем моря, который считается немало важным показателем для выращивания винограда. Например, Олтиарик находится – 400-450 м, тогда как Булокбоши – 700 м над уровнем моря. При определении этих показателей использовались следующие общеизвестные методики: определения содержания растворенных сухих веществ по ГОСТу ISO 2113-2013, принятым советом по “Сертификация и Международной метрологии”, содержания нитратов по ГОСТу 29270-95. «Методы определения нитратов», показания pH-среды определяли потенциометрическим методом. Для определения химико-технологических показателей были выбраны сады фермерских хозяйств и оптимальное время года для спелости поздних столовых сортов винограда. По выбору сортов были подобраны сорта, которые, по мнению специалистов, подлежат большому спросу предпринимателями, имеют хорошее качество при длительном хранении с искусственным охлаждением. При этом, по Ферганскому вилояту были выбраны следующие столовые сорта: «Хусайни», «Мерс» и «Дамский», по Андижанскому вилояту: «Кетмонсон», «Нимранг», «Андижан кора» и «Ризамат ота». Ниже, на рис. 1 приведены приборы, которые применялись для определения химико-технологических показателей.

Рисунок 1. Приборы для определения химико-технологических показателей различных столовых сортов винограда

а) урожай сорта Дамский; б) нитратор; в) рефрактометр ;г) рН-метр

Экспериментальные опыты по изучению начальных химико-технологических показателей проводились в Ферганском и Андижанском вилоятах

в сентябре 2019 года. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1.

**Результаты определения химико-технологические показателей столовых сортов винограда
возделенной на Ферганской долины**

Вило ят	Сорта виноградов	Содержания сухих веществ, %	Содержания нитратов мг / кг	Показатель кислотности pH	
Фергана	Хусайни	18.8±0.02	60	4.35	
	Мерс	21,55±0.02	74	4	
	Дамский	19,5 ±0.02	61	4,5	
Андижан	Кетмонсоп	18,2 ±0.02	58	4.30	
	Нимранг	16,9±0.02	70	3.62	
	Андижон қора	18,3±0.02	64	3.95	
	Ризамат ота	19,6 ±0.02	53	4.18	

Как видно из данных таблицы, самый высокий показатель содержания растворенных сухих веществ принадлежал сорту Мерс, выращенному в Олтиарикском районе Ферганского вилоята, и составляет 21,55 ±0.02 %, а самый низкий показатель наблюдается в составе сорта винограда Нимранг – 16.9±0.02 Блокбошинского района Андижанского вилоята.

Количество содержания нитратов было определено в объеме 74 мг/кг в составе Мерс, а самый низ-

кий уровень нитратов - 58мг/кг в составе сорта Кетмонсоп. Высокий показатель кислотности сока винограда был определен в составе сорта Дамский - 4.5, а самый низкий в сорте Нимранг – 3.62.

Исследования показали, что по химико-технологическим показателям, с точки зрения спелости, для хранения с искусственно охлажденным воздухом наиболее лучше подходит сорт винограда «Мерс», выращенный в фермерских хозяйствах Олтиарикского района Ферганского вилоята.

Список литературы:

1. Постановления Президента Республики Узбекистан от 14 марта 2019 года № ПП-4239//lex.uz.
2. Файзиев Ж.Н The influence of growth regulators on the fertility of seedless Tarnau sort. // International journal of science and research (IJSR). –India, Raipur, Chhattisgrah, 2019.-Volume 8.-Issue 1. 1120-1122. (N23)
3. Мирзаев М.М и др. Ампелография Узбекистана. Ташкент: «Узбекистан», 1984
4. Абдуллабекова А.Д. и др. Хранение сорта Молдова при различных режимах // Виноделие и виноградарство, 2014, № 1, с. 41-43.
5. Потапенко А.Ю. и др. Хранение столового винограда в зависимости от его сортовых особенностей // Виноделие и виноградарство, 2004, № 3, с. 38-39.
6. Youssef K., Roberti S.R., (2014) Applications of salt solutions before and after harvest affect the quality and incidence of postharvest gray mold of “Italia” table grapes. Postharvest Biol. Technol. (87), 95-102.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОФОБНОГО ТЕКСТИЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Набиев Набижон Донёрович

доктор философии по химическим наукам (PhD), кафедра химической технологии,
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности (ТИТЛП),
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nabiyev_nabijon@mail.ru

Абдусаматова Дилфуза Озотовна

канд. хим. наук, доцент, кафедра химии, ТИТЛП,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Джалилов Шухрат Суратович

канд. хим. наук, доцент, кафедра химии, ТИТЛП,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Рафиков Адхам Салимович

д-р хим. наук, профессор, кафедра химии, ТИТЛП,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: asrafikov@mail.ru

OBTAINING AND PROPERTIES OF HYDROPHOBIC TEXTILE MATERIAL

Nabijon Nabiev

Doctor of philosophy (PhD) in Chemical sciences, department chemical technology,
Tashkent institute of textile and light industry (TITLI),
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Dilfuza Abdusamatova

Candidate of chemical sciences, associate professor, department chemistry, TITLI,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Shuxrat Djalilov

Candidate of chemical sciences, associate professor, department chemistry, TITLI,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Adham Rafikov

Doctor of chemical sciences, professor, department chemistry, TITLI,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

На основе анализа современной тенденции создания гидрофобных текстильных материалов получены и исследованы свойства двух видов гидрофобных материалов. Материал, полученный обработкой раствором амида высшей карбоной кислоты в уксусной кислоте и акриловой эмульсии, проявляет умеренную гидрофобность. Гидрофобность оценена по времени впитывания воды материалом, которая после обработке в 7-8 раз увеличивается. При гидрофобной обработке х/б полотна полиперфторакилатом и олигомерным диизоцианатом, при незначительном расходе реагентов, внешний вид, физико-механические и санитарно-гигиенические свойства материала не ухудшаются, а гидроизоляционные свойства значительно улучшаются. Нанесение гидрофобных веществ в материал производится в существующих агрегатах для заключительной отделки текстильных полотен.

ABSTRACT

Based on the analysis of the current trend in the creation of hydrophobic textile materials, the properties of two types of hydrophobic materials are obtained and investigated. The material obtained by treatment with a solution of the amide of higher carboxylic acid in acetic acid and acrylic emulsion exhibits moderate hydrophobicity. Hydrophobicity is estimated by the time of water absorption by the material, which after processing increases by 7-8 times. In hydrophobic treatment of cotton fabric with polyperfluoroacrylate and oligomeric diisocyanate, with a small consumption of reagents, the appearance, physical, mechanical and sanitary-hygienic properties of the material do not deteriorate, and the water-proofing properties are significantly improved. The application of hydrophobic substances to the material is carried out in existing units for the final finishing of textile fabrics.

Ключевые слова: гидрофобный текстильный материал, целлюлоза, акриловая и перфторакриловая эмульсия, диизоцианат.

Keywords: hydrophobic textile material, cellulose, acrylic and perfluoroacrylic emulsion, diisocyanate.

Введение

В эпоху высокотехнологичного производства, специализации отраслей экономики, возрастания потребления природных, особенно энергетических ресурсов, объемы производства специальных текстильных материалов для защиты объектов и работающих непрерывно увеличивается. В этом плане наиболее перспективной, способной сохранить целевые свойства материалов в процессе эксплуатации является метод химического закрепления веществ, придающих специальные свойства, к волокнам основного материала. За последние годы в мире предложены различные композиции для придания гидрофобных свойств текстильным материалам. Натуральные текстильные волокна – целлюлоза, белок (фиброин, коллаген, кератин) содержат активные функциональные группы и могут вступить во взаимодействие с функциональными группами модифицирующих веществ, придающих гидрофобные свойства. Целью данной работы является анализ имеющихся гидрофобных материалов, получение нескольких вариантов гидрофобных текстильных материалов с использованием азот и фторсодержащих олигомеров, взаимодействующих целлюлозой, сравнительная оценка их гидроизоляционных и физико-механических свойств.

Вещества, придающие текстильным материалам гидрофобность, состоят из неполярных молекул, значительно уменьшают смачиваемость полотна. При этом материал после обработки должен сохранять положительные качества – внешний вид, текстуру, физико-механическую прочность, воздухопроводность и другие санитарно-гигиенические свойства. Некоторые вещества придают материалу умеренную гидрофобность, уменьшая впитывание воды некоторое время. Другие же вещества придают материалу абсолютные водоотталкивающие свойства, в котором происходит полное растекание капли воды. Такие материалы принято называть «супергидрофобными».

Одним из первых веществ, используемых для гидрофобной обработки материалов, были кремнийорганические вещества, различные варианты которых применяются и в настоящее время. Целлюлозу химически гидрофобизировали с помощью винилтриметоксисилана и N-(2-аминоэтил) -3-аминопро-

пилтриметоксисилана [1], 3-метакрилоксипропилтриметокси-силана [2]. По мнению исследователей, ткань из полиэтилентерефталата, модифицированная неорганическими покрытиями на основе метилтриметоксисилана, демонстрирует превосходную устойчивость к различным типам повреждений при износе, имитируя тем самым супергидрофобные биологические материалы [3]. Для гидрофобной отделки текстильных материалов использованы кремнийорганические соединения на основе олиго (этокси) силоксана [4].

Предпринята попытка изготовления нановолокнистых мембран из супер гидрофобного электроформованного полиакрилонитрила/полиуретана/ диоксида титана, и мембраны продемонстрировали водонепроницаемости и воздухопроницаемости путем модификации покрытия с помощью 2-гидрокси-4-н-октоксибензофенон и фторированный акриловый сополимер [5]. SiO₂-покрытия и неорганические/органические полимерные гибридные покрытия были нанесены на текстиль, водопоглощение обработанного текстиля уменьшилось, и достаточно высокие значения были достигнуты только с сильно разбавленными растворами для покрытия. Для достижения гидрофобных текстильных свойств золь был модифицирован перфтороктилтриэтоксисилоном [6].

Для придания специальных свойств текстильным материалам используется привитая сополимеризация к макромолекулам текстильных волокон [7]. Для получения гидрофобных материалов синтезированы привитые сополимеры полистирола с этилцеллюлозой [8] и целлюлозой [9]. Поверхностная обработка тканей из хлопка, полиамида и полиэфира проводилась в высокочастотной плазме холодного воздуха с последующей реакцией прививки стиролом и химической обработкой специальными гидроизоляционными продуктами [10]. Гидрофобные свойства полученных материалов оценивали путем определения времени поглощения и угла контакта капли воды на поверхности. Чтобы улучшить водоотталкивающую способность хлопчатобумажной ткани, хлопчатобумажную ткань прививали с использованием мономера гексафторбутилметакрилата методом радикальной полимеризации с переносом атома [11]. Прививка поликапролактама [12], полиуретана [13] способствует приданию гидрофобных свойств целлюлозе.

Фторсодержащие средства, обладающие превосходными гидрофобными и олеофобными свойствами, являются хорошими отделочными средствами, используемыми для обработки текстильных, кожаных, бумажных и других поверхностей [14]. Полимеризация гомогенного раствора высокофторированных акриловых мономеров может быть достигнута в сверхкритическом диоксиде углерода [15] и растворе различных углеводородных мономеров [16] с использованием методов свободных радикалов.

Для придания гидрофобных и водоотталкивающих свойств текстильным материалам используются гидроксилсодержащие соединения и диизоцианаты: полиэтиленгликоль и толуилен-2,4-диизоцианат [17], поликапролактон, фенил изоцианат и 2,4-диизоцианат [18], толуилен-2,4-диизоцианат и полиэфиры с концевыми ОН-группами [19].

Наночастицы очень интересны из-за их поверхностных свойств, которые позволяют придавать обычным продуктам новые функциональные возможности [20]. Нанотехнология на молекулярном уровне может использоваться для развития желаемых текстильных характеристик, в том числе водоотталкивающих свойств [21]. Водоотталкивающие свойства в наномасштабе с использованием нефторированных соединений золь-гель методом стали важной проблемой при модификации поверхности. Наночастицы кремнезема, которые получают этим способом, наносят на текстильную поверхность путем модификации гидрофобных силанов и силановых сшивателей [22]. Покрытие текстиля химически или физически модифицированными золями кремнезема с диаметром частиц менее 50 нм позволяет многократно изменять их физико-механические, оптические, электрические и биологические свойства [23]. Пористая мембрана, состоящая из бамбукового целлюлозного волокна с наночастицами Ag/Ag₂O, может придать мембране угол контакта с водой 140±3,0°, что свидетельствует о значительном уменьшении смачиваемости [24].

Анализ известных работ показал, что для придания гидрофобности текстильным материалам, следует обрабатывать их с неполярными веществами,

которые химически связываются с волокнами или образуют не растворимую пленку на их поверхности. Растворы и композиции придают водоотталкивающие свойства материалам в различной степени в зависимости от состава и назначения. В литературе нет достаточной информации о промышленной реализации какого-либо метода придания гидрофобных свойств, некоторые работы носят чисто научный характер, отсутствуют данные о технологии нанесения, не вписываются в традиционную технологию аппретирования текстильных материалов, требуют дополнительного оборудования, разработки и доработки методов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются х/б полотно, амид высшей карбоновой кислоты, акриловая эмульсия, эмульсия полиперфторакилата, эмульсия олигомерного диизоцианата, уксусная кислота, персульфат калия.

Подготовка текстильного материала. Для удаления воско-жировых примесей и остатка шпиктующего вещества суровую ткань нагревают в мыльно-содовом растворе, содержащем 5 г/л мыла и 10 г/л соды, при температуре 90-95°C в течение 2 часов. Затем ткань промывают и выдерживают в 3%-ном растворе гидроксида натрия в течение 1 часа.

Аппретирование материала амидом высшей карбоновой кислоты. Необходимое количество амида растворяют в уксусной кислоте, добавляют акриловую эмульсию, персульфат калия и воду. Смесь тщательно перемешивают в электрическом смесителе до образования однородной эмульсии без включений, комочков и не диспергировавшихся частиц. Композицию наносят на подготовленный текстильный материал в пропитывающей ванне отделочного оборудования. Пропитанный текстильный материал проходит через отжимные валики (остаточный привес 100-120%), сушится при комнатной температуре, далее подвергается термической обработке при температуре 120-140°C (рис. 1).

Рисунок 1. Схема получения гидрофобного текстильного материала

Аппретирование материала перфторполимером и диизоцианатом. Эмульсию полиперфторакилата и олигомерного диизоцианата разбавляют водой и вносят в ванну для пропитки. Композицию наносят на подготовленный текстильный материал в пропитывающей ванне отделочного оборудования. Пропитанный текстильный материал проходит через от-

жимные валики (остаточный привес 80-100%), сушится при температуре 60-70°C, далее подвергается термической обработке при температуре 150-170°C.

Физико-механические свойства текстильных материалов (поверхностная плотность, устойчивость к истиранию, воздухопроводность, водоупорность, прочность и относительное удлинение при растяжении) исследованы на сертификационном центре

«CENTEXUZ» ТИТЛП по известным методикам согласно стандартам DIN 51 221, DIN 53 834, ISO 2062 [25].

ИК-спектры записывали в таблетках бромида калия на спектрометре System 2000 FT-IR фирмы Parker–Elmer в интервале длин волн 400–4000 см⁻¹. Отнесение характеристических полос поглощения проводили согласно литературным данным [26].

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные исследования проведены с целью оценки возможности использования некото-

рых гидрофобизирующих веществ для получения супергидрофобного текстильного материала, в том числе в разработке гидроизоляционного полотна для укрытия хлопкового бунта.

Произвели обработку поверхности х/б ткани гидрофобной композицией, содержащей амид высшей карбоновой кислоты (АВКК) – 25-150 г/л, уксусную кислоту – 10-35 г/л, акриловую эмульсию – 50-150 г/л, персульфат калия – 1% от массы амида. Исследована зависимость гидрофобных свойств материала от концентрации компонентов композиции и режимов формирования гидрофобного слоя (табл. 1).

Таблица 1.

Зависимость времени впитывания воды материалом от концентрации амида карбоновой кислоты, акриловой эмульсии и уксусной кислоты.

№	Концентрация вещества, г/л			Время впитывания, мин
	АВКК	Акриловая эмульсия	Уксусная кислота	
1	0	0	0	2
2	25	200	25	4
3	50	200	25	10
4	100	200	25	15
5	125	200	25	15
6	100	50	25	8
7	100	100	25	12
8	100	250	25	15
9	100	200	10	10
10	100	200	15	12
11	100	200	20	14
12	100	200	30	15

Определены предельные концентрации АВКК – 100 г/л, акриловой эмульсии – 200 г/л и уксусной кислоты – 25 г/л, выше которых время впитывания не увеличивается. Влияние температуры термообработки исследовано в интервале 80-160°C, максимальная время впитывания достигнута при 140°C и времени 10 мин. Наряду с ухудшением впитывания воды, увеличивается краевой угол смачивания, безусловно гидрофобность обработанного материала повышается. Но при обработке материала композицией на основе АВКК эффекта растекания капли воды не наблюдается, т.е. материал не оказался супергидрофобной.

При обработке текстильного полотна другим составом, содержащим эмульсию полиперфтораакрилата 30-40 г/л, эмульсию олигомерного диизоцианата 10-15 г/л, получен супергидрофобный материал, который не впитывает воду и в котором наблюдается раскатывание капли воды. Исследуя влияние количества компонентов композиции, режимов сушки и термообработки определены оптимальные технологические параметры – сушка при температуре 70°C в течение 2 часов, термообработка при 160°C в течение 3 минут.

Для выяснения химизма процессов были сняты ИК-спектры исходных веществ и продуктов их взаимодействия (рис. 2). В ИК-спектрах волокон материала наблюдаются полосы поглощений, характерных для целлюлозы [27]. Полоса поглощения при 2906 см⁻¹ относится к валентным колебаниям при 1373 см⁻¹ –

к деформационным колебаниям СН-групп, при 1457 см⁻¹ – к валентным колебаниям СН₂-групп, при 1164 см⁻¹ – к деформационным колебаниям ОН- и групп. Валентные колебания СОС мостика имеют полосу поглощений при 1060 см⁻¹ (асимметричные) и 895 см⁻¹ (симметричные). Полосу поглощений при ~1637 см⁻¹ исследователи относят к колебаниям молекул адсорбированной воды. Широкая полоса поглощения при 3435 см⁻¹ относится к валентным колебаниям гидроксильных групп.

В ИК-спектре волокон, обработанных гидрофобной композицией сохраняются основные полосы поглощений целлюлозы, вместе с тем наблюдается смещение некоторых полос и появление новых полос поглощения в областях 1715, 1690, 1521 см⁻¹. Новые полосы поглощений относятся, скорее всего, к валентным колебаниям новых π-связей карбонильной группы, С–N связей уретановой группы продукта взаимодействия целлюлозы с диизоцианатом.

Полоса поглощений в области 2890-2900 см⁻¹ считается ответственным за аморфную область целлюлозы, а полоса поглощений в области 1370-1375 см⁻¹ – за кристаллическую область [28]. Чем больше интенсивность сигнала (площадь, разграниченная спектральной и базовой линиями), тем больше соответственно степень кристалличности или аморфности целлюлозы. В спектре обработанных волокон наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения при 1373 см⁻¹, большое число резких полос,

что связано с наличием больших областей высокой молекулярной и структурной упорядоченности.

Рисунок 2. ИК-спектры волокон необработанного (а) и обработанного (б) гидрофобной композицией х/б полотна

При термообработке происходит полиприсоединение с образованием сетчатой структуры, которую можно представить следующей схемой:

Исследованы физико-механические свойства обработанных и необработанных гидрофобной композицией текстильных полотен (табл. 2).

Таблица 2.

Зависимость физико-механических свойств полотен от гидрофобной обработки

Полотно	Не обработанное	Обработанное
Число нитей на 10 см, шт.		
Основа	200х2 крученая	200х2 крученая
Уток	90х2 крученая	90х2 крученая
Поверхностная плотность, g/m ²	502,4	546,4
Прочность к истиранию, циклы	23000	26500
Прочность (относительное удлинение) при разрыве, N (%):		
Основа	865 (21)	855 (38)
уток	432 (15)	499 (12)
Воздухопроводность, см ³ /см ² ·сек	2,85	3,05
Водоупорность, H ₂ O mm	90	385

По данным таблицы 2 получены положительные результаты. После гидрофобной обработки при сохранении, даже незначительном улучшении основных физико-механических и санитарно-гигиенических свойств, водоупорность полотна возрастает более чем в 4 раза. Материал с такими свойствами можно использовать как гидроизоляционное брезентовое полотно для укрытия хлопковых бунтов.

Выводы

Гидрофобная обработка текстильного материала акриловой эмульсией и раствором амида высшей карбоновой кислоты уменьшает впитывание влаги в несколько раз, образуется материал с умеренной гидрофобностью. При гидрофобной обработке х/б полотна эмульсией полиперфторакрилата и олигомерного диизоцианата образуется супергидрофобный текстильный материал, которую рекомендуется использовать для гидроизоляционного укрытия хлопковых бунтов.

Список литературы:

1. Wolski K., Cichosz S., Masek A. Surface hydrophobisation of lignocellulosic waste for the preparation of biothermoelastoplastic composites // *European Polymer Journal*. 2019, V. 118. P. 481-491.
2. Yu Q., Yang W., Wang Q., Dong W., Du M., Ma P. Functionalization of cellulose nanocrystals with γ -MPS and effect on the adhesive behavior of acrylic pressure sensitive adhesives // *Carbohydrate Polymers*. 2019, V. 217. P. 168-177.
3. Rosu C., Lin H., Jiang L., Breedveld V., Hess D.W. Sustainable and long-time 'rejuvenation' of biomimetic water-repellent silica coating on polyester fabrics induced by rough mechanical abrasion // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018, V. 516. P. 202-214.
4. Кольцова Ю.А. Теоретическое обоснование и разработка технологии гидрофобной отделки текстильных материалов с использованием кремнийорганических соединений на основе олиго(этокси)силоксана. Дисс. канд. тех. наук. Москва, 2001. <https://www.dissercat.com/content/teoreticheskoe-obosnovanie-i-razrabotka-tekhnologii-gidrofobnoi-otdelki-tekstilnykh-material>
5. Xu Y., Sheng J., Yin X., Yu J., Ding B. Functional modification of breathable polyacrylonitrile/polyurethane/TiO₂ nanofibrous membranes with robust ultraviolet resistant and waterproof performance // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017, V. 508. P. 508-516.
6. Mahltid B., Fischer A. Inorganic/organic polymer coatings for textiles to realize water repellent and antimicrobial properties – A study with respect to textile comfort // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2010, V. 48, Issue 14. P. 1562-1568.
7. Nabiev N., Md. Raju A., Quan H., Rafikov A. Extraction of collagen from cattle skin and synthesis of collagen based flame retardant composition and introduction into cellulose textile material by graft copolymerization // *Asian Journal of chemistry*. 2017, V. 29, №11. P. 2470-2475.
8. Shen, D.a, Yu, H.a, Huang, Y. Synthesis of graft copolymer of ethyl cellulose through living polymerization and its self-assembly // *Cellulose*. 2006, V. 13, Issue 3. P. 235-244.
9. Roy D., Guthrie J.T., Perrier S. Graft polymerization: Grafting poly(styrene) from cellulose via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) polymerization // *Macromolecules*. 2005, V. 38, Issue 25. P. 10363-10372.
10. Loghin C., Muresan R., Ursache M., Muresan A. Surface treatments applied to textile materials and implications on their behavior in wet conditions // *Industria Textila*. 2010, V. 61, Issue 6. P. 284-290.
11. Li S.W., Xing T.L., Li Z.X., Chen G.Q. Water repellent finishing on cotton fabric via atom transfer radical polymerization // *Journal of Donghua University*. 2015, V. 32, Issue 1. P. 7-12.
12. Mohammed K., Julien B., Mohamed N.B. Cellulose surface grafting with polycaprolactone by heterogeneous click-chemistry // *European Polymer Journal*. 2008, V. 44. P. 4074-4081.
13. Barbara Pilch-Pitera. Blocked polyisocyanates containing monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as crosslinking agents for polyurethane powder coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2013, V. 76. P. 33-41.
14. Zhou Y.M., Huang J.Y., Xu Q.H. Advances in fluorine-containing finishing agents // *Huagong Xiandai/Modern Chemical Industry*, 2001. V. 21, Issue 5. P. 9-12.
15. DeSimone J.M., Guan Z., Elsbernd C.S. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide // *Science*. 1992, V. 257, Issue 5072. P. 945-947.
16. Thomas R.R., Anton D.R., Graham W.F., Darmon M.J., Sauer B.B., Stika, K.M., Swartzfager, D.G. Preparation and surface properties of acrylic polymers containing fluorinated monomers // *Macromolecules*. 1997, V. 30, Issue 10. P. 2883-2890.
17. Баданова А.К., Кричевский Г.Е., Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж., Баданов К.И. Разработка и исследование нового способа гидрофобной отделки целлюлозных текстильных материалов // <https://pandia.ru/text/80/641/23775.php>
18. Paquet O., Krouit M., Bras J., Thielemans W., Mohamed M. Surface modification of cellulose by PCL grafts // *Acta Materialia*. 2010, V. 58. P. 792-801.
19. Ibrahim N.A., Amr A., Eid B.M., Almetwally A.A., Mourad M. M. Functional finishes of stretch cotton fabrics // *Carbohydrate Polymers*, 2013. V. 98. P. 1603- 1609.
20. Rivero P.J., Urrutia A., Goicoechea J., Arregui F.J. Nanomaterials for Functional Textiles and Fibers // *Nanoscale Research Letters*. 2015, V. 10, Issue 1. P. 1-22.
21. Sawhney A.P.S., Condon B., Singh K.V., Pang S.S., Li G., Hui D. Modern Applications of Nanotechnology in Textiles // *Textile Research Journal*. 2008, V. 78, Issue 8. P. 731-739.

22. Erayman Y., Korkmaz Y. Modification of superhydrophobic textile surfaces with sol-gel method by using nonfluorinated compounds // *Tekstil ve Muhendis.* 2017, V. 24, Issue 105. P. 41-52.
23. Mahltid B., Haufe H. Bottcher H. Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings // *Journal of Materials Chemistry.* 2005, V. 15, Issue 41. P. 4385-4398.
24. Wang Y., Zhang X., Zhang X., Zhao J., Zhang W., Lu C. Water repellent Ag/Ag₂O bamboo cellulose fiber membrane as bioinspired cargo carriers // *Carbohydrate Polymers.* 2015, V. 133. P. 493-496.
25. Методическое указание по выполнению научно-исследовательских и лабораторных работ по испытанию продукции текстильного назначения. Ташкент: ТИТЛП, 2007, 96 с.
26. Тарасевич Т.Б. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва: МГУ, 2012, 55 с.
27. Дехант И, Данц Р, Киммер В, Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров, Химия, Москва, 1976, 472 с.
28. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Пер. с англ., М.: Мир, 1983, ч.1. С.251.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТЕПЛОТУ СМАЧИВАНИЯ
И НАБУХАНИЯ ДУШИЦЫ МЕЛКОЦВЕТКОВОЙ (*ORIGANUM TITTANTHUM*)*Аминов Собир Нигматович**д-р хим. наук, профессор, Ташкентский фармацевтический институт,
Узбекистан, г. Ташкент**Авезов Хасан Тиллаевич**канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой химии, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: avezov_65@mail.ru**Ахмадова Дилноза Ашраф кизи**магистрант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара**Жалилов Шерали Некбоевич**магистрант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара*INFLUENCE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES ON THE HEAT OF WETTING
AND SWELLING OF THE SMALL-FLOWER SHOWER (*ORIGANUM TITTANTHUM*)*Aminov Sobir**Doctor of chemical Sciences, Professor Tashkent pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent**Avez Hasan**Head of the Department of Chemistry, candidate of chemical Sciences, associate Professor, Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara**Ahmadova Dilnoza**master's degree, Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara**Jalilov Sherali**master's degree, Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

На основании сравнительного изучения теплот смачивания и набухания дисперсии сырья душицы мелкоцветковой в воде и водных растворах ПАВ (алкиларил-сульфонатов) с использованием полумикрокалориметра, установлено, что в присутствии ПАВ значения теплоты смачивания снижаются до ККМ (критическая концентрация мицеллообразования); после ККМ наблюдается рост теплоты смачивания (0,35-4,50 Дж/г); степень набухания дисперсии сырья в присутствии ПАВ на 42-45% больше, по сравнению с чистым растворителем - водой. Механизм влияния ПАВ на процесс экстракции объясняется с точки зрения теории гидрофобных взаимодействий в системе ПАВ – вода – растительное сырье.

ABSTRACT

Based on a comparative study of the heats of wetting and swelling of the dispersion of raw oregano finely flowered in water and aqueous solutions of surfactants (alkylaryl sulfonates) using a semi-microcalorimeter, it was found that in the presence of surfactants, the values of wetting heat are reduced to CMC (critical micelle concentration); after CMC, an increase in heat of wetting is observed (0.35-4.50 J / g); the degree of swelling of the dispersion of raw materials in the presence of surfactants is 42-45% higher compared to a pure solvent - water. The mechanism of the influence of

surfactants on the extraction process is explained from the point of view of the theory of hydrophobic interactions in the surfactant – water – vegetable cheese system.

Ключевые слова: лекарственные растения, душица мелкоцветная алкиларил-сульфонат, ПАВ, тепловой эффект, удельная поверхность, теплота смачивания.

Keywords: medicinal plants, oregano, small-colored alkylaryl sulfonate, surfactant, thermal effect, specific surface area, heat of wetting.

Как уже сообщалось, в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) усиливается экстракция эфирных масел из растений и увеличивается их выход [1, 2]. При этом наблюдается смачивание растений, набухание оболочки клетки и доведение до состояния полупроницаемости (мембраны) и происходят такие коллоидно-химические процессы, как солибилизация, диффузия и перенос массы [3], в основе которых лежат многие коллоидно-химические закономерности, в частности, теория гидрофобного взаимодействия [4, 5].

Данная статья посвящается изучению влияния ПАВ на тепловой эффект таких процессов, как смачивание и набухание экстрагируемого растения, а также освещению закономерностей зависимости выхода эфирного масла от концентрации раствора.

Душица мелкоцветковая, использованная в опытах, собрана в 2019 году в период цветения на склонах малых гор Чимгана Бостанлыкского района Ташкентской области. Сушили в тени на открытом воздухе, после чего измельчали до состояния порошка (размер частиц 1,0-0,2 мм).

В качестве поверхностно-активного вещества использовали алкиларилсульфонаты (ААС), полученные на основе ароматических углеводов газового конденсата. Концентрация мицеллообразования в водном растворе 3,04 ммоль/л [6].

Тепловые эффекты смачивания и набухания растения в воде или водных растворах ААС измеряли с помощью полумикрокалориметра [7], изготовленного на основе калориметра Шоттки при 285 ± 1 К [8]. Точность калориметрических измерений 0,75 Дж/моль.

Ход определения: сначала достигали того, чтобы движение мениска жидкости (нагретого толуола) в капилляре, установленного горизонтально по отношению уровня калориметра, с течением времени оставалось постоянным. После этого калориметрическую ампулу, содержащую образец (0,5-0,7 г), разбивали в смачивающей жидкости (30 мл). За счет теплоты, выделяемой в результате смачивания в жидкости образца, жидкость в капилляре начинает двигаться. Сперва быстро, а с течением времени замедляется и в конце процесса в калориметрической системе устанавливается равновесие. Таким образом, процесс смачивания имеет кинетический характер и

при изменении теплового эффекта от времени (кривая $Q-t$) наблюдаются три стадии: первая – быстрая, вторая – медленная и третья – неподвижная.

Учитывая, что тепловой эффект смачивания растения со временем продолжается за счет процесса набухания, то в качестве теплоты набухания принимали тепловой эффект второй стадии смачивания, и как показано на рисунке 1, определяли ее по точке пересечения касательных, проведенных от исходного и конечного (прямолинейного) отрезка прямой $Q-t$ [8].

Общее значение теплового эффекта смачивания (Q), выделяемого при добавлении в воду высушенного и измельченного сырья душицы мелкоцветковой, по результатам опытов равно 3,04 Дж/г. С помощью этого значения рассчитывали удельную поверхность (S) одного грамма смачиваемого растения. Для этого принимали во внимание, что смачивание идет равномерно, молекулы воды соединяются с поверхностью твердого тела и образуется немолкулярный адсорбционный слой [9, 10]. В таком случае

$$S = \frac{Q}{q_1} = \frac{3,04 \cdot 4,186 \cdot 10}{116} = 10,97 \text{ см}^2/\text{г}$$

где q – полная энергия поверхности воды между фазами жидкость–пар, которая равна $116 \cdot 4,188 \cdot 10^7$ Дж/см².

В объеме воды имеются ассоциаты (s -структура), образованные за счет водородных связей между молекулами воды, а также взаимно не связанные свободно двигающиеся (трансляционные) молекулы (h -структура). При постоянной температуре отношение этих структур – число постоянное [11]. Алкиларилсульфонаты относятся к группе поверхностно-активных веществ, укрепляющих структуру воды [5]. Молекулы (или ионы) вещества размещаясь в “пустотах” между s -структурами (интерстициальное растворение), усиливают связи между молекулами воды; вероятность перехода h -структуры в s -структуру повышается. Число трансляционно двигающихся молекул воды уменьшаются. В результате, значение теплового эффекта смачивания дисперсии изучаемого растения понижается на 0,87 Дж/г.

Рисунок 1. Влияние ПАВ на интенсивность экстракции эфирных масел из сырья душицы мелкоцветковой:
 1 – зависимость тепловых эффектов смачивания и набухания растения-сырца от концентрации ПАВ;
 2 – зависимость выхода эфирных масел от концентрации ПАВ; 3 – коэффициент набухания растения-сырца в воде за единицу времени; 4 – коэффициент набухания растения-сырца в растворе ПАВ за единицу времени

Увеличение количества поверхностно-активного вещества в растворе, прежде всего, дает возможность взаимного связывания молекул растворенного вещества: при постоянной температуре отношение s - и h -структур в некоторой степени становится неизменным. В результате тепловой эффект смачивания душицы мелкоцветковой в растворе почти не изменяется: на кривой $Q - C$ появляется прямая, параллельная оси абсциссы (1-кривая). Повышение концентрации раствора приводит к связям между молекулами растворенного вещества, и следовательно, переходу молекулярного раствора в мицеллярный. Между молекулами, составляющих мицеллу, в некотором смысле имеется «пустоты» (например, мицелла Гартли), в которых вероятность расположения (иммобилизации) трансляционнодвигающихся молекул воды, возрастает. В результате количество теплового эффекта смачивания резко понижается. Еще большее повышение концентрации ПАВ приводит к увеличению числа молекул, присоединяющихся к мицелле. Появляется мицелла, относящаяся к мицелле Мак-Бена, и плотность молекул в мицелле относительно возрастает, вытесняются иммобилизованные молекулы воды и в объеме воды число h -структур увеличивается. Такое обстоятельство приводит к возрастанию теплового эффекта смачивания душицы мелкоцветковой при повышении концентрации раствора. Однако тепловой эффект мицеллярного раствора значительно меньше, чем тепловой эффект молекулярного раствора.

Изменение теплового эффекта набухания относительно концентрации раствора подобен зависимости теплового эффекта смачивания от концентрации

раствора. Тепловой эффект набухания в воде составляет 4,5-3,25 Дж/г, а в мицеллярном растворе – 0,35-4,50 Дж/г.

На поверхности твердого тела имеются гидрофильные и гидрофобные центры, отношение которых для этого тела является постоянным числом [11].

Как указывает В. Дрост-Хансси [13], вектор направления структуры воды к твердой поверхности обращена к ее гидрофильной части. Если принять, что при смачивании душицы мелкоцветковой гидрофильная часть – это оболочка клетки, то набухание ее в воде станет понятным. На рисунке 1 (кривая 3) приведена зависимость коэффициента набухания душицы от времени, определенного по методу [14,15]. Как видно, коэффициент набухания со временем постепенно повышается.

Если учесть, что гидрофобная часть поверхности дисперсии сырца душицы мелкоцветковой состоит из нерастворимых органических веществ, то при набухании они дисперсионно связываются с гидрофобной частью молекул алкиларилсульфонатов и повышается вероятность диффузии молекул воды вовнутрь оболочки через полупроницаемую мембрану клетки (кривая 4).

Значит, в растворе ПАВ набухание экстрагируемого растения будет больше. В свою очередь, набухание восстанавливает мембраны клетки, потерявшие свою полупроницаемость в результате сушки. Это свидетельствует о том, что диффузия воды через полупроницаемую оболочки клетки увеличивается. В результате в присутствии ПАВ эфирные масла будут больше выделяться из растений, чем в присутствии воды (кривая 2). Как видно, с повышением концентрации (до концентрации мицеллообразования) ПАВ

(С) в экстрагенте увеличивается количество (m) выделяющегося эфирного масла из растения [3]. Эта зависимость имеет экспоненциальную закономерность, т.е. $m = a'e^{bc} \rightarrow lqm = lqa + 2,3bc$; $a = 45,74$, $b = 1,033$.

Таким образом, влияние концентрации раствора поверхностно-активного вещества на тепловой эф-

фект смачивания и набухания дисперсии растительного сырья, являющееся важным процессом при экстракции биоактивных веществ из лекарственных растений, изучали на примере душицы мелкоцветковой и обосновали его механизм на основе теории гидрофобного взаимодействия.

Список литературы:

1. Аминов С.Н., Раджабов Ф.Х., Искандаров Р.С., Хамроев С.С. Метод выделения эфирного масла из растительного сырья. Предварительный патент, №2340. Выдан Рес. Узбекистан. 1996 г.
2. Iskandarov S., Iskandarov R.S., Aminov S.N. Intensification of essential oils extraction from plant raw material by means of surface active substances.-Abstracts book. Fip Condress and Conferences, P. 352. Stockholm. 1995.
3. Авезов Х.Т., Искандаров Р.С., Аминов С.Н. Роль ПАВ и интенсификации экстракции эфирных масел из растительного сырья // Кимё ва фармация. - 1995. № 6.- С. 24-26.
4. Арипов Э.А., Орел М.А., Аминов С.Н. Гидрофобные взаимодействия в бинарных растворах поверхностно-активных веществ. - Ташкент: Фан, 1980. - 140 с.
5. Арипов Э.А., Таджиева Д.А. Гидрофобные взаимодействия - научная основа подбора компонентов смесей между собой нереагирующих поверхностно-активных веществ // Узб. Хим. Журнал - 1996. - № 6. - С. 37-43.
6. Аминов С.Н. Синтез и коллоидно-химические свойства поверхностно-активных производных карбоновых, алкилфосфоновых и алкиларилсульфокислот. Автореф.... докт. хим. наук. - М., 1987. - 32 с.
7. Мищенко К. П., Пронина М.З., Сухотин А.М. Простой микрокалориметр для изучения неводных растворов // Журн. Прикладной Химии. - 1954. -Т. 29.- № 9. -С. 1003-1006.
8. Зокиров Р. Термохимия адсорбции индивидуальных и двухкомпонентных жидкостей глинистыми минералами и силикагелями // Автореф... канд. хим. наук. - Ташкент., 1986.- 21 с.
9. Думанский А.К. Лиофильность дисперсных систем. - Киев: АН УССР, 1960. - 212 с.
10. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: АН УССР, 1961, 292 с.
11. Самойлов О.Д. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957. 182 с.
12. Арилов Э. А. Активные центры природных минеральных дисперсий. Ташкент: Фан, 1993. 200 с.
13. Salles, Loic, et al. "Dynamic analysis of fretting-wear in friction contact interfaces." International Journal of Solids and Structures 48.10 (2011): 1513-1524.
14. Коллоидная химия: Учебник для университетов и химико-техно-лог. вузов / Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. — 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. 445с.
15. Авезов Х.Т., Жалилов Ш.Н. Зависимость состава эфирного масла шиповника (ROSA MARACANDICA) от микроэлементов. «МЫШЛЕНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ» Республиканской научно-практической конференции. Бухара 2020г. — 171-173с.

ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ В КАЧЕСТВЕ АДсорбЕНТОВ**Уташев Ёлкин Ишназарович***мл. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии АНРУз,
Республика Узбекистан***Абдикамалова Азиза Бахтияровна***PhD, докторант, Каракалпакский научно-исследовательский институт Каракалпакского отделения АНРУз,
Республика Узбекистан***Эшметов Иzzат Дусимбаатович***д-р техн. наук, проф., Институт общей и неорганической химии АНРУз,
Республика Узбекистан***INTERCALATED SYSTEMS AS ADSORBENTS****Yolqin Utashev***j.r.a., Institute of general and inorganic chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan***Aziza Abdikamalova***PhD, doctoral candidate, Karakalpak Research Institute,
Karakalpak Branch of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan***Izzat Eshmetov***Doctor of Technical Sciences, Professor, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan***АННОТАЦИЯ**

Обобщены наиболее интересные из описанных в литературе результаты по созданию и применению интеркалированных систем для адсорбционной очистки различных техногенных отходов. Описаны способы получения и регулирования адсорбционных свойств интеркалированных систем. Отмечено, что интеркалляция различных слоистых материалов приводит многократному повышению их эффективности в качестве сорбентов с высокой селективностью и термической стабильностью.

ABSTRACT

The most interesting of the results described in the literature on the creation and use of intercalated systems for the adsorption treatment of various industrial wastes are summarized. Describes how to obtain and control the adsorption properties of intercalated systems. It is noted that intercalation of various layered materials leads to a manifold increase in their efficiency as sorbents with high selectivity and thermal stability.

Ключевые слова: интеркалляция, пилларирование, композит, двойные гидроксиды, пенографит, монтмориллонит.

Keywords: intercalation, pilling, composite, double hydroxides, penograft, montmorillonite.

Введение

Современный уровень развития науки и техники обеспечивает огромные возможности для создания новых материалов. Известно, что композиционные материалы, состоящие из армирующих элементов и матрицы, обладают новыми характеристиками, которых нет у исходных элементов. Одним из способов получения таких материалов является интеркалляция – обратимое включение молекул (атомов, ионов) или

их групп между другими слоистыми группами. Согласно существующим представлениям в большинстве кристаллических структур имеются сравнительно слабые связи между слоями, однако атомы внутри слоев имеют прочную связь. Именно такое расположение способствует протеканию процесса интеркалляции, что вызывает раздвижение слоев исходного кристалла. В результате образуются структуры, состоящие из чередующихся исходных и новых слоев введенных групп [41; 36; 16; 47; 38].

Интеркалаты – вещества, полученные путем внедрения чужеродных соединений в матрицы со слоистой структурой, которые в настоящее время находят не только широкое практическое применение, но и представляют интерес в качестве объекта фундаментальных физико-химических исследований. Легко перестраиваемая межслоевая структура слоистых материалов позволяет разработать широкий круг уникальных материалов для эффективного применения в качестве потенциальных сорбентов, катализаторов, анионообменников, полимерных композитов, носителей катализаторов, лекарственных веществ, биоактивных материалов и т.д. Особое внимание среди этих веществ занимают адсорбенты [6; 15; 2].

Увеличение объема современного производства привело к возрастанию количества отходов в виде токсичных газов, жидкостей, в частности, сточных вод. В качестве потенциальных загрязнителей выступают тяжелые металлы, анионы солей, органические соединения, такие как спирты, кислоты, фенолы, жироподобные вещества и нефтепродукты. В связи с чем исследования, направленные на создание эффективных сорбирующих материалов на основе интеркалированных систем, имеют актуальность как из научно-технических, так и экологических соображений.

Процесс интеркалирования изучался прежде всего на примере графита, кристаллов дихалькогенидов, причиной чего прежде всего является их удобство в качестве матрицы. Список этих кандидатов удлиняют оксиды, гидроксиды металлов, фосфаты и др. Следовательно, исследование возможности и механизма синтеза интеркалированных систем на основе доступных новых матриц и интеркалируемых агентов представляет несомненный научный интерес. Поэтому именно круг хорошо изученных веществ рассматривается в данном обзоре.

Интеркалированные сорбирующие материалы на основе графита

Одним из интеркалированных материалов на основе графита является пенографит. В результате термообработки интеркалированного графита получен данный наноструктурированный графит с высокими показателями удельной поверхности до $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпной плотностью $0,7 \text{ кг}/\text{м}^3$. Как отмечают авторы, разработанный терморасширенный графит характеризуется малой толщиной пачек графеновых слоев и большим количеством пор размерами 2–5 нм, поэтому его можно рекомендовать в качестве сорбента органических поллютантов и др. [14].

Самые первые данные, патенты, авторские права и др., относящиеся к таким сорбентам, появились в 80-х годах прошлого века. К настоящему времени существуют несколько десятков оригинальных способов получения интеркалированных систем на основе графита с улучшенными технологическими характеристиками. Важно заметить факт научного обоснования авторами контролируемости необходимых характеристик готовой продукции в зависимости от способов ее получения.

В патенте RU2390512 C2 авторы приводят результаты по созданию углеродных материалов с контролируемыми физико-химическими характеристиками: удельной поверхностью, сорбционной емкостью, плотностью, газопроницаемостью и др. Достижением авторов с научной и практической точек зрения является получение материала с чрезвычайно развитой удельной поверхностью и равномерно распределенными частицами интеркалированных оксидов. Способ получения данных материалов заключается в анодной обработке графита в водных растворах электролитов. Ключевым фактором данного процесса можно показать содержание электролита в растворе и его природу. В качестве электролита выбраны нитраты металлов, вероятно, что это связано с активностью ионов нитратов, в результате чего этот ион всегда остается в растворе, не подвергаясь окислению, а также высокими значениями растворимости выбранных солей-электролитов. Следует отметить и приведенную авторами основную причину этого выбора: при вспенивании интеркалированного графита окислы азота не остаются в пенографите, который вместе с углеродом будет содержать только оксиды металлов. Авторы утверждают, что в растворе должен содержаться по меньшей мере один нитрат металла триады железа в количестве, не превышающем 50 мас. % от массы электролита. Количество электричества составляет от 140 до $830 \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{кг}$ (по отношению к массе графита). Пенографит, полученный данным способом, представляет собой терморасширенный пенографит с равномерно распределенными агломератами оксидов металлов триады железа со средним диаметром, не превышающим 20 мкм [25].

Число разработок дополняют патенты, в которых приводятся данные о получении так называемых магнитных сорбентов. Представлен авторами схожий сорбент на основе терморасширенного графита, модифицированного железосодержащими фазами с ферромагнитными свойствами [26]. Разработка сорбента авторами осуществлялась подготовкой смеси графита с раствором солей Fe^{+2} или Fe^{+3} с массовой долей последних в количестве 10–50 % и отделением от жидкой фазы среды твердой. Твердая фаза представляет собой интеркалированный графит с нанесенными на него соединениями железа. Затем производят сушку и термическое расширение данного продукта. В качестве растворителей использовались органические вещества, очевидно, что связано это с легкостью их удаления из реакционной смеси. Как отмечается в источнике, данный способ позволяет получить графитовый сорбент для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды, который после насыщения нефтью можно достаточно легко и практически полностью собрать с поверхности воды для дальнейшей регенерации и повторного использования. Схожие разработки приводятся и в других патентах [24; 34; 8].

Структура и сорбционные свойства интеркалированных слоистых гидроксидов

Важными объектами, для которых возможно протекание процессов интеркалирования, считаются и слоистые двойные гидроксиды (СДГ). Имеющиеся

в литературе научные данные показывают возможность осуществления интеркаляции методом соосаждения и методом анионного обмена. В случае соосаждения интеркаляцией подразумевается внедрение молекул или атомов в межслоевое пространство слоистых гидроксидов непосредственно в процессе формирования слоистой структуры [33]. Метод анионного обмена происходит за счет реакции замещения исходного межслоевого аниона [12]. Как установлено, данный метод осуществляется синтезом основы, содержащей в межслоевом пространстве активный анион, и взаимодействием данной основы с анионом модификатора. Ранее было отмечено, что в качестве анионов в большинстве случаев на практике используется NO_3^- нитрат-анион ввиду активности при реакциях анионного обмена. Несомненно, как и уточняют авторы, на выход продукта и его основные технологические свойства оказывает влияние и ряд других факторов, таких как температура, кристалличность модифицируемого образца и др. [31].

Существуют данные о создании сорбента для поглощения ионов тяжелых металлов, таких как Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} , из водных растворов на основе гидротальцитоподобных соединений $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с помощью интеркаляции с анионным обменом хелатообразующих агентов, таких как диэтилентриамин-пентауксусная и мезо-2,3-димеркаптосукциновая кислоты. Результаты исследований доказывают зависимость высоких значений адсорбционных свойств данных интеркалированных систем с происходящими в них изменениями. Установлено, что ионы металлов могут быть удалены из раствора путем хелатирования и осаждения, а также изоморфными замещениями ионов Zn^{2+} ионами других металлов в слое [37].

Приводятся данные об осуществлении интеркалирования тиодиацетат-анионов в межслоевое пространство магний-алюминиевых СДГ. В результате интеркаляции получены образцы с различными межслоевыми расстояниями, что доказано данными РФА. Отличительная особенность данной работы с научной точки зрения заключается в выводах о непосредственном влиянии количества кристаллизационных молекул воды в исходных объектах на ориентацию анионов модификатора по отношению к слоям СДГ. Экспериментально доказано: наличие тиосодержащего комплексона в межслоевом пространстве позволяет использовать интеркалированные СДГ в качестве потенциальных сорбентов для катионов переходных металлов [21].

Кристаллические тригидроксиды алюминия также относятся к слоистым соединениям. Так же, как в случаях предыдущих гидроксидов, двухмерные слои данных соединений удерживаются водородными связями и имеются пустоты, образованные атомами кислорода. Многочисленные исследования доказали структуру тригидроксидов алюминия: ионы алюминия занимают две трети части всей октаэдрической пустоты между слоями, а остальная часть этих пустот с радиусом 0,60–0,70 Å свободна. Незанятость пустот дает возможность размещения в них

других катионов небольших размеров (лития, алюминия, магния, никеля, кобальта) без существенной деформации слоя, что и доказано данными многочисленной научно-технической литературы, в которой приведено, что аморфные гидроксиды алюминия являются эффективными селективными сорбентами солей лития из сложных солевых сред [39; 40; 49].

Существует предположение о молекулярно-ситовых свойствах интеркалированных систем на основе кристаллических тригидроксидов алюминия, т. е. способность селективной фиксации небольших катионов внутри гидроксидного слоя, а анионов – в межслоевом пространстве [30; 44].

Схожие способности кристаллических тригидроксидов алюминия показаны и в литературе [10; 11]. Взаимодействие растворов солей лития с кристаллическими тригидроксидами алюминия при определенных условиях процесса приводит к образованию интеркаляционных соединений. Однако при схожих условиях образование интеркаляционных соединений с солями других металлов (натрия, кальция, магния, калия) не обнаружено. Предположения о молекулярно-ситовых свойствах тригидроксидов алюминия позволили объяснить селективность интеркалированных гидроксидов алюминия и ожидать новые, безотходные способы синтеза более эффективных и селективных сорбентов лития [10].

Исследования природы химических превращений в интеркаляционных соединениях показали принципиальную возможность использования их в качестве основ для синтеза нанофазных материалов. Экспериментально установлено, что структура и характеристики продуктов зависят от состава интеркалатов и исходных соединений, а также от условий протекания реакции синтеза. Приводятся данные о возможностях синтеза нанокомпозитов с высокой литиевой проводимостью, углеродно-минеральных сорбентов и др. Следует подчеркнуть сходство между двойными гидроксидами, полученными методом соосаждения, и интеркаляционными соединениями гидроксида алюминия, что доказывает возможность применения методов разработки нанофазных материалов и для других соединений типа гидроксидов [11].

Получен двойной гидроксид магния – алюминия со структурой типа гидроталькита, составом $\text{Mg}_{0,845}\text{Al}_{0,155}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,034}(\text{OH})_{0,121} \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$, где OH-группы входят в состав слоев структуры гидроксида и в межслоевые пространства. Исследованы его анионообменные емкости и сорбционные свойства по отношению к анионам CrO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$. В результате исследований сделаны выводы о природе и механизмах сорбционного взаимодействия двойного гидроксида с данными анионами [9]. Вероятно, высокие сорбционные свойства по отношению к данным анионам связаны с эффективными размерами пустот и количеством обменных анионов, в качестве которых выступают гидроксильные ионы.

Исследованы процессы сорбции радионуклидов цезия из водных сред слоистым двойным гидроксидом

дом $Zn+Al$, интеркалированным гексацаноферрат(II)-ионами. Определено влияние ионов Na^+ , K^+ и Ca^{2+} на степень извлечения цезия из водных растворов, показана высокая селективность сорбента [22].

Интеркалированные системы на основе слоистых алюмосиликатов

Значительные успехи достигнуты в области синтеза интеркалированных (пилларирование) сорбционных материалов на основе природных слоистых алюмосиликатов. Доказана возможность превращения слоистых соединений с пилларированием в термически стабильные микро- и мезопористые материалы с сохранением структуры слоя, что влияет на адсорбционные свойства готового продукта [46; 3; 1; 7].

Алюмосиликаты помещаются в пилларирующий раствор, содержащий полиядерные гидроксокатионы металлов, проводится ионный обмен межслоевых катионов глины на более крупные [3; 1; 7; 4].

В качестве пилларирующих агентов могут использоваться как органические, так и неорганические вещества. Для получения пиллар-глин изучались соединения поливалентных металлов с различными химическими свойствами и размерами молекул. Однако, как выяснилось, не всякое химическое соединение поливалентных металлов применимо в качестве пилларирующих агентов. Конечно же, ограничения связаны с техническими причинами: химической и термической устойчивостью, а также необходимыми эффективными технологическими характеристиками готовых продуктов. Первыми изученными и научно обоснованными в качестве потенциальных агентов являются различные соединения алюминия, железа, хрома, циркония [46; 3; 1; 7; 4; 17]. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предположить, что при взаимодействии водных растворов данных соединений происходит ионный обмен катионами глины, за счет чего эти ионы внедряются между слоями и диффундируют от периферии к центру матрицы в направлении, параллельном базальным плоскостям. Несмотря на несопоставимость размеров пустот и внедренных катионов, возможность данного процесса обусловлена кристаллохимическими особенностями минералов группы смектита, у которых слои склонны к расширению. Следует отметить, что в последнее время увеличивается круг соединений группы алюмосиликатов, исследуемых в процессе интеркалирования [42; 32].

В ходе исследований ученых доказана способность интеркалированных глины сорбировать различные по природе вещества. Как отмечает автор, селективность при адсорбционных процессах и термическая стабильность пиллар-глин являются основными оценочными характеристиками их эффективности [4].

Подготовка природного сырья для дальнейшего использования является одним из ключевых факторов, определяющим их перспективность. Брызгаловой и другими авторами предложены новые способы получения сорбентов и катализаторов на основе природных глины, которые включают набухание глины в

течение 24 часов и дальнейшую ультразвуковую обработку суспензий. Определены оптимальные условия синтеза полигидроксокатионов (ПГК). Показано увеличение анионообменной емкости монтмориллонита интеркалированием природных глины с полигидроксокатионами железа, алюминия и их комплексами с последующей термообработкой при температуре выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Как уточняется в литературе, такое изменение емкости связано с возрастанием количества анионообменных центров $Al-OH$ и $Fe-OH$. Для выяснения механизма интеркаляции проведены комплексные методы исследований. Экспериментально подтверждена эффективность разработанных материалов в качестве сорбентов органических красителей и ПАВ в водных растворах, и они рекомендованы для использования в процессах адсорбционной очистки сточных вод текстильных предприятий от органических соединений анионного типа [5].

Как показывает обзор литературы, существуют несколько способов получения интеркалированных монтмориллонитов. Однако в большинстве исследований для внедрения молекул или ионов использованы методы «золь-гель» и «соосаждение» [13; 20; 45; 48; 43]. Вероятно, это связано с природой ПГК и степенью его термической и химической устойчивости [35].

Проведены процессы модифицирования природного бентонита полигидроксокатионами железа (III) и алюминия методом «золь-гель». На основе рентгенофазовых и спектральных исследований установлено изменение химического и структурного составов исходных объектов, что приводит к увеличению их адсорбционных свойств. Показано, что модифицированные сорбенты являются мелкопористыми объектами с преобладанием пор размерами 1,5–6 нм. В ходе исследований установлена зависимость величины удельной поверхности сорбентов от способа и условий модифицирования, а также количества вводимого модифицирующего компонента. Показано, что Al -модифицированные сорбенты обладают большей сорбционной емкостью по отношению к перманганат-ионам, которые достигают 14,5 мг/л (для неотожженных) и 10,6 мг/л (для отожженных), что выше аналогичных величин для исходного бентонита (4,4 мг/г) и Fe -модифицированных сорбентов (8,7 мг/г) [19; 18]. Очевидно, такие различные значения адсорбционных характеристик Al и Fe пиллар-глин связаны, прежде всего, со степенью гидратированности этих ионов и размерами образующихся пор после термической обработки. Вместе с тем автор подчеркивает наличие в дифрактограммах Fe -монтмориллонита рефлексов, соответствующих структуре Fe_2O_3 , однако рефлексы, характерные для оксида алюминия, у дифрактограмм Al -монтмориллонита не наблюдаются, что привело к выводам о встроении алюминия в структуру алюмосиликата.

Применение как метода «золь-гель», так и метода «соосаждение» приводит к изменению химического состава, структурных и сорбционных показателей. Показано, что модифицированные (железа (III) и

алюминия) сорбенты на основе природного бентонита являются мелкопористыми (наноструктурными) продуктами с преобладанием пор размерами 1,5–8,0 нм. Экспериментально подтверждена и научно обоснована зависимость величины удельной поверхности от способа модифицирования, количества вводимого модифицирующего компонента и др. Н.В. Никитина и другие авторы утверждают об увеличении сорбционной емкости по отношению к хромат-, арсенат- и селенит-анионам сорбентов, полученных методом соосаждения ионов железа (III) и алюминия [27].

Во всех работах для установления эффективности процесса интеркалирования в качестве оценочной характеристики взяты значения удельной поверхности. Сравнивая значения последней для одного и того же бентонита [19; 27; 23; 18], можно увидеть некоторые различия для интеркалированных систем, полученных по методам «золь-гель» и «соосаждение». Так, модифицирование природного бентонита Даш-Сахалинского месторождения по методу «золь-гель» приводит к увеличению удельной поверхности Fe- и Al-сорбентов до 73 и 105 м²/г соответственно против 51 м²/г у природной глины. Модифицирование по методу «соосаждение» дает результаты, равные примерно 227 и 110 м²/г для Fe- и Al-монтмориллонитов. Данные о термостойкости полученных сорбентов по различным методам также имеют некоторые различия. Однако такие отличительные особенности данных сорбентов в настоящее время не нашли своего полного научного объяснения.

Для выяснения механизма интеркаляции были проведены исследования с использованием интеркалирующих ионов – полигидроксокатионов циркония (IV), алюминия, железа (III). Изучен элементный состав полученных сорбентов и определены значения удельной поверхности, с чем установлено улучшение сорбционных свойств по отношению к анионам солей. Несмотря на изменение размеров пор у всех интеркалированных образцов, выяснены более высокие сорбционные характеристики по отношению к арсенатам у образцов, содержащих в своем составе полигидроксокатионы циркония (IV) [23]. Как отмечается, по отношению к арсенит-ионам наибольшую адсорбционную активность проявляют сорбенты, полученные смешанными полиоксокатами Zr+Fe и Zr+Al. Установлено влияние высокотемпературного обжига адсорбентов, который приводит к уменьшению их адсорбционных активностей [18].

Необходимо подчеркнуть вклад С.Ц. Ханхасаровой и представителей ее школы в развитие науки об интеркалированных алюмосиликатах. Широко освещены методы синтеза ПГК железа, алюминия, меди и их комплексов, условия получения новых адсорбционно и каталитически активных материалов с неповторимыми свойствами на основе монтмориллонитовых глин и ПГК. Кратко остановимся на работах автора. Изучение текстурных свойств материалов осуществлено комплексными методами анализов, включающими: РФА, низкотемпературную адсорбцию азота, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопию, ЭПР,

электронную микроскопию, ДТА, ВЭЖХ, ГХЖ и др. Из полученных данных следует, что размер щелевидных микропор интеркалированных материалов зависит от природы и размера интеркалирующего агента. Для выяснения влияния природы катионов на текстурные свойства новых материалов автором и его коллегами были синтезированы различные формы монтмориллонита внедрением ионов Na⁺, Fe³⁺, Al³⁺, ПГК железа, алюминия, меди и их комплексы. Как показывают результаты проведенных исследований, существенно более высокие значения межплоскостных расстояний (14,7–19,3 Å) наблюдаются у материалов, синтезированных введением комплексных катионов. Установлены закономерности термического поведения материалов, что также зависит от природы интеркалирующего агента. Аналогичная зависимость установлена и для значений дисперсности фаз интеркалированных металлов. Экспериментально подтверждено образование изолированной оксидной фазы различной природы в зависимости от состава ПГК. В рамках проведенных исследований научно обосновано наличие зависимости скорости и кинетики адсорбции различных веществ от природы интеркалируемых катионов и способа их внедрения. Учитывая все эти данные, автор заключил, что образцы, полученные методом интеркалирования, обладают большей удельной поверхностью, значительным содержанием микропор по сравнению с образцами, полученными методом адсорбции [28].

Четко описываются особенности текстурных свойств полученных материалов. Экспериментально доказана возможность увеличения удельной поверхности и термостабильности монтмориллонита вследствие образования слоисто-столбчатой структуры с щелевидными микропорами. Исследованы закономерности адсорбции неорганических анионов, органических красителей и ПАВ из водных растворов на модифицированных глинах, что доказало повышение их адсорбционных емкостей вследствие увеличения общей удельной поверхности и количества анионообменных центров [28].

Во всей изученной литературе приводятся данные о создании селективных сорбентов, а именно: исследования направлены на увеличение сорбционной способности по отношению к анионам. Причина этого, конечно же, тот факт, что монтмориллонитовые глины сами по себе имеют довольно улучшенные характеристики в качестве катионных сорбентов. Во всей вышеотмеченной литературе результаты доказывают некоторое уменьшение сорбционной способности по отношению к катионам в результате интеркалирования. Однако имеются и работы по созданию интеркалированных систем, направленных на увеличение сорбционных способностей глин по катионам. Например, приводятся данные о синтезе хромовой интеркалированной глины по методу «золь-гель». Как показывают результаты экспериментальных исследований, синтезированная интеркалированная система обладает столбчатой структурой. Изучение кинетики адсорбции метиленового голубого показали более лучшие характеристики хром-глины по сравнению с исходными его образцами [29].

Выводы

Таким образом, в настоящей работе обобщены и проанализированы некоторые приведенные в научно-технической литературе данные по созданию интеркалированных систем и об их текстурных и сорбционных свойствах. Схожесть и отличительные свойства исследуемых слоистых систем подтверждают возможность еще больше расширить список исходных объектов. С этой точки зрения остается открытым вопрос дальнейшего исследования данных объектов, а также новых интеркалируемых агентов, что является актуальным с научной точки зрения, а также экономически и экологически выгодным.

На основании анализа литературных данных стал известен тот факт, что интеркалирование можно проводить управляемым образом, т. е. вариация условий процесса (а также используемых реагентов) позволяет достичь широкого спектра конечных результатов. Интеркалирование слоистых материалов является высокоэффективным методом регулирования их реакционных, адсорбционных, каталитических и других способностей.

Однако, несмотря на многочисленные исследования и разнообразность достигнутых результатов, остаются открытыми вопросы применения методов интеркаляции для более широкого круга слоистых систем и разработки еще более эффективных методов внедрения агентов различной природы в них.

Список литературы:

1. Адсорбенты для разделения газовой смеси кислород-аргон на основе пилларированных монтмориллонитовых глин / Е.Н. Иванова, Н.Н. Бурмистрова, М.Б. Алехина, Т.В. Конькова // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. – № 3. – С. 74–76.
2. Адсорбенты на основе терморасширенного графита / А.И. Финасов, А.С. Кольченко, А.В. Яковлев, Э.В. Финасова [и др.] // Вестник Саратов. техн. ун-та. – 2011. – Т. 2. – № 1. – С. 45–52.
3. Бадмаева С.В. Синтез Al- и Fe/Al-интеркалированных монтмориллонитов и исследование их физико-химических свойств : дис. ... канд. хим. наук (02.00.04). – Иркутск, 2005. – 115 с.
4. Бекман И.Н. Новые функциональные материалы для химико-технологических систем экологического назначения : отчет. – М., 2001. – 98 с.
5. Брызгалова Л.В. Получение алюмосиликатных сорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов и тестирование их свойств: Автореф. дис. ... канд. техн. наук (05.17.11). – Томск : РАН, Сибирское отделение, БИП, 2009. – 19 с.
6. Будейко Н.Л., Кошевар В.Д. Получение наноструктур диоксида титана в межслоевом пространстве глинистых минералов // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71. – № 5. – С. 632–637.
7. Влияние модифицирования на структурные, кислотные и каталитические свойства слоистого алюмосиликата / С.Ц. Ханхасаева, С.В. Бадмаева, Э.Ц. Дашинамжилова, М.Н. Тимофеева [и др.] // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – № 5. – С. 748–753.
8. Гранулированный модифицированный наноструктурированный сорбент, способ его получения и состав его получения // Патент 2503496 РФ, С2. 20.09.2013 / Сержантов В.Г., Щербакова Н.Н., Синельцев А.А., Вениг С.В., Захаревич А.М.
9. Двойной магний-алюминиевый гидроксид в качестве регенерируемого сорбента для некоторых анионов / О.В. Нагорный, М.М. Соколова, Т.К. Томчук, В.В. Вольхин [и др.] // Вестник Перм. гос. техн. ун-та. Химическая технология и биотехнология. – 2011. – С. 29–34.
10. Исипов В.П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия // Журнал структурной химии. – 1999. – Т. 40. – № 5. – С. 832–848.
11. Исипов В.П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия : дис. ... д-ра хим. наук (02.00.21). – Новосибирск : ИХТТМ СО РАН, 1998. – 343 с.
12. Исследование анионного обмена в слоистых двойных гидроксидах с использованием тритиевой метки / А.В. Лукашин, Е.В. Лукашина, А.А. Елисеев [и др.] // ДАН. – 2004. – Т. 396. – № 2. – С. 208–211.
13. Ким О.К., Волкова Л.Д., Закарина Н.А. Пилларированные алюминием и железом слоистые алюмосиликаты в процессах очистки водных растворов от хрома (III) // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 3. – С. 62–65.
14. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита : учеб. пособие для вузов / Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев, А.С. Тихомиров, М.А. Лутфиллин [и др.]. – М., 2010. – 50 с.
15. Кошевар В.Д. Органо-минеральные дисперсии. Регулирование их свойств и применение. – Минск : Беларус. наука, 2008. – 312 с.
16. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – Киев : Наукова Думка, 1966. – 131 с.
17. Модифицирование монтмориллонитовой глины для селективной сорбции аргона из смеси с кислородом / Е.Н. Иванова, Н.Н. Бурмистрова, М.Б. Алехина, А.О. Дудолов [и др.] // Сорбционные хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17. – № 4. – С. 657–666.

18. Никитина Н.В. Физико-химические свойства сорбентов на основе природного бентонита, модифицированных полигидроксокаталионами металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук (02.00.04). – Саратов : Ин-т химии ФГБОУ ВО «Саратовский нац. исс. гос. университет им. Н.Г. Чернышевского», 2019. – 23 с.
19. Никитина Н.В., Комов Д.Н., Казаринов И.А. Сорбенты на основе природных бентонитов, модифицированных полигидроксокаталионами циркония (IV), алюминия и железа (III) методом «золь-гель» // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. «Химия». – 2015. – Т. 18. – Вып. 1. – С. 20–24.
20. Получение, текстурные параметры и адсорбционные свойства Fe-монтмориллонита / С.Ц. Ханхасаева, С.В. Бадмаева, М.А. Щапова, А.А. Рязанцев [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 10. – С. 375–382.
21. Синтез и структурные особенности слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных тиодиацетат-анионами / Е.А. Чернова, Д.А. Жеребцов, Д.М. Галимов, О.И. Бухтояров // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5. – № 1. – С. 28–34.
22. Слоистый двойной гидроксид Zn и Al, интеркалированный гексацианоферрат (II) ионами – сорбент для извлечения радионуклеотидов цезия из водных сред / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, С.А. Кобец, В.М. Федорова [и др.] // Радиохимия. – 2015. – № 3. – С. 221–226.
23. Сорбенты на основе природных бентонитов, модифицированных полигидроксокаталионами циркония (IV), алюминия и железа (III) методом соосаждения / Н.В. Никитина, Н.В. Никитина, И.А. Казаринов, Е.В. Фартукова // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. «Химия. Биология. Экология». – 2018. – Т. 18. – Вып. 1. – С. 20–24.
24. Способ получения графитового сорбента // Патент 2134155 РФ, С1. 10.08.1999 / Коваленко В.М., Козлов С.И., Сидоренко В.Г., Тульский В.Ф., Усошин В.А.
25. Способ получения пенографита, модифицированного оксидами металлов триады железа, и пенографит // Патент 2390512 РФ, C04B35/536. 20.02.2010. Бюл. № 15 / Шорникова О.Н., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Никольская И.В.
26. Способ получения сорбента на основе терморасширенного графита и сорбент // Патент 2564354 РФ, B01J 20/30. 27.09.2015. Бюл. № 27 / Иванов А.В., Максимова Н.В., Шорникова О.Н., Филимонов С.В., Малахов А.П., Авдеев В.В.
27. Физико-химические свойства сорбентов на основе бентонитовых глин, модифицированных полигидроксокаталионами железа(III) и алюминия методом «соосаждение» / Н.В. Никитина, Д.Н. Комов, И.А. Казаринов, Н.В. Никитина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – Вып. 2. – С. 191–199.
28. Ханхасаева С.Ц. Синтез и физико-химические свойства интеркалированных систем на основе полиоксосоединений металлов и монтмориллонита: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук (02.00.04). – Улан-Удэ : Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН, 2010. – 39 с.
29. Adi Darmawan, Khoiril Fuad, Choiril Azmiyawati. Synthesis of chromium pillared clay for adsorption of methylene blue // 13th Joint Conference on Chemistry (13th JCC), IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 509. – 2019.
30. Allmann R. The Crystal structure of piroaurit // Acta Crystallogr. – 1968. – B. 24. – № 7. – P. 972–977.
31. Braterman P.S. Layered Double hydroxides (LDH) / S.P. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberry // Handbook of layered materials / Ed. by S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York : Marcel Dekker, Inc., 2004.
32. Chen Q., Wu P., Dang Z. Iron pillared vermiculite as heterogeneous photo-Fenton catalysts for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN // Separation and Purification Technology. – 2010. – V. 71. – P. 315–323.
33. Crepaldi E.L. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicares / E.L. Crepaldi, J.B. Valim // Quimica Nova. – 1998. – Vol. 26. – P. 300–311.
34. Expandable Graphite and Method // United states Patent US 6,406,612 B1. Jun, 18.2002 / Ronald Alfred Greinke, Medina, OH.
35. Mokaya R. Encyclopedia of Separation Science. – 2000.
36. O'Hare D. Organic and organometallic guests intercalated in layered lattices // New J.Chem. – 1994. – V. 18. – P. 989–998.
37. Pavlovic I. Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate / I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga // Appl. Clay Sci. – 2009. – Vol. 43. – P. 125–129.
38. Proc. Int. Clay Conf. Bologna / A. Weiss, H. Choy, H. Meyer, H.O. Becker. – Pavia, 1981. – P. 331.
39. Saalfeld H., Wedde M. // Ibid. – 1974. – 139. – S. 129–135.
40. Saalfeld H., Jarchow O. // N. Jb. Miner. Abh. – 1968. – 109. – S. 185–191..
41. Schollhorn R. Intercalation compounds / J.L. Atwood, J.E. Davies, D.D. MacNicol, Eds // Inclusion compounds. – London : Academic Press, 1984. – P. 249–334.

42. Sorption and Biocidal properties of the composite based on Glauconite Saratov region and copper nanoparticles / E.M. Soldatenko, S.YU. Doronin, R.K. Chernova, S.B. Venig [et al.] // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т.42. – № 6. – С. 1–6.
43. Sun Cou M.R., Menduoroz S., Munoz V. Avaluation of the acidity of pillared montmorillonites by pyridine adsorption // Clay and Clays Minerals. – 200. – V. 48. – №. 5. – P. 528–536..
44. Taylor H.F.W. Crystal Structures of Some Double Hydroxide Minerals // Mineralogical Magazine. – 1973. – № 304. – P. 377–389.
45. Tomul F. Adsorption and catalytic propertoos of Fe/Cr-pillared bentonies // Chemical Engineering Journal. – 2002. – V. 185–186. – P. 380–390.
46. Vergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Developments in Clay Science. V. 1. Handbook of Clay Science. – Amsterdam : Elsevier Science, 2006. – 1224 p.
47. WeissA. Ein Geheimnis des chinesischen Porzellans // Angew. Chem. – 1963. – Bd. 75. – S. 755–762.
48. Zhou J., Wu P., Dang Z. Polimeric Fe-Zr pillared montmorillonite of Cr(VI) from aqueous solution // Chemical Engineering Journal. – 2010. – V. 162. – P. 1035–1044.
49. Zigan F., Joswig W., Burger N. // Ibid. – 1978. – 148. – S. 255–273.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДсорбции ПАРОВ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ LiLSX**Абдурахмонов Элдор Баратович**

доктор философии химических наук (PhD), старший научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: eldor8501@mail.ru

Рахматкариева Фируза Гайратовна

д-р хим. наук, гл. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

Якубов Йулдош Юсупбаевич

доктор философии химических наук (PhD), Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Абдулхаев Тolibжон Долимжонович

доктор философии химических наук (PhD), Наманганский инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Наманган

Худайберганов Мансур Сабурович

базовый докторант, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

DIFFERENTIAL HEATS OF ADSORPTION OF VAPORS OF BENZENE IN ZEOLITE LiLSX**Eldor Abdurahmanov**

Doctor of Philosophy of Chemical Sciences PhD, senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of
Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

Firuz G. Rakhmatkarieva

DSc, Chief Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

Yuldosh Yakubov

Doctor of Philosophy of Chemical Sciences (PhD)
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Tolibjon Abdulkhaev

Doctor of Philosophy of Chemical Sciences (PhD) Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Namangan

Mansur Xudayberganov

Basic doctor, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Измерены дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите LiLSX при температуре 303K с помощью адсорбционной калориметрии. Цеолиты представляют собой пористые кристаллы, поэтому структура микропор цеолитов определена с высокой точностью, адсорбционные свойства их являются физическо-химическими константами, которые можно вычислить теоретически на основании расчета потенциальной энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент в цеолитах. Эти данные представляют большой интерес для развития теории адсорбционных сил и межмолекулярных взаимодействий. Однако расчет потенциальной энергии адсорбции затруднен из-за сложности кристаллической структуры и потенциального поля в каналах цеолитов.

ABSTRACT

Differential heats of benzene adsorption in LiLSX zeolite at 303K have been measured by means of adsorption calorimetry. Zeolites are porous crystals, so the micropore structure of zeolites is determined with high accuracy, their adsorption properties are physical-chemical constants, which can be calculated theoretically based on the calculation of the potential interaction energy adsorbate-adsorbate and adsorbate-adsorbent in zeolites. These data are of great interest for the development of the theory of adsorption forces and intermolecular interactions. However, the calculation of the potential energy of adsorption is difficult due to the complexity of the crystal structure and the potential field in the zeolite channels.

Ключевые слова: Дифференциальные теплоты, цеолит LiLSX, бензол, адсорбционная калориметрия.

Keywords: Differential heats, LiLSX zeolite, benzene, adsorption calorimetry.

Введение. Цеолиты типа LiLSX являются интересными объектами для научных исследований: они представляют собой пористые тела, характеризующиеся определенной структурой скелета и регулярной геометрией пор (внутрикристаллических полостей и каналов). Важной особенностью цеолитов является возможность варьирования химического состава кристаллов и геометрических параметров (формы и размеров) внутрикристаллических пор, т.е. возможность их структурного и химического модифицирования, что можно осуществлять либо варьируя условия прямого синтеза цеолитов, либо изменяя химический состав кристаллов цеолитов одного и того же структурного типа.

Благодаря сравнительной легкости химического модифицирования цеолитов появляются широкие возможности для осуществления контролируемых изменений структуры и свойств кристаллов. Это обстоятельство делает цеолиты весьма удобными объектами для исследования адсорбционных равновесий, природы адсорбционных взаимодействий, механизма и кинетики каталитических реакций, молекулярно-ситовых эффектов, диффузии молекул в тонких порах контролируемых размеров [1, Р. 10-30].

Неослабевающий интерес к структурным исследованиям цеолитов стимулируется тем, что они широко используются в химической технологии. Регулярная структура цеолитов может быть легко модифицирована, позволяя получить большой набор катализаторов пригодных для различных реакций. Природа кислотных и основных центров и распределение литиевых и натриевых катионов в цеолитовой матрице относится к наиболее важным проблемам химии поверхности.

В наших предыдущих исследованиях изучалась адсорбция бензола на цеолитах X и Y типа, состоящих из катионов Na^+ и Li^+ [2, Р.72-75; 3, С.87-85; 4, С.42-45; 5, С.43-45].

Исследовать энергетику, строение и локализацию внекристаллических ион-молекулярных кластеров в наноструктурированном цеолите LiLSX.

Методы и материалы. Для осушки и очистки аммиака его пропускали через колонку с цеолитом. Дифференциальные мольные адсорбционно-калориметрические исследования адсорбции бензола в цеолите LiLSX были проведены на приборе, описанном в [10; Р.423-430]. Растворенные газы удалялись замораживанием адсорбтива с последующей откачкой.

Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом Пельтье позволило на порядок увеличить точность измерения теплот адсорбции. Калориметр позволяет измерять теплоту, выделяющуюся в течение неограниченного времени. Адсорбционные измерения проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволившей проводить адсорбционные измерения и дозировку адсорбата с большой точностью.

Результаты и обсуждение. На рисунке-1 представлены дифференциальные теплоты адсорбции Q_d бензола в LiLSX при 303K. Прерывистая линия - теплота конденсации бензола при 303K ($\Delta H_v =$ кДж/моль). Первый высокоэнергетический фрагмент на кривой Q_d начинается с ~ 110 кДж/моль и уменьшается до 83 кДж/моль при 0,29 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$ Далее Q_d образует две ступеньки от 82,76 до 82,58 кДж/моль, в интервале адсорбции от 0,3 до 1,2 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$ Дальнейшая адсорбция сопровождается образованием хорошо определяемых ступенек протяженностью 4,0 в интервале N 1,24 до 5,24 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$ с Q_d , меняющейся от 82,58 до 85,92 кДж/моль соответственно. Последняя секция N простирается от 5,4 до 5,83 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$ Моделирование системы бензол/цеолит указывает на то, что пятую молекулу бензола можно расположить в 12-ти членном кислородном окне, разделяющем суперполости друг от друга (позиция W). Данная позиция неоднократно обсуждалась для цеолитов с катионами Na^+ в цеолитах X и Y [6, Р.279; 7, Р.3037]. В случае литиевого цеолита половина бензола в позиции W сохраняет координацию к катиону, другая нет.

В соответствии с особыми точками на кривой, калориметрические данные были разбиты на 12 фрагментов: 0-0,29 (I фрагмент), 0,29-0,74 (II), 0,74 -1,23 (III), 1,23-1,7 (IV) 1,7-2,1(V), 2,1-2,7(VI), 2,7-3(VII), 3-3,5 (VIII), 3,5- 4 (IX), 4-4,5 (X), 4,5-5.24 (XI), завершает кривую небольшой отрезок в интервале 5.24-5,83 (XII) $\text{C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я. Всего каждая суперполость ($1/8$ э.я.) цеолита LiLSX адсорбирует 5,83 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$

Согласно [8 Р. 135-139.] распределение катионов в структуре цеолита следующее: 4 катиона на $1/8$ элементарной ячейки ($1/8$ э.я.) располагаются в позиции SI' (у шестичленных колец, связывающих кубооктаэдры и гексагональные призмы), 4 катиона на $1/8$ э.я. располагаются в позиции SII (в шестичленных кольцах, связывающих кубооктаэдры и большие полости) и остальные 4 катиона на $1/8$ э.я. располагаются в позиции SIII' (у четырехчленных колец большой поло-

сти). Всего на $1/8$ э.я. или большую полость приходится 12 катионов или в пересчете на элементарную

ячейку 96 катионов. Как видно из состава цеолиты имеют очень высокую плотность заряда.

Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите LiLSX при 303 К. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации бензола при 303 К.

Поскольку содалитовые полости с диаметром входного шестичленного кислородного окна $\sim 0,25$ нм не доступны для относительно крупной молекулы бензола, то мы исключаем из рассмотрения центры адсорбции в этих полостях. Следовательно, адсорбция, протекает в суперполостях. Высокоэнергетическую область (до $a=0,29$ $C_6H_6/(1/8)$ э.я.) относим к адсорбции на катионах Li^+ , находящихся в суперполостях в позиции S_{III}' . Эти открытые позиции более доступны для адсорбирующихся молекул и поэтому имеют наибольшую энергию специфического взаимодействия, достигающей до 110 кДж/моль. Секции II и III завершают адсорбцию бензола на катионах Li^+ в позиции S_{III}' . Далее до $5,24$ $C_6H_6/(1/8)$ э.я. (IV, V, VI, VII, VIII, XI, X, XI) адсорбция 4 молекул бензола протекает на катионах в позиции S_{II} , число которых 4 ($5,24-1,24$) на суперполость. Наконец, XII секция, где адсорбируется еще $0,59$ $C_6H_6/(1/8)$ э.я. Наиболее вероятная локализация адсорбированных молекул бензола на катионах в позиции S_{III}' – 12-членные входные в суперполость окна. Блокируется только одно окно второе остается свободным или частично свободным, как в нашем случае, $0,59$ $C_6H_6/(1/8)$ э.я., блокируется бензолом. Четыре молекулы адсорбируются в позиции S_{II} . Эти комплексы тетраэдрически располо-

жены в суперполости. Экстраполяция кривой Q_d к нулевому заполнению отсекает на оси теплоту адсорбции бензола в микропорах LiLSX, состоящая из адсорбции на катионах Li^+ и дисперсионного взаимодействия бензола со стенками полостей. Теплоты адсорбции бензола с Li^+ в позиции S_{III}' и S_{II} при нулевом заполнении составляет 113 и 85 кДж/моль. Для выделения энергии ион-квадрупольного взаимодействия из общей энергии адсорбции вычитаем энергию адсорбции бензола на безкатионном цеолите US-Y, равную 38 кДж/моль [9, Р.204]. Вклад энергии ион-квадрупольного взаимодействия на катионе в позиции S_{III}' составляет 75 кДж/моль, а на катионе S_{II} – 47 кДж/моль.

Закключение. Теплоты адсорбции бензола с Li^+ в позиции S_{III}' и S_{II} при нулевом заполнении составляет 113 и 85 кДж/моль соответственно. Вклад энергии ион-квадрупольного взаимодействия в общую энергию составляет 75 и 47 кДж/моль соответственно. Дифференциальные теплоты адсорбции имеют 12 фрагментов, соответствующих формированию мономерных комплексов бензола с катионами Li^+ в позиции S_{II} (четыре фрагмента) и S_{III}' (один фрагмент). Всего каждая суперполость ($1/8$ э.я.) цеолита LiLSX адсорбирует $5,83$ C_6H_6 /э.я.

Список литературы:

1. B.F. Mentzen, G.U. Rakhmatkariev. Host/Guest interactions in zeolitic nanostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations, // U. Chem. Journal, 2007, #6, pp 10-30.
2. Abdurakhmonov Eldor, Rakhmatkariev Gairat, Rakhmatkarieva Firuza, Ergashev Oybek. Adsorption-microcalorimetric investigation of benzene condition and distribution in the zeolite LiY// Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. January – February № 1–2, 2018, pp.72-76.
3. Г.У. Рахматкариев, Э.Б. Абдурахмонов, Ф.Г. Рахматкариев, Т.Д.Абдулахаев Энергетика адсорбции паров бензола в цеолите LiX// Композиционные материалы. 2018. № 3. С.87-89.
4. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б. Термодинамика адсорбции паров бензола в цеолите NaX// Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) #6(63), 2019 с.42-45

5. Г.У. Рахматкариев, Э.Б. Абдурахмонов, Ф.Г. Рахматкариев Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите NaY// Химия и химических технологии 2015 й. №3, 43-45 б.
6. C.L.Angell, M.V. Howell. J Colloid Inter. Sci.1968. V.28. P.279.
7. B.Coughlan, W.M. Carroll, P. O'Malley, J. Nunan. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V.177. P.3037.
8. J. Plevert, F.Di Renzo, F. Fajula, G. Chiari. 12th International zeolite conference. 1999, Material research society. P. 135-139.
9. Schirmer W., Thamm H., Stach H., Lohse U. The properties and Applications of Zeolites//J.Chem.Soc.(Lond.) Spec.Publ. 33, 1979. - P.204.
10. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. -2006. -Vol. 54. -P. 423-430.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ****Сотиболдиев Бекзод Сулаймон угли**

магистр, Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: sotiboldiyevb@bk.ru

Хошимханова Мухайё Абраловна

ассистент, Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Дехканов Зулфикахар Киргизбаевич

д-р техн. наук, профессор, Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: zulfikahor78@mail.ru

Арипов Хайруллахан Шукурулаевич

канд. хим. наук, доцент, Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: aripov_hsh_310754@mail.ru

TECHNOLOGY FOR PRODUCING NEW COMPLEX PHOSPHORUS FERTILIZERS**Bekzod Sotiboldiyev**

master, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Republic of Uzbekistan, Namangan

Mukhayyo Khoshimkhanova

assistant, Tashkent State Technical University named by Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Zulfikahar Dekhkanov

doctor of Technical Science, professor, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Republic of Uzbekistan, Namangan

Khayrullakhan Aripov

candidate of Chemical Science, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Republic of Uzbekistan, Namangan

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты синтеза комплексных фосфорных удобрений на основе карбонатсодержащих фосфоритов месторождения Кызылкум с использованием нитрата аммония и хлорида калия. Показана возможность получения новых фосфорно-калиевых удобрений при различных соотношениях компонентов.

ABSTRACT

The results of the synthesis of complex phosphorus fertilizers based on carbonate-containing phosphorites of the Kyzylkum deposit using ammonium nitrate and potassium chloride are presented. The possibility of obtaining new phosphorus-potassium fertilizers at various ratios of components is shown.

Ключевые слова: фосфорит, азотная кислота, нитрат аммония, хлорид калия, фосфоконцентрат.

Keywords: phosphorite, nitric acid, ammonium nitrate, potassium chloride, phosphoconcentrate.

Введение. В Республике Узбекистан основные залежи фосфоритов, являющихся основным фосфатным сырьём для получения фосфорсодержащих минеральных удобрений, расположены на месторождении Центральных Кызылкумов [1]. Апатитовый концентрат Хибинского месторождения является наилучшим фосфатным сырьём и только для него разработана технология переработки в любые фосфорсодержащие удобрения с высокими технико-экономическими показателями. Для Хибинского апатитового концентрата он равен 1,32, а для мытого обожжённого фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов этот показатель составляет 1,96. Это означает, что на разложение последнего следует затратить серную кислоту на 48,5% больше, чем при разложении апатитового концентрата Хибинского месторождения.

Фосфорные удобрения, исходя из растворимости и усвояемости растениями, подразделяются на 3 группы [2]:

1) водорастворимые удобрения, в которых большая часть фосфорных соединений растворима в воде и, следовательно, легко усваиваются растениями (простой суперфосфат, двойной суперфосфат, сложные фосфорсодержащие удобрения – аммофос, нитроаммофоска, нитрофоска, карбоаммофоска);

2) цитратнорастворимые удобрения, в которых содержатся соединения фосфора, растворимые в аммиачном растворе лимоннокислого аммония (цитрата аммония). Из таких соединений фосфорная кислота обычно легко усваивается растениями в результате работы корневой системы. К цитратнорастворимым удобрениям относится преципитат (дикальций-фосфат);

3) лимоннорастворимые удобрения, нерастворимые в воде и аммиачном растворе цитрата аммония, но растворимые в 2 %-ном р-ре лимонной кислоты. К ним относятся обесфторенные фосфаты, томасшлак, фосфоритная мука. Фосфорные соединения этих удобрений медленно переходят в почвенный раствор и их действие длится ряд лет.

Водорастворимые удобрения практически универсальны и имеют высокую агрохимическую эффективность, особенно в начальной фазе роста растений. Однако хорошая растворимость фосфорных удобрений не всегда бывает преимуществом. Существенным недостатком водорастворимых форм является способность превращаться в труднорастворимые фосфаты при взаимодействии с кальцием, железом, алюминием и некоторыми другими элементами, содержащимися в почве, вследствие чего происходит потеря фосфора. Из вышеуказанного следует, что умеренно растворимые фосфорные удобрения являются более предпочтительными с практической точки зрения. Преимуществом таких удобрений является также то, что они не вымываются дождевыми и оросительными водами, и, следовательно, сокращаются их потери и не происходит загрязнение водоёмов [3,4]. Кроме того, воздействуя медленнее, водонерастворимые фосфаты обладают длительным последствием и растения могут усваивать третичные фосфаты кальция.

Проведены исследования по обогащению фосфоритов Центральных Кызылкумов химическим методом путём их обработки 57,87%-ной HNO_3 при её нормах 80-100% от стехиометрического количества на разложение карбонатов с последующим выщелачиванием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ из нитрокальций-фосфатного раствора с помощью органического растворителя [5].

Данный фосфоконцентрат относится к активированным фосфоритам, а именно, к умеренно растворимым фосфорным удобрениям. Об этом свидетельствует высокое относительное содержание в нем усвояемой формы P_2O_5 (59,9% по лимонной кислоте и 44,9% по трилону Б) по сравнению с исходной фосфатной мукой. Из этого следует, что одновременно с обогащением произошла и активация фосфатного сырья. Его обработка HNO_3 приводит к разрушению и аморфизации кристаллической решётки фосфатного минерала, в результате чего повышается содержание усвояемой формы P_2O_5 . Такой концентрат пригоден не только для сернокислотной экстракции с получением аммофоса, но и для непосредственного внесения в почву в виде фосфатной муки, в связи с чем данный концентрат может служить подходящим компонентом при получении сложно-смешанных гранулированных удобрений, достоинством которых будет повышенная усвояемость фосфора.

Целью настоящего исследования являлась разработка новых методов обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов и поиск экономичных способов их переработки в эффективные фосфорсодержащие удобрения.

Объекты и методы исследования.

В качестве исходного сырья в работе использован фосфоритный концентрат, полученный путём обогащения фосфоритной муки (содержание $\text{P}_2\text{O}_5=17,52\%$; $\text{CaO}=47,53\%$; $\text{CO}_2=15,23\%$) HNO_3 в присутствии этанола. Фосфоконцентрат имел следующий состав (вес.%): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}=26,21$; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв. по лимон. к-те}}=15,46$; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв. по трилону Б}}=11,80$; $\text{CaO}_{\text{общ.}}=38,25$; $\text{CaO}_{\text{усв.}}=19,20$; $\text{CaO}_{\text{водн.}}=2,28$; $\text{CO}_2=2,78$; $\text{CaO:P}_2\text{O}_5=1,46$.

Эксперименты проводили следующим образом: при получении фосфорно-калийных (РК-) удобрений вначале сухой фосфоконцентрат смешивали с KCl (60% K_2O), который предварительно размалывали в фарфоровой ступке. Далее в лабораторных условиях осуществили грануляцию тукосмесей методом окатывания [6]. Для этого пылевидный продукт помещали в фарфоровую чашку, дозировали необходимое количество воды и интенсивно размешивали, в результате чего образовывались влажные частицы округлой формы. При их высушивании при 105°C получали твёрдые гранулы, которые затем охлаждали и просеивали. Частицы размером 2-3 мм подвергали анализу на прочность гранул на приборе ИПГ-1 в соответствии с ГОСТ 21560.2-82. При получении азотно-фосфорно-калийных (NPK-) удобрений в концентрированный (85%-ный) р-р NH_4NO_3 вводили фосфоконцентрат, а затем кристаллический KCl . Количество исходных компонентов брали из такого расчёта, чтобы в конечном продукте соотношение $\text{N:P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ составляло от 1:0,7:0,3 до 1:0,7:0,6 и от

1:1:0,3 до 1:1:2. Перемешивание компонентов проводили при 60°C в течение 10 мин. Пульпы затем высушивали в сушильном шкафу при температуре 80°C. Гранулирование влажных азотно-фосфорно-калийных масс также осуществляли методом окатывания. Высушенные продукты подвергали анализу по известным методикам [7]. Содержание усвояемой формы P_2O_5 во всех продуктах определяли на основании их растворимости как в 2% р-ре лимонной кислоты, так и в 0,2 М р-ре трилона Б.

На основе проведенных опытов на модельной установке апробирован технологический режим получения РК- и NPK-удобрений. Апробацию технологии получения этих удобрений из фосфоконцентрата проводили на укрупнённой лабораторной модельной установке, состоящей из реактора, изготовленного из нержавеющей стали (марка 12X18H10T) объёмом 10 л, и снабжённого лопастной мешалкой.

Эксперименты на модельной установке осуществляли периодическим способом следующим образом: необходимое количество фосфоконцентрата при постоянном перемешивании загружали в реактор, затем добавляли расчётное количество воды для обеспечения влажности фосфоконцентрата в пределах 45-50%. В способе получения РК-удобрений к влажному концентрату добавляли кристаллический хлорид калия, а при получении NPK-удобрений, кроме KCl, прибавляли 85%-ный раствор аммиачной селитры. Влажную смесь далее тщательно примешивали с помощью лопастной мешалки в течение 10-15 мин. Образовавшуюся тестообразную массу переносили в эмалированный поддон, где проводили грануляцию влажного продукта методом окатывания. Сушку продуктов осуществляли в сушильной при

температуре 100-105°C. Полученные гранулированные удобрения после сушки просеивали по фракциям.

Результаты и их обсуждение.

Исследованы процессы получения фосфорно-калийных (РК) и азотно-фосфорно-калийных (NPK) удобрений с различным соотношением питательных компонентов путём смешения фосфоконцентрата, хлорида калия и аммиачной селитры, а также изучена прочность полученных гранулированных удобрений (табл.1,2).

Из приведённых данных следует, что все марки РК- и NPK-удобрений отличаются высоким содержанием питательных веществ. Так, РК-удобрения, полученные в диапазоне массовых соотношений $P_2O_5:K_2O$ от 1:0,3 до 1:2, содержат $P_2O_{5\text{общ.}}$ в интервале 14,21-23,74% и K_2O от 6,96 до 28,01%.

При соотношении $N:P_2O_5:K_2O=1:0,7:0,3$ образуется NPK-удобрение с содержанием $N=16,52\%$, $P_2O_5=11,68\%$ и $K_2O=4,83\%$. При соотношении $N:P_2O_5:K_2O=1:1:0,3$ продукт содержит 13,79% N, 13,95% P_2O_5 и 4,12% K_2O (табл.2). При соотношении $N:P_2O_5:K_2O=1:1:1$ в продукте содержится 11,95% N, 12,00% P_2O_5 и 11,94% K_2O . Положительным при этом является и то, что в полученных сложно-смешанных удобрениях большая часть кальция находится в усвояемой для растений форме. Это, безусловно, является результатом обогащения – активации рядовой фосфоритовой муки. Следует отметить, что кальций входит в шестерку самых необходимых для растений питательных элементов [8].

Известно, что в сельском хозяйстве наибольшим спросом пользуется NPK-удобрения (соотношение $N:P_2O_5:K_2O=1:0,7:0,5$), в которых содержится 15,58%, 11,02% $P_2O_{5\text{общ.}}$ и 7,74% K_2O , а прочность гранул которого составляет 5,46 МПа.

Таблица 1.

Физико-химические свойства РК-удобрений, полученных на основе фосфоконцентрата и хлористого калия

№	$P_2O_5:K_2O$	Химический состав высушенных осадков, %						Прочность гранул, МПа
		$P_2O_{5\text{общ.}}$	$P_2O_{5\text{усв.}}$ по 2%-ной лимон. к-те	$P_2O_{5\text{усв.}}$ по 0,2М тр. Б	$CaO_{\text{общ.}}$	$CaO_{\text{усв.}}$	K_2O	
1	1:0,3	23,74	15,75	10,87	36,21	17,12	6,96	1,27
2	1:0,4	22,86	15,36	10,69	35,07	16,09	8,94	1,48
3	1:0,5	21,70	14,60	10,37	33,83	15,28	10,76	1,49
4	1:0,6	21,04	14,17	10,20	32,64	14,71	12,48	1,52
5	1:0,7	20,49	13,82	10,04	31,52	14,19	14,68	1,56
6	1:0,8	19,72	13,35	9,77	30,48	13,64	15,55	1,63
7	1:1	18,69	12,70	9,40	28,65	12,74	18,26	2,01
8	1:1,5	15,99	10,91	8,07	24,87	11,00	23,79	2,19
9	1:2	14,21	9,90	7,20	21,93	9,67	28,01	2,43

Таблица 2.

Физико-химические свойства NPK-удобрений, полученных на основе химически обогащённого фосфоконцентрата, аммиачной селитры и хлористого калия

№	N:P:K	Химический состав высушенных осадков, %							Прочность гранул, МПа
		N	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усв. по 2%-ной лимон. к-те	P ₂ O ₅ усв. по 0,2М тр. Б	CaOобщ.	CaOусв.	K ₂ O	
1	1:0,7:0,3	16,52	11,68	9,11	5,88	17,45	13,60	4,83	5,64
2	1:0,7:0,4	16,04	11,29	8,75	5,66	16,08	12,45	6,40	5,49
3	1:0,7:0,5	15,57	10,99	8,45	5,45	15,73	11,87	7,74	5,46
4	1:0,7:0,6	15,25	10,72	8,05	5,20	14,82	11,17	9,12	5,45
5	1:1:0,3	13,79	13,95	10,69	6,93	20,96	16,00	4,12	3,67
6	1:1:0,4	13,48	13,69	10,45	6,67	20,15	15,31	5,41	5,37
7	1:1:0,5	13,26	13,40	10,11	6,50	19,85	14,37	6,60	6,02
8	1:1:0,7	12,62	12,82	9,62	6,11	19,11	13,66	8,88	6,47
9	1:1:1	11,95	12,00	8,91	5,66	18,02	12,40	11,94	6,58
10	1:1:1,5	10,83	10,91	8,07	5,02	15,81	10,60	16,30	5,04
11	1:1:2	9,96	10,00	7,11	4,55	15,17	9,84	19,95	4,90

В экспериментальных условиях нами получено азотно-фосфорно-калийное удобрение при соотношении N:P₂O₅:K₂O=1:1:1 с содержанием 12,0% N, 12,02% P₂O₅общ. и 11,99% K₂O с прочностью гранул 6,58 МПа, которые превышают показатели, предъявляемые к комплексным минеральным удобрениям.

Выводы. По результатам проведённых исследований показана принципиальная возможность получения сложных комплексных фосфорных удобрений

нового типа. Физико-химические свойства и потребительские показатели новых РК- и NPK-удобрений, полученных при различных соотношениях питательных компонентов, позволяют предположить высокую эффективность их применения в сельском хозяйстве.

Список литературы:

1. Бойко В.С., Шабанина Н.В. Минералогические особенности зернистых фосфоритовых руд Кызылкумов и исследование их обогатимости // Узбекский геологический журнал. – 1979 – №3 – С.42-43.
2. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. – М, Химия, 1977. – 376 с.
3. Вольфович С.Н. Проблемы применения нерастворимых в воде фосфатов в качестве удобрений // Тезисы докл. VIII Международного конгресса по минеральным удобрениям. Ч. 2. – Москва, 1976. – С. 126.
4. Мельникова Т.С., Котельников П.Н., Осипова З.М. Ретроградация фосфатов в полевом опыте на дерново-подзолистом суглинке // Фосфорные удобрения. – М.: ГХИ, 1958. Вып. 159. – С 119-125.
5. Дехканов З.К., Намазов Ш.С., Султанов Б.Э., Закиров Б.С., Сейтназаров А.Р. Азотнокислотное обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент, 2011. - № 4. - С.5-11.
6. Сейтназаров А.Р., Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Механохимическая активация фосфоритовой муки Чилисайского месторождения // Химическая технология. Контроль и управление. – 2010. – №1. – С 5-11.
7. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
8. Дехканов З.К., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Султанов Б.Э., Беглов Б.М. Комплексные гранулированные удобрения на основе химически обогащённого фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2012. – №2. – С. 46-49.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК- СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ -6-((2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ) ГИДРАЗОН-1,3,5-ТРИАЗИНАН-2,4-ДИОНА**Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич**

преподаватель, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b.ganiyev1990@gmail.com

Холикова Гуляйра Кулдошевна

магистрант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: xoliqovagulyayra@gmail.com

Салимов Фуркат Гайрат угли

студент, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара

SYNTHESIS AND INVESTIGATION BY IR SPECTROSCOPY AND QUANTUM CHEMICAL METHODS 6 - ((2,4-DINITROPHENYL) HYDRAZONE-1,3,5-TRIAZINANE-2,4-DIONE**Bakhtiyor Ganiyev**

Teacher of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara

Gulyayra Kholikova

Master`s of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara

Furqat Salimov

Student of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В представленной статье описан синтез 6-((2,4-динитрофенил) гидразон-1,3,5-триазинан-2,4-диона (H₂L). Синтезированное соединение исследовано с применением методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов, произведенных в программах Avogadro и Gaussian.

ABSTRACT

This article describes the synthesis of 6 - ((2,4-dinitrophenyl) hydrazone) -1,3,5-triazinan-2,4-dione (H₂L). The synthesized compound was studied using the methods of elemental analysis, IR spectroscopy, and quantum chemical calculation using the Avogadro and Gaussian programs.

Ключевые слова: изоциануровая кислота, гидразон, квантово-химические параметры, квантово-химический расчет.

Keywords: isocyanuric acid, compound, molecule, structure, quantum-chemical parameters, quantum-chemical calculation.

Введение

Отмечено, что изоциануровая кислота (2,4,6-триоксо-1,3,5-триазинид) является выдающимся случаем нековалентного синтеза для различных структур. Как выдающийся случай, водородно-связанный комплекс 1:1 между циануровой кислотой

и меламинам был изучен многими группами, потому что он важен не только для понимания принципов молекулярной самосборки, но также и для удержания значительного потенциала для развития молекулярные устройства и наноразмерные структуры.

Циануровая кислота состоит из двух таутомерных форм: лактаимной (изоциануровая кислота, триазинотрион, формула I) и лактимной (собственно циануровая кислота, формула II):

В статье исследовано синтез и ИК-спектроскопия 6-((2,4-динитрофенил) гидразон-1,3,5-триазиан-2,4-диона (H_2L), и сравнение экспериментальным данными на квантово-химических расчетов которые рассчитаны произведенных в программах Avogadro и Gaussian.

Программа Avogadro предлагает семантический химический конструктор и платформу для визуализации и анализа.

Для разработчиков его можно легко расширить с помощью мощного механизма плагинов для поддержки новых функций в органической химии, неорганических комплексов, дизайне лекарств, материалов, биомолекул и симуляции [1].

Для построения начальной геометрии и визуализации рассчитанных структур в работе использовался молекулярный редактор Avogadro. Это расширенный молекулярный редактор, разработанный для использования на нескольких платформах, в частности на ОС Windows, применяемый в вычислительной химии, молекулярном моделировании. Avogadro – бесплатная 43 система проектирования и моделирования, которая подходит как для небольших молекул, так и для биомолекул, содержащих в структуре несколько тысяч атомов. Химический редактор Avogadro снабжён комплектами заготовок сложных формул и рисунков, наиболее часто употребляемых в работе (аминокислоты, пептиды, углеводы, стерео-изомеры, нуклеотиды, лабораторное оборудование и прочее). Avogadro позволяет выполнять следующие функции:

- создавать на экране химические структурные формулы, схемы реакций, лабораторные установки;
- рассчитывать энергетические и пространственные параметры системы (распределение электронной плотности, энергию и длину связей, валентные углы);
- рассчитывать энергию молекулы в стационарном и возбуждённых состояниях на основе классической механической модели атомов;
- рассчитывать другие молекулярные характеристики и вероятность пути прохождения химических реакций [2,10].

Нами впервые были синтезированы и изучены квантово-химические параметры производной изоциануровой кислоты на примере конкретного соединения, 6-((2,4-динитрофенил)гидразон)-1,3,5-триазиан-2,4-дион (H_2L):

Для вычислений использовали программное обеспечение Gaussian и Avogadro[11,12].

Экспериментальная часть **Синтез 6-((2,4-динитрофенил) гидразон)-1,3,5-триазиан-2,4-диона.**

К 0,792 г (0,004 моля) 2,4-динитро-фенил-гидразина в 50 мл бензоле прибавляли при перемешивании по каплям 0,516 г (0,004 моля) изоциануровую кислоты в 100 мл бензоле. Реакционную смесь оставляли в течение 3 суток при комнатной температуре. Выпавший поликристаллический осадок 1,02 г (78 %) 6-(2,4-динитрофенил) гидразон)-1,3,5-триазиан-2,4-диона (H_2L) с т. плав. 212-215 °С, который отфильтровывали, промывали небольшим количеством бензола и гексана. Перекристаллизацией H_2L из смеси бензола и этанола в соотношении 1:1,5 получены моноклинные кристаллы коричневого цвета. Найдено, %: С 34,96; Н 2,28; N 31,71; O 31,05. Для $C_9H_7N_7O_6$ вычислено, %: С 34,21; Н 2,24; N 31,04; O 30,38 [9,15].

Результаты исследования

ИК - спектроскопическое исследование проводили на базе института биоорганической химии Академии Наук Республики Узбекистана (ИБОХ АН РУз). Инфракрасные спектры с Фурье преобразованием (FTIR) для высушенных веществ были записаны с помощью ИК-спектрофотометра Shimadzu (модель 8300) в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} в виде таблеток KBr [3-5].

В ИК-спектре гидразона изоциануровой кислоты H_2L (рис.1,3, табл. 1) колебательная частота $\nu(C=N)$ (1600,92 cm^{-1}) по сравнению с ИК-спектром расчета в программном пакете Avogadro (полоса поглощения $\nu_{(C=N)}$ (1594.53 cm^{-1}) смещена в область низких частот на 6,39 cm^{-1} [6-8,16].

Рисунок 1. ИК-спектр органического соединения 6-((2,4-динитрофенил) гидразон) -1,3,5-триази́н-2,4-дио́на (H_2L_1 , полученный с помощью прибора ИК-спектрофотометра

Таблица 1.

Сравнение ИК – параметров, полученных квантово-химическим методом (программа Avogadro) с экспериментальными данными ИК-спектроскопии

Ча- стоты	Интен- сив- ность	Экспериментальные данные спектра
621.76	43,72	626,87
653.39	50,67	653,87
691.37	180,08	694,37 C=O
742.03	51,26	742,59 Вырожденный C = O в плоскости изгиб
840.94	10,34	844,82 N - H изгиба плоскости
931.44	42,46	923,90
970.69	18,47	966,34
1044.29	192,03	1060,85 Вырожденное плоскостное кольцо
1093.79	11,83	1105,21
1128.31	13,40	1124,50
1156.03	16,60	1149,57
1213.99	20,67	1215,15
1260.32	199,17	1253,73
1332.58	598,29	1327,03
1393.33	348,07	1406,11 Вырождение N-H изгиба в плоскости
1468.00	152,25	1481,33
1528.10	795,62	1510,26
1574.64	40,74	1573,91
1594.53	214,53	1600,92
1636.68	206,41	1645,28
1873.02	1158,58	1842,02
1986.49	372,72	1988,61

Рисунок 2. ИК-спектр органического соединения 6-((2,4-динитрофенил) гидразон) -1,3,5-триазиан-2,4-диона (H_2L_1), рассчитанный с помощью программы GAUSSIAN

Рисунок 3. ИК-спектр органического соединения 6-((2,4-динитрофенил) гидразон) -1,3,5-триазиан-2,4-диона (H_2L_1), рассчитанный с помощью программы AVOGADRO

Изучение спектров C-N: частота растяжения C-N является довольно сложной задачей, так как наблюдается смешивание несколько полос в этой области. Сундараганесан и соавт. [13] назначил группу в 1689 см^{-1} до C=N и C-N, соответственно, валентная вибрация для соединения бензимидазола.

Прбаватий и соавт. (Prabavathi et al.) [14] сообщили, что полоса при 1575 см^{-1} в спектре FTIR и 1540 см^{-1} как в FTIR, так и в рамановском спектре до C=N валентных колебаний.

Растяжение C-N обычно лежит в области $1400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. В настоящем исследовании были обнаружены очень сильные C-N растягивающие колебания

гидразона изоциануровой кислоты между 1778 , 1752 и 1463 см^{-1} в ИК-диапазоне и очень сильной полосой в 1727 см^{-1} , очень слабой полосой на 1469 см^{-1} и 1418 см^{-1} в спектре FT-IR.

Если произвести сравнение ИК-спектров, полученных экспериментальным путем, с данными теоретических расчетов, произведенных в программе Gaussian, то можно отметить, что некоторые спектры имеют одинаковые или близкие параметры, другие же – сильно разнятся. (рис. 1.2, табл. 2.):

Таблица 2.

Сравнение ИК – параметров квантово-химических расчетов по программе Gaussian с экспериментальными данными

Экспериментальные данные спектра (частота (см^{-1}))	X-Ось: Частота (см^{-1})	Y-Ось: Ипсилон	DY/DX
626,87	629.3292600000	42.3950847186	-6.3799728857
653,87	653.3722200000	186.3711042535	0.7199073969
694,3	693.4438200000	497.9626951719	-100.0521427508
742,59	741.5297400000	221.3840047304	17.0045012023
806,25	805.6443000000	43.9058417649	-4.7709936589
844,82	845.7159000000	18.6004764982	-3.6934012819
923,90	925.8591000000	99.4286774001	8.1806346046
966,34	965.9307000000	40.4866740587	6.7734587158
1060,85	1062.1025400000	55.8268012358	-2.2167067001
1105,21	1102.1741400000	17.3941809798	-1.5775908544

1124,50	1126.2171000000	44.2568293591	7.4708529547
1149,57	1150.2600600000	28.5851315200	4.5372067390
1215,15	1214.3746200000	84.4356439202	-2.9591756019
1253,73	1254.4462200000	277.6520676016	59.7039622820
1327,03	1326.5751000000	669.0095711987	148.0252053755
1375,25	1374.6610200000	153.8629883591	10.6842490235
1406,11	1406.7183000000	155.1606318985	-15.3312455210
1481,33	1486.8615000000	57.7223583060	-1.0840051995
1510,26	1510.9044600000	156.3373994682	15.5795396631
1573,91	1575.0190200000	240.3052939066	-10.4219948828
1600,92	1599.0619800000	354.8174727109	-80.8248705842
1645,28	1647.1479000000	124.0003162958	-13.5854672655
1842,02	1839.4915800000	70.6332195916	3.0253393853
1988,61	1983.7493400000	1260.8888640077	145.0017076554
2355,08	2352.4080600000	0.0000000000	0.0000000000
2924,09	2921.4247800000	0.0000000000	0.0000000000
3101,54	3105.7541400000	0.0000000000	0.0000000000
3238,48	3233.9832600000	0.0000000000	0.0000000000
3317,56	3314.1264600000	0.1149100892	0.0016326807
3361,93	3362.2123800000	0.2670444252	0.0058946559

Заключение

Благодаря высокой симметрии D3h молекул изоциануровую кислоту и его производного гидразона, их ИК-спектры были очень просто и легко анализируемы. Интерпретация экспериментальных спектров проводилась по сравнению с нормальными частотами и ИК интенсивности, рассчитанные на уровне DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p). Формы теоретически предсказанных нормальных колебаний были представлены с точки зрения распределения потенциальной энергии.

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты 6-((2,4-динитрофенил)гидразон)-1,3,5-

триазинан-2,4-диона показывают активность структуры молекулы и возможность получения веществ, обладающих антибактериальной и противогрибковой активностью. Также, полученное вещество является весьма перспективным для их применения в синтезе новых комплексных соединений.

Благодарность

Авторы выражают благодарность профессору Бухарского государственного университета Умаров Бако Бафаевичу и доценту Самаркандского государственного университета Узбекистана Абдулла Куватову, а также сотрудникам Института биоорганической химии Академии наук Узбекистана за их практическую помощь в подготовке статьи.

Список литературы:

1. Hanwell M. D. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform / M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T.
2. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison // J. Cheminform. – 2012. – Vol. 4 (1). – P. 17.
3. Артюшенко П.В. Атомная и электронная структуры феромонов в основном и возбужденном состояниях: Дис..... канд. физ.-мат. наук. – Красноярск: ФИЦ КНЦ СО РАН, 2019. – 100 с.
4. Seifer G. B. Cyanuric acid and cyanurates // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2002. – Т. 28. – №. 5. – С. 301-324.
5. Newman R., Badger R. M. Infrared spectra of cyanuric acid and deuterio cyanuric acid1 // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – Т. 74. – №. 14. – С. 3545-3548.
6. Wiebenga E. H. Crystal structure of cyanuric acid // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – Т. 74. – №. 23. – С. 6156-6157.
7. Ito M. The Raman spectrum of cyanuric acid // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1953. – Т. 26. – №. 6. – С. 339-341.
8. Rostkowska H., Lapinski L., Nowak M. J. Analysis of the normal modes of molecules with D3h symmetry: infrared spectra of monomeric s-triazine and cyanuric acid // Vibrational Spectroscopy. – 2009. – Т. 49. – №. 1. – С. 43-51.
9. Choi I. S. et al. Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Polymeric Rods Based on the Cyanuric Acid ⊙ Melamine Lattice // Chemistry of materials. – 1999. – Т. 11. – №. 3. – С. 684-690.
10. Ганиев Б.Ш., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г. Использование циануровой кислоты в качестве дезинфицирующих средств для окружающей среды. Материалы международной научной конференции «Инновационные решения инженерно-технологических проблем современного производства». 2 ТОМ. 14-16 ноябр. Бухара, -2019. - С. 21-23.
11. Соловьев, М.Е. Компьютерная химия / М. Е. Соловьев, М. М. Соловьев. – М. : Солон-Пресс, 2005. – 536 с.

12. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия: молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по хим.-технолог. направлениям и специальностям. –М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 496 с. Режим доступа : <http://www.biblioclub.ru/book/95498/>
13. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, et.al., GAUSSIAN 98, Revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2001.
14. N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, P. Subramanian, B.D. Joshua, Spectrochim. Acta 2007, 67A., 628-635
15. Prabavathi N, Nilufer A, Krishnakumar V. Quantum mechanical study of the structure and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ¹³C, ¹H and UV), NBO and HOMO-LUMO analysis of 2-quinoline carboxylic acid. Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012 Jun;92:325-335. DOI: 10.1016/j.saa.2012.02.105.
16. Михеева Л.А., Брынских Г.Т., Шроль О.Ю. Лабораторно-практические работы по органической химии: Пособие для студентов II курса факультета последипломного медицинского и фармацевтического образования специальности «ФАРМАЦИЯ»— Ульяновск: УлГУ, 2016. – 64 с.
17. Ахмедов В.Н., Олимов Б.Б., Назаров Ш.К. Электронная структура и квантово-химические расчёты виниловых эфиров фенолов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 4(70). – С. 53-56. URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/9189>

ИЗОТЕРМА, ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИЯ АДСОРБЦИИ МЕТАНОЛА НА ЦЕОЛИТА HZSM-5

Якубов Йулдош Юсупбоевич

ст. научный сотрудник, PhD, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yuldoshyakubov@mail.ru

ISOTHERM, DIFFERENTIAL HEAT AND ENTROPY OF METHANOL ADSORPTION ON ZEOLITE HZSM-5

Yuldosh Yakubov

senior researcher, PhD, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Дифференциальные теплоты и изотермы адсорбции метанола в цеолите H_{3,25}ZSM-5 были измерены микрокалориметром и объемной системой типа Тиана-Кальвета при 303 К. На основании полученных данных, механизм адсорбции метанола и (CH₃O)_n/H⁺ выявлено образование комплексов в цеолитной матрице H_{3,25}ZSM-5. Изотерма адсорбции обработана уравнениями ТОЗМ. На основе полученных данных раскрыт детальный механизм адсорбции паров метанола в цеолите от нулевого заполнения и до насыщения.

ABSTRACT

Differential heats and isotherms of methanol adsorption in a zeolite H_{3,25}ZSM-5 have been measured by Tian-Calvet-type microcalorimeter and volumetric system at 303 K. Based on the data obtained, the mechanism of methanol adsorption and (CH₃O)_n/H⁺ complexes formation in the zeolitic matrix of H_{3,25}ZSM-5 is revealed. The adsorption isotherms are quantitatively reproduced by VOM theory equations. The detailed mechanism of methanol adsorption in zeolite from zero filling to saturation was discovered.

Ключевые слова: Адсорбция дифференциальная теплота, изотерма адсорбция, адсорбция дифференциальная мольная энтропия, кинетика, цеолит H_{3,25}ZSM-5, адсорбционная калориметрия.

Keywords: Differential heats of adsorption, isotherm of adsorption, differential molar entropy of adsorption, kinetics, zeolite H_{3,25}ZSM-5, adsorption calorimetry.

Введение. Благодаря своим уникальным свойствам цеолиты нашли множество применений в различных отраслях производства, и их годичный оборот на мировом рынке составляет несколько миллионов тонн. Наиболее широко цеолиты используются в газонефтехимии, ионном обмене (очистка и умягчение воды), адсорбции и разделении паров и газов и удалении примесей (в частности, вредных и экологически опасных) из газов и растворов. Помимо этого цеолиты находят все более широкое применение в сельском хозяйстве, животноводстве, бумажной промышленности и строительстве [1].

Одной из примечательных особенностей цеолитов типа ZSM-5 является их способность синтезировать высокооктановый бензин из низших спиртов [2].

До начала эксперимента образцы в виде помпы нагревались под вакуумом 10⁻⁴ Па при температуре 723 К в течение 10 час. Опыты проводились с помощью адсорбционно-калориметрической установки по соответствующему методу [3]. Теплоту адсорбции и значения изотерм вычисляли для температуры 303 К.

Полученные результаты и их обсуждение. Мы исследовали дифференциальные теплоты адсорбции

метанола на цеолитах HZSM-5. Рис.1 показывает, что кривая дифференциальных теплот адсорбции образует высокоэнергетическую ступеньку на уровне 128 кДж/моль. Высокоэнергетическая адсорбция метанола с катионом H⁺ идет в соотношении 1:1. Далее с увеличением адсорбции идет последовательное формирование комплексов катиона Li⁺ с двумя, тремя и четырьмя молекулами спирта с уменьшением теплоты от 128 кДж/моль до 54,9 кДж/моль. Минимум на кривой точно соответствует тетраэдрическому комплексу H⁺ с четырьмя молекулами метанола. Этот комплекс благодаря своему размеру может поместиться только в перекрестьях прямых и зигзагообразных каналов цеолита. Адсорбция следующих четырех молекул метанола вначале идет с повышением теплоты до уровня 60,88 кДж/моль при адсорбции 5 N/M, затем вновь уменьшается до теплоты конденсации и идет уже в "силикатитной" части цеолита, т.е. в той части, где нет катионов H⁺. Полная адсорбция метанола на цеолите HZSM-5 составляет 7,5 молекул метанола в пересчете на катион.

Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции метил спирт в цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ при 303 К.
Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации при 303 К.

Время установления адсорбционного равновесия, также как и в случае адсорбции воды, проходит через максимум (6 часов.) при соотношении метанола к H^+ 1:1 (рис.2). Этот результат также подтверждает установленное нами явление диффузии катиона H^+ из боковых каналов цеолита. При соотношении 1:1 все катионы располагаются в перекрестьях,

где идет формирование S-мерных комплексов метанол/ H^+ . При больших заполнениях процесс установления равновесия адсорбции резко ускоряется до 5,3 часа. (2 N/M), затем вновь замедляется, и равновесие устанавливается за 4,8 часа. При адсорбции 3 N/M.

Рисунок 2. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции метил спирт в цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ при 303 К.

Далее скорость адсорбции при адсорбции 5,76 N/M стабилизируется, и равновесие устанавливается в среднем за 1 час.

Изотерма адсорбции метанола на цеолите HZSM-5 (рис.3) доведена до 7,62 N/M при относительных давлениях $P/P_s=0,826$ (или до $P=124$ мм.рт.ст.). Если принять плотность метанола в цеолите такой же, как

у нормальной жидкости при температуре опыта и рассчитать объем, занимаемый молекулой метанола при насыщении, то получается, что метанол занимает $\sim 0,18$ см³/г сорбционного объема цеолита HZSM-5, что составляет $\sim 98\%$.

Рисунок 3. Изотерма адсорбции метил спирт в цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ при температуре 303 К. $\diamond$ – Экспериментальные данные.

$\blacklozenge$ – Точки, рассчитанные с помощью уравнений ТОЗМ

Изотерма адсорбции метанола на цеолите HZSM-5 в полулогарифмических координатах представлена на рис.3 и она подтверждает энергетические данные. Равновесные давления при малых заполнениях достигают до $P/P_s=10^{-7}$, что свидетельствует о прочной сорбции метанола. Изотерма адсорбции метанола почти полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ от малых заполнений до 7,5 молекул/катион [4]:

$$a=1,17\exp[-A/22,34]^4]+1,74\exp[-A/8,48]^5]+1,45\exp[-A/1,75]^1] \quad (1)$$

Из рис.3 видно, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

Мольная дифференциальная энтропия (ΔS_a) адсорбции метанола на цеолите HZSM-5 отложена от энтропии жидкого метанола и вся располагается ниже нулевой отметки (рис.4). Она подтверждает сильное взаимодействие метанола с катионом H^+ в соотношении 1:1.

Рисунок 4. Дифференциальная мольная энтропия адсорбции метил спирт в цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ при 303 К. Штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия. За ноль принята энтропия жидкого метил спирт

ΔS_a вначале повышается с минимального значения (-170 Дж/К·моль) до -25 Дж/К·моль при адсорбции 1,6 N/M, затем вновь уменьшается до -31,5 Дж/К·моль при адсорбции 2,1 N/M. Далее ΔS_a постепенно меняется до -36 Дж/моль при адсорбции 4 N/M. Дальнейшая адсорбция идет уже в “силикалитной” части цеолита.

Молекулы метанола взаимодействуют сильнее в “силикалитной” части, чем при адсорбции 4 N/M на катионе H^+ , поэтому вначале ΔS_a уменьшается с -36 Дж/К·моль до -57,85 Дж/К·моль при адсорбции

5 N/M и вновь поднимается до +65 Дж/К·моль при адсорбции 7,5 N/M. Среднемольная энтропия адсорбции указывает на то, что подвижность спирта в цеолите HZSM-5 ниже подвижности метанола в жидкой фазе и близка к подвижности ее в твердой фазе.

Проведены адсорбционно-калориметрические исследования адсорбции паров метанола на цеолитах HZSM-5. Рассчитаны дифференциальные величины свободной энергии и энтропии адсорбции. Изотермы адсорбции описаны уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Небольшие полярные

молекула метанола образуют высокоэнергетические тетракомплексы с катионом H^+ .

Список литературы:

1. Серых А.И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов. Изв. дисс. док., 2014. С. 6.
2. Пигузова Л.И. Новые цеолитные катализаторы для получения высокооктанового бензина из метанола. М., 1978.
3. Якубов Й.Ю. Термодинамика формирования ион-молекулярных комплексов в цеолите HZSM-5. Изв. дисс. канд., 2017. С. 39-50.
4. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотермы адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор //Изв.АН СССР, Сер.хим. -1988. -№11. -С.2644-2645.
5. Усманова Ф.Г. Дифференциальные теплоты адсорбции паров метанола и этанола в бездефектном силикате. Узб. хим. жур. -2009. -№4. -С.26-27.

НЕФТЕХИМИЯ**СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ
ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИХ ТРАНСПОРТИРОВКИ****Ялгашев Элмурод Яхшибаевич**

магистрант, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mailto:chemyalgashev@mail.ru

Салихова Озода Абдуллаевна

канд. техн. наук, доц., Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mailto:ozodaxon.solihova@gmail.com

Умарова Муаттар Бахтияровна

ст. преподаватель, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**WAYS TO IMPROVE VISCOSITY OF HIGH-PARAFFIN OILS
TO ENSURE THEIR TRANSPORT****Elmurod Yalgashev**

Master of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ozoda Salikhova

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Muattar Umarova

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

АННОТАЦИЯ

В последние годы важная часть добычи и транспортировки нефти обеспечивается включением в процесс разработки месторождений с тяжелыми, высоковязкими нефтями. Высокое содержание парафина в нефти осложняет и удорожает процессы ее добычи, транспортировки и переработки. В работе изучены и проанализированы основные направления добычи и транспортировки высокопарафинистых нефтей.

ABSTRACT

In recent years, an important part of oil production and transportation is provided by the inclusion of heavy, high-viscosity oils in the development process. High paraffin content in oil complicates and increases the cost of its production, transportation and processing. The main directions of production and transportation of high-paraffin oils were studied and analyzed.

Ключевые слова: нефть, вязкость, поверхностно-активные вещества, разбавитель, гидротранспорт, термообработка.

Keywords: oil, viscosity, surfactants, diluents, hydrotransport, heat treatment.

В отличие от обычных нефтей, высокопарафинистой нефти являются ассоциированными дисперсными системами. Это усложняет не только их извлечение, но также обработку и транспортировку. Высо-

кое содержание парафина в нефти не только увеличивает стоимость ее добычи и транспортировки, но и усложняет процесс. Такие нефти невозможно добывать, перерабатывать и транспортировать без исполь-

зования специальных технологий. Поэтому необходимо всесторонне изучить технологии добычи, транспортировки и переработки. Ниже мы анализируем основные методы, используемые в этой области.

1. Горячая перекачка. Это один из первых методов, разработанных для разогрева парафиновых нефтей, упрощения транспортировки и улучшения их реологических свойств.

Во время процесса «горячая перекачка» нефть нагревается до температуры ньютоновской жидкости [5], таким образом, она становится более подвижной и легче прожигается по трубам. Обычно температуру высокозастывающей нефти принудительно повышают на головной и промежуточных тепловых станциях, которые оборудованы печами или теплообменниками. Такой способ транспортировки нефти с подогревом используется как в странах СНГ, так и в других странах Европы и Азии [6]. Это связано с тем, что в этих районах широко распространены нефтеперерабатывающие заводы и месторождения нефти с высоким содержанием парафина. Однако у этого метода есть некоторые недостатки:

- загрязнение окружающей среды продуктами переработки;
- частичная потеря перекачиваемой нефти в нагревательных печах;
- невозможность обеспечить теплоизоляцию, которая является дорогостоящим процессом;
- неудобство использования этого метода транспортировки парафиновой нефти по магистральным трубопроводам.

2. Нефтяной гидротранспорт. Нефтяной гидротранспорт – это транспортировка стабильной эмульсии «нефть в воде» с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Этот способ значительно распространен с 60-х годов XX века в Европе. После смешивания с водным раствором ПАВ нефть распространяется в воде, а ПАВ адсорбируются на поверхности капелек нефти. Вязкость эмульсий уменьшается за счет потери контакта между частицами нефти и внутренней поверхностью трубопроводов. Таким образом, благодаря образованию водяного кольца по всей внутренней поверхности трубы смесь нефть – вода перемещается вдоль трубы [6; 2].

Эмульсия подготавливается на головных сооружениях нефтепровода при температуре 25 °С в специальных сепараторах или центробежных насосах. Эмульсия должна быть нестабильной при высоких температурах (90–97 °С), чтобы была возможность отделить воду от нефти в конце трубопровода [8]. Сегодня используются более ста различных поверхностно-активных веществ, количество и качество которых растут день ото дня.

Основные недостатки гидротранспорта нефти, т.е. способа повышения текучести высокопарафинистой нефти:

- затраты энергии при водной перекачке;
- в нормальных условиях составляют 25–30 % объема от общего количества добываемой нефти;

- необходимость очистки воды от ПАВ на конечной стадии перед выполнением следующих этапов.

3. Использование разбавителей. Этот способ считается наиболее эффективным способом, применяемым для транспортировки высокопарафинистых нефтей.

В качестве разбавителей используются маловязкие нефти и газовый конденсат или же нефтепродукты (дизельное топливо, легкие дистилляты и т.д.). Вязкость смеси уменьшается, что приводит к снижению энергозатрат на перекачку. Этот способ улучшения реологических свойств нефтей хорошо изучен. Однако единственным препятствием для его распространения является экономически необоснованный процесс доставки разбавителя в место добычи высокопарафинистых нефтей. Получить разбавители возможно посредством термического нагрева перекачиваемой высокопарафинистой нефти [1]. С помощью способа термического нагрева перекачка нефти может производиться с изъятием легкой фракции или без него. При этой технологии нефть передается непосредственно в перегоночную установку, где она сортируется по дистиллятам, газам и остаткам. Остатки с перегоночной установки поступают на установку легкого крекинга, и осуществляется процесс термического разложения при 430–460 °С. В этом процессе термическое разложение тяжелых нефтяных фракций в трубопроводе приводит к снижению средней молекулярной массы и вязкости остатка. В результате термического разложения образуются различные фракции, которые объединяются, образуя новую систему с улучшенными реологическими свойствами по отношению к исходному компоненту [2; 7]. В этом процессе можно использовать установку стабилизации газа вместо устройства прямой перегонки нефти и передавать сырую нефть на линию термического разложения.

Эта технология в основном предназначена для нефти с высокой вязкостью и высоким содержанием асфальто-смолистых веществ, а также нефтей с содержанием тяжелых углеводородов нафтено-ароматического ряда и небольших количеств бензиновых фракций. Серьезным недостатком этого способа является снижение качества легких фракций из-за значительного увеличения количества ненасыщенных углеводородов.

4. Термическая обработка. Практика перекачки подогретых высокопарафинистых нефтей показывает, что термическая обработка при низких температурах может снизить кристаллическую структурную прочность нефти и уменьшить вязкость нефти. Суть этого метода состоит в том, чтобы нагреть нефти до определенной температуры (около 90 °С) и охладить ее с определенной скоростью (10–20 К/ч) в статическом и динамическом режиме. [4].

Твердые парафиновые углеводороды растворяются при процессе термообработки. При последующем охлаждении нефти образуются кристаллы парафинов. Этих кристаллы можно комбинировать с асфальто-смолистыми веществами. В результате изме-

няется структура кристаллов парафиновых углеводородов. Это означает, что асфальто-смолистые вещества нейтрализуют процесс парафинового склеивания и передвигают старт процесса образования структур в область пониженных температур.

Скорость охлаждения различна для каждого нефти. В этом процессе температура застывания, сопротивление сдвигу в статическом потоке и эффективная вязкость являются минимальными. Условия охлаждения также играют значимую роль в качестве реологических свойств термически обрабатываемой нефти.

Экспериментальные исследования показывают, что кристаллизация парафинов, которые плавятся при низких температурах, не зависит от скорости охлаждения воска [2; 3]. Поэтому для большинства схем термообработки рекомендуется приводить в движение первое охлаждение, пропуская горячую нефть через теплообменники, в которых происходит процесс нагревания потока нефти, движущегося навстречу. Последующие этапы охлаждения выполняются в нормальных условиях с заданной частотой.

Основными недостатками этого метода являются:

- вторичный нагрев термически обработанной нефти до 250–470 °С, что в высокой степени уменьшает эффект термической обработки;

- реологические свойства нефти ухудшаются из-за условий транспортировки и хранения;

- восстановление начальных реологических свойств добываемой нефти задерживается на 3–4 дня из-за теплового воздействия частиц, что способствует появлению беспросветной структурной сетки.

Заключение. Растущий спрос на нефть и нефтепродукты также требует быстрого развития нефтеперерабатывающей промышленности. Необходим инновационный подход для решения таких проблем, как разработка новых нефтяных месторождений, создание более эффективных методов добычи и транспортировки, широкое внедрение безотходных технологий в нефтеперерабатывающей промышленности. Широкое использование современных технологий позволяет увеличить скорость переработки (коэффициент извлечения нефти). Поэтому новые технологии, направленные на привлечение всех типов нефтяных остатков на месторождениях, являются приоритетными.

Список литературы:

1. Агапкин В.М. Трубопроводы для транспортировки высоковязкой и застывающей нефти. – М. : Информнефтегазстрой, 1982. – С. 23.
2. Изучение реологических свойств нефти с высоким парафином для трубопроводного транспорта / Нгуен Дак Тханг, С.В. Ларионов, И.Н. Гришина, В.А. Винокуров // Технологии нефти и газа. – 2018. – № 4. – С. 41–44.
3. Инструкция по применению классификации запасов и перспективных ресурсов нефти и газа. TCVN 5133-90.
4. Инструкция по технологии бурения скважин в породах фундамента при поглощениях бурового раствора. РД СП 78-04. – Вунгтау, 2004.
5. Карамышев В.Г., Мамонов Ф.А., Садуева Г.Х. Подготовка высокопарафинистой нефти к трубопроводному транспорту // Труды Института проблем транспорта энергоресурсов. – 2004. – Вып. 63. – С. 87–88.
6. Комплексный сервис при трубопроводном транспорте. – 2012 / [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mirrico.ru/files/presentations>.
7. Осложнения в нефтедобыче: монография / Н.Г. Ибрагимов, А.Р. Хафизов, В.В. Шайдаков [и др.]. – Уфа, 2003. – С. 133.
8. Применение присадок для снижения гидравлического сопротивления и увеличения производительности трубопроводов / Д.Л. Рахманкулов, Б.Н. Мастобаев [и др.] // Башкирский хим. журнал. – 2003. – Т. 10. – № 4. – С. 59–62.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ УГОЛЬНОГО БРИКЕТА И ВЛИЯНИЕ ЕГО
НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ*Хакимов Акмалжон Ахмедович**соискатель ученой степени доктора философии, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ferpi_info@edu.uz**Вохидова Насиба Хабибулло қизи**соискатель ученой степени доктора философии, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ferpi_info@edu.uz*BINDER FOR COAL BRIQUETTE AND ITS INFLUENCE
ON THE DISPERSION COMPOSITION*Akmaljon Khakimov**graduate student, Fergana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana**Nasiba Vokhidova**graduate student, Fergana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana*

АННОТАЦИЯ

Научной новизной статьи является использование местных промышленных отходов в качестве связующего для производства угольных брикетов. Изучен химический состав связующего и проанализирована зависимость порошка от содержания гранул.

ABSTRACT

The scientific novelty of the article is the use of local industrial waste as a binder for the production of coal briquettes. The chemical composition of the binder was studied, the dependence of the powder on the granules content was analyzed.

Ключевые слова: добыча, связывание, барда, механическая прочность, перемешивание, свойства, качественные показатели, зернистый, прочность.

Keywords: mining, binding, draff, mechanical strength, mixture, property, quality indicators, granular, strength.

Развитие угледобывающей и перерабатывающей промышленности будет достигаться за счет создания новых технологий, необходимых производственным предприятиям, и совершенствования существующих технологий. Одним из требований к предприятиям является повышение конкурентоспособности угольных брикетов, производимых нашими отечественными предприятиями на внешних рынках. [1]

Одной из основных причин нынешних трудностей при производстве брикетов в нашей стране является отсутствие рационального использования экологически чистых, технологически совершенных и экономически недорогих вяжущих. Поэтому с годами их ассортимент расширялся за счет поиска различных вариантов в качестве связующего для получения топливных брикетов. Известно, что создание нового способа производства угольных

брикетов с использованием вяжущего предполагает выбор нового типа вяжущего, который в то же время идеально соответствует всем необходимым требованиям. Важными являются низкая стоимость необходимого связующего, способность агломерированного топлива повышать теплоту сгорания и способность обеспечивать высокую механическую прочность брикета. Это местные промышленные отходы, которые мы рекомендуем в качестве связующего. Барда- этиловый спирт является отходом обрабатывающей промышленности. Жидкость (суспензия) имеет неприятный кислый запах светло-коричневого цвета и содержит 6 - 7% твердых веществ. На заводах по производству спирта 1 литр спирта извлекается из 13-15 литров барды, а остальное - отходы. Барда является одним из отходов, вызывающих загрязнение окружающей

среды, её запрещается сбрасывать его в водоемы или канализацию без очистки.

В 1970-х годах были проведены эксперименты по использованию брусков в качестве пластификатора для бетонов и цементно-песчаных смесей. Эксперимент был направлен на введение его в качестве добавки к составу бетонных смесей для минимизации риска сброса отходов от ликероводочного завода в окружающую среду. Однако эти эксперименты не развивались по трем основным причинам.

1) Наличие большого количества сульфитной целлюлозы - лигносульфонатных отходов в стране,

2) Создание производственных мощностей (ликероводочных заводов) после радиуса 80-100 км из-за очень низкой концентрации сухого вещества в барде,

3) было эффективно использовать переработку для обогащения кормов для животных.

Одним из факторов, ограничивающих широкое использование ячменя в промышленности, является его сильное микробиологическое воздействие на окружающую среду. Это включает развитие микрофлоры, начало ферментации биологической кислоты, ее быстрое ухудшение из-за появления плесени, риск попадания бактерий в молоко при производстве корма для животных, снижение иммунитета животных и другие условия. В эксперименте кислые, острые свойства спиртовых брикетов были потеряны во время сушки после смешивания с угольным порошком, и таких неприятных запахов при сжигании брикетов не наблюдалось.

Химический состав спиртовой барды варьируется в зависимости от сырьевой базы.

Таблица 1.

Химический состав спиртовой барды(отстоя) %

Показатели	Сухое вещество	Клеточный белок(протеин)	Белок	Жир	Волокно	Биологически активные вещества	Зола
Пшеничная барда	11,5	2,9	1,7	0,6	0,7	5,7	0,6

Таблица 2.

Технологические свойства спиртовой барды(отстоя)

№	Название показателей	Единица измерения	Ценности
1	Влажность	%	7,9
2	Объем массы	кг/м ³	368
3	Мелкие частицы	%	2,2
4	Естественный угол наклона	град.	41
5	Дисперсный процент зерна, который не проходит через сито		
	5	мм	2,9
	3	мм	6,2
	2	мм	9,1
	1	мм	28,0
	0,5	мм	22,7
	0,25	мм	21,2
	ниже	мм	10,5
6	Средний размер частиц	мм	2,0
7	Состав металломагнитных приматов		595
	Включая частицы размером более 2 мм	мг/кг	151

Ниже приводится граница слоев за счёт оседания спиртовой барды и добавления угольной пыли во время эксперимента.

Брикетиrowание – это процесс прессования под действием механической силы в закрытом контейнере.

В зависимости от способа склеивания частиц угля они отличаются отсутствием и добавлением связующих. В первом случае частицы объединяются под действием сил молекулярного связывания, возникающих при прессовании. При брикетиrowании со связующими частицами, в зависимости от способности частиц прилипать к связующей жидкости.

Рисунок 1. а) Общий вид спиртовой барды(отстоя); б) процесс добавления ячменя в угольную пыль

Технологическая схема производства предлагаемого брикета отражена на данной схеме.

Рисунок 2. Технологическая схема производства брикетов

Производство брикетов характеризуется физико-механическими свойствами перерабатываемого угля, гранулометрическим составом и качественными показателями брикетов.

Для брикетирования угольного порошка в основном используются шнековые прессы. Шнековые прессы популярны в отрасли благодаря простоте конструкции, высокому уровню долговечности изделия. Брикетирование угольного порошка в шнековых прессах осуществляется связующими. [2]

Технологическая линия включает дробление, дозирование, смешивание со связующим и прессование. Брикетирование угольной пыли увеличивает края антрацита, пропускную способность, условия хранения и теплотворную способность.

При получении легковоспламеняющихся брикетов следует обратить внимание на их зернистость. Массовая доля угольного порошка в брикетах составляет 80-85%, а оставшиеся 15-20% составляют связующие, то есть отходы спирта в бруске. Поскольку брикеты содержат огнеопасный слой, они легко воспламеняются. Это облегчает использование.

Размер зерен угольного порошка по прямой линии определяется следующим образом:

- длина – а

- ширина – в
- толщина – с

Эти три измерения объективно характеризуются его диаметром, это

$$d = (a + b + c) / 3 - \text{среднее арифметическое}$$

$$d = 3\sqrt{abc} - \text{среднее геометрическое или}$$

$$d = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \text{ (мм)}$$

Чтобы определить средний характерный размер измельченного куса, средний размер самого большого и наименьшего куса материала в нескольких фракциях определяют с помощью просеивающей машины, мм.

$$d_{yp} = \frac{d_{max} + d_{min}}{2} \quad (1)$$

Для определения среднего характерного размера угольного порошка определяется следующая формула, мм.

$$d_{yp.хар.} = \frac{d_1 m_1 + d_2 m_2 + d_3 m_3 + \dots + d_n m_n}{100} \quad (2)$$

где $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$ – средний размер классов или фракций,

$m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ – процентная доля классов [3]

Плотность угольного порошка, предназначенного для исследования, составляет $\rho = 880 \text{ кг/м}^3$. Определите активность материала, выделенного для эксперимента на 10 кг образца в % и дайте общую площадь поверхности частиц по объему, м^3

$$X=V_n=0,011$$

(3)

Следующая формула используется для определения размера частиц угольного порошка, м^3

$$V_3 = \frac{4}{3} \pi \cdot R^3 \quad (4)$$

Используя эту формулу, можно вывести количество частиц в V_n , шт.

$$n = \frac{V_n}{V_3} \quad (5)$$

Определяем площадь поверхности частицы угольной пыли, м^2

$$S = n \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 \quad (6)$$

Таблица 3.

Технологический расчет производства брикета

№	Средний характерный размер угольных зерен, мм. $d_{ce} = \frac{d_1 m_1 + d_2 m_2 + d_3 m_3 + \dots + d_n m_n}{100}$	Размер частиц угольного порошка, $V_3 = \text{м}^3$	Количество частиц, шт	Площадь поверхности частиц, $S = \text{м}^2$	$V=0,011 \text{ м}^3$ общая площадь поверхности частиц в объеме	Плотность угольного порошка, $\text{кг} / \text{м}^3$	10кг размер образца, м^3
1	0,9	0,0000000004	22000000	0,0000025	69,94	$\rho=880 \text{ кг/м}^3$	$X=V_n=0,011$
2	1,1	0,0000000007	15714285	0,0000038	59,7		
3	1,4	0,0000000014	7857142	0,0000061	48,3		
4	1,6	0,0000000021	5238095	0,0000080	41,9		
5	1,8	0,0000000031	3548387	0,0000101	36,1		
6	2,0	0,0000000042	2619047	0,0000125	32,9		
7	2,3	0,0000000064	1718750	0,0000166	28,55		
8	2,5	0,0000000082	1341463	0,0000190	26,32		
9	2,7	0,0000000103	1067961	0,0000229	24,44		

В технологии производства брикетов большинство брикетов имеют низкую теплотворную способность, что приводит к снижению масштабов их использования в промышленности по сравнению с бытовыми потребностями. Это связано с низкой концентрацией компонентов угля или неправильным выбором марки угля. Кроме того, использование относительно большого количества связующих существенно увеличивает стоимость технологии брикетирования. [4].

Требуемый размер фракции угольной смеси на входе в устройство составляет 0-5 мм. Вязкость угольной смеси должна составлять от 5 до 20%. Фракция до 5 мм рекомендуется для увеличения брикетирования, но не должна превышать 10% от общей массы.

Брикеты должны выдерживать статическую нагрузку $3 \text{ кг} / \text{см}^2$, чтобы соответствовать условию устойчивости к случайным столкновениям. Когда брикет падает с высоты 1,5–2 м с помощью молотка, степень измельчения не должна превышать 15%.

Список литературы:

1. Хакимов А.А., Салиханова Д.С., Каримов И.Т. Кўмир кукунидан брикетлар тайёрлашнинг долзарблиги // Фарғона политехника институти илмий техника журналы. - 2019. - №Том 23. № 2.. - С. 226-229.
2. Хакимов А.А., Салиханова Д.С., Каримов И.Т. Кўмир кукунини брикетловчи курилма // Фарғона политехника институти илмий техника журналы. - 2018. - №спец. вып. 2.. - С. 169-171.
3. Бауман В. А., Клушанцев Б. В., Мартынов В. Д. Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций. – 1981. 1975. - С. 5-11.
4. Ковалевский В. И. Проектирование технологического оборудования и линий. – Гиорд, 2007.
5. Пиялкин В. Н., Ширишиков В. И., Леонович А. А. К вопросу о монолитизации древесно-угольных брикетов //Известия Санкт-Петербургской Лесотехнической академии. – 2012. – №. 198. – С. 201-208.

АМИДИРОВАНИЕ СТЕАРИНОВОЙ И ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТ ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ХЛОПКОВОГО МАСЛА

Ширинов Гайрат Кодирович

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

Ашууров Жамшид Менгнорович

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. Института биоорганической химии АН Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: atom.uz@mail.ru

Ибрагимов Бахтияр Туляганович

д-р хим. наук, академик, ведущий научный сотрудник Института биоорганической химии АН Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент

AMIDATION OF STEARIC AND PALMITIC ACIDS ISOLATED FROM COTTON OIL

Shirinov Gayrat

Senior lecturer of Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara

Ashurov Djamshid

Doctor Chemical Sciences, Senior Scientist, Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of
Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

Ibragimov Bakhtiyar

Doctor Chemical Sciences, academic, Chief Scientist, Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of
Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье исследован процесс взаимодействия стеариновой и пальмитиновой кислот, выделенных из хлопкового масла, с карбамидом. Выявлены оптимальные условия синтеза. Полученные продукты идентифицированы методом ИК-спектроскопии. Установлена возможность получения амидов жирных кислот при взаимодействии их расплава с карбамидом.

ABSTRACT

The article deals with the interaction of stearic and palmitic acids isolated from cottonseed oil with urea. Optimal synthesis conditions are revealed. The obtained products were identified by IR spectroscopy. The possibility of obtaining fatty acid amides when they interact with urea has been established.

Ключевые слова: стеариновая кислота, пальмитиновая кислота, мочевины, амид, синтез, ИК-спектроскопия.

Key words: stearic and palmitic acids, urea, amide, synthesis, IR spectroscopy.

Амиды можно рассматривать как продукты замещения атома водорода в аммиаке (или аминах) на кислотный остаток с одной стороны, а также как продукты замещения группы OH в кислотах на группу NH₂ с другой.

Амиды обычно получают ацилированием аммиака или аминов, используя в качестве ацилирующих агентов галогеноангидриды или ангидриды кислот. Непосредственно из аммиака (или аминов) и карбоновой кислоты амиды получать не удается, поскольку кислота с аммиаком (или аминами) образует

не амиды, а аммонийные соли. Однако при нагревании аммонийных солей карбоновых кислот они разлагаются с образованием амидов кислот.

Известен способ непосредственного получения амида из карбоновой кислоты с применением мочевины (реакция Шербулье) [1, с. 416]. Также имеются и другие способы получения амидов высших жирных кислот, выделенных из различных масел растительных [2 - 4].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании реакции амидирования стеариновой и пальмитиновой кислот, выделенных из хлопкового масла, с использованием мочевины в качестве амидирующего

агента. Индивидуальность синтезированных соединений определяли с помощью ИК-спектров, которые были записаны на спектрометре SHIMADZU.

Амид стеариновой кислоты (стерамид). В двугорлую колбу помещали навеску стеариновой кислоты (14.2 г, 0.05 моль) и нагревали до 105-110°C, после чего в расплав кислоты добавляли мочевины (6.0 г, 0.1 моль) порциями. Каждую следующую пор-

цию добавляли после полного растворения предыдущей порции. После того, как растворялась вся мочевины, смесь выдерживали при 150°C в течении 30 мин. После окончания выдержки реакционную массу охлаждали до 120 °C и выливали в 5%-ный раствор соды, для нейтрализации остаточной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Сырой продукт высушивали в сушильном шкафу при 105 °C до постоянной массы.

Рисунок 1. ИК-спектр амида стеариновой кислоты

Амид стеариновой кислоты получен с выходом 92,6% (т. пл. 108-109 °C), идентичность которого было установлено на основании ИК-спектра. ИК-спектр (ν , cm^{-1}) [3, с. 25]: 1471,69 (амид III); 1558,48 (амид II); 1645,28 (амид I); 2848,86; 2914,44 (CH_2 , CH , CH_3); 3402,43 (N-H) (рис. 1).

Амид пальмитиновой кислоты. В двугорлую колбу помещали навеску пальмитиновой кислоты (12.8 г, 0.05 моль) и нагревали до 105-110°C, после чего в расплав кислоты добавляли мочевины (6.0 г, 0.1 моль) порциями. Каждую следующую порцию

добавляли после полного растворения предыдущей порции. После того, как растворялась вся мочевины, смесь выдерживали при 150°C в течении 30 мин. После окончания выдержки реакционную массу охлаждали до 120 °C и выливали в 5%-ный раствор соды, для нейтрализации остаточной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Сырой продукт высушивали в сушильном шкафу при 105 °C до постоянной массы.

Синтез амидов жирных кислот можно представить следующей схемой

где R = $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$.

Амид пальмитиновой кислоты получен с выходом 95,3%, т. пл. 106-107 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1462,04 (амид II); 1558,48 (амид II); 1645,28 (амид I); 2846,93; 2916,37 (CH_2 , CH , CH_3); 3390,86 (N–H) (рис. 2) [5].

Процесс получения амидов кислот заключается во взаимодействии жирных кислот хлопкового масла

с мочевиной [6, 7]. В ходе исследований был проведен мониторинг соотношений количеств реагентов в процессах синтеза амидов.

Найдено, что оптимальным условиями получения амидов вышеуказанных кислот является нагревание их с мочевиной при мольном соотношении 1:2 в течении 30 минут при 150 °С. Для очистки продуктов реакции от примесей был использован метод перекристаллизации из растворителя.

Рисунок 2. ИК-спектр амида пальмитиновой кислоты

Экспериментально установлено, что наилучшие результаты достигаются при использовании хлороформа (в случае стерамида) и метанола (в случае амида пальмитиновой кислоты) в качестве растворителя для перекристаллизации.

Для полного превращения 1 моль жирных кислот требуется 2 моль мочевины. Установлено, что

увеличение количества амидирующего агента не приводит к существенному сокращению времени и увеличению выходов продуктов.

Структура амидов жирных кислот хлопкового масла подтверждена методом ИК-спектроскопии.

Установлено, что на основе жирных кислот растительного (хлопкового) масла возможно

получение продуктов амидирования стеариновой, пальмитиновой и других кислот с применением мочевины.

Список литературы:

1. Гауптман, З., Грефе, Ю., Ремане Х. Органическая химия / З. Гауптман и др. –М.: Химия, 1979. – 832.
2. 4.Карпеева И.Э., Зорина А.В., Шихалиев Х.С. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация, 2013, № 2. – С 39-41.
3. Synthesis of palm oil-based diethanolamides / Lee C. S. [et al.] // J. Am. Oil. Chem. Soc. – 2007. –V. 84. –P. 945-952.
4. Способ получения амидов жирных кислот: пат. Рос. Федерация. №2 559 575 C1; заявл. 29.06.2015; опубл. 10.10.2016, Бюл. №28.
5. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических
6. соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. –М.: Изд. МГУ, 2013. – 55.
7. Способ получения амидов высших жирных кислот: авторское свидетельство. SU 1081159 А, МПК С 07 С 127/22; С 07 С 102/04; С 07 С 103/127/ О.В. Иванов, В.М. Дзиомко, Е.Г. Виталина, Т.С. Казакова, Е.С. Зайцева, А.Г. Петухов, Н.Г. Чернова; заявитель «Киришнефтеоргсинтез» – № 3475052/23-04; заявл. 28.07.1982; опубл. 23.03.1984.
8. Кретов А.Е., Моисенко А.П. Способ получения амидов. Бюллетень изобретений. №18, 1981.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

НЕТЕПЛОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ (ЭМП)
НИЗКИХ ЧАСТОТ (НЧ) НА РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ**Мухаммадиев Баходир Темурович***канд. биол. наук, доц., Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b_sspo_devon@mail.ru***Шарипова Насиба Уктамовна***ассистент, Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара*NON-THERMAL MECHANISMS OF ACTION OF ELECTROMAGNETIC FIELD (EMF)
OF LOW FREQUENCIES (LF) ON VEGETABLE RAW MATERIALS**Bakhodir Muhamadiev***Candidate of Biological Science, Associate Professor, Bukhara Engineering and Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara***Nasiba Sharipova***Assistant, Bukhara Engineering and Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние ЭМП-НЧ на биологические процессы, протекающие в растительном сырье после обработки. Высказан ряд гипотез, объясняющих механизм действия ЭМП-НЧ на физико-химические и биологические системы. Полностью описывается взаимодействие всех биологических систем с электромагнитным полем. Рассматриваются преимущества и недостатки разных гипотез в сравнительном аспекте. Существующие методы воздействия, использующие энергию ЭМП-НЧ, можно разделить на следующие классы: использующие действие электромагнитного поля с магнитной или электрической составляющей, а также комплексные методы воздействия электромагнитного поля в сочетании с термическим нагревом, изменением давления.

ABSTRACT

The influence of EMF-LF on biological processes that occur in plant materials after processing is studied. A number of hypotheses have been put forward explaining the mechanism of action of EMF-LF on physicochemical and biological systems. Describes completely all interactions of biological systems with an electromagnetic field. The advantages and disadvantages of various hypotheses in a comparative aspect are considered. Existing exposure methods using EMF-LF energy. can be divided into the following classes: using the action of an electromagnetic field with a magnetic or electric component, as well as complex methods of exposure to an electromagnetic field in combination with thermal heating, pressure change.

Ключевые слова: электромагнитное поле, низкая частота, крайне низкая частота, физико-химическая система, биологическая система, адаптация, циклотронный резонанс, стохастический резонанс, магнитный эффект, синергетический эффект.

Keywords: electromagnetic field, low frequency, extremely low frequency, physicochemical system, biological system, adaptation, cyclotron resonance, stochastic resonance, magnetic effect, synergetic effect.

Введение. Для представления механизма действия ЭМП-НЧ на сырье растительного происхождения необходимо рассмотреть физико-химические основы процесса. Вопросы, связанные с преобразованием энергии ЭМП-НЧ в энергию тепловых колебаний атомов и молекул

биологических систем, решены достаточно полно. С применением теории на практике созданы технологии сушки растительных объектов. Однако мощности таких установок достаточно велика, но проведенные исследования показали, что не все эффекты сводятся к конвекционному нагреву

рассматриваемых поверхностей и имеются тонкие эффекты, которые можно использовать в пищевом производстве [3; 6; 5].

Основная доля эффектов ЭМП-НЧ на растительное сырье относится к крайне низкочастотному (КНЧ) диапазону (30–30 Гц), сверхнизкочастотному (30–300 Гц) (СНЧ), поэтому мы основное внимание уделим ЭМП указанных диапазонов. Независимо от того что энергия (E_1), сообщаемая растительному сырью, ЭМП КНЧ и СНЧ $E_1 = 40$ гораздо меньше энергии тепловых колебаний $E_2 = kT$, проведенные исследования подтверждают высокую эффективность действия этих ЭМП. Однако растительное сырье обладает избирательной восприимчивостью к действию ЭМП, которая зависит от напряженности, длительности воздействия и частоты ЭМП [4; 1].

Существует целый ряд гипотез, пытающихся объяснить механизм действия ЭМП-НЧ на растительные системы. К ним относятся: кластерная, ЯМР, ПМР, модуляции под действием ЭМП-НЧ скорости потока взаимодействующих частиц, циклотронного и стохастического резонанса и т.д. [4; 5; 2].

Экспериментальная часть. Вначале исследовали влияние ЭМП-НЧ на химические процессы, так как если такое влияние имеет место, то, следовательно, они окажут влияние также и на растительные объекты, так как химические процессы определяют рост и развитие клеток, превращение энергии в форму АТФ, кодирование генетической информации.

При прохождении электрического тока через раствор в нем могут возникать конвекционные потоки, которые способны привести к перераспределению содержащихся в ней веществ, что может вызвать изменение электрохимических реакций, происходящих на границе раздела раствор – электрод. Энергия взаимодействия иона, находящегося в растворе со слабым электрическим полем, обычно очень мала по сравнению с тепловой энергией. Оценка средней скорости миграции Na^+ в поле 10^3 В/м дает значения 5×10^{-5} м/с, тогда как тепловая скорость равна около 4×10^2 м/с и кинетическая энергия, обусловленная скоростью миграции, равна около 10^{-14} от тепловой энергии.

Как показывает опыт, влияние слабых электрических полей на перенос ионов может иметь существенное значение. Например, реакция $A + B \rightarrow C$ в однородном потоке описывается уравнением $V_1 = K C_A^n C_B^m$, где $n + m$ – порядок реакции, C_A и C_B – концентрации, а K – константа скорости реакции. В соответствии с уравнением Аррениуса $K = p \exp(-E / RT)$, где z – частота соударений, p – стерический фактор, показывающий долю эффективных соударений ($p > 1$), E – энергия активации для реакций, зависящих от диффузии: $z = \sigma(8KT / \pi\mu)^{1/2} \cdot N_A^2 \cdot C_A^n \cdot C_B^m$, где m – приведенная масса, N_A – число Авогадро, σ – поперечное сечение для атомов и молекул, плотность столкновений подчитывается из тепловой диффузии частиц в растворе.

Тогда константа скорости реакции при $n = m = 1$ имеет вид:

$$K_1 = dC_A / dt = p\sigma(8KT / \pi\mu)^{1/2} \cdot \exp(-E / RT) \cdot N_A^2 \cdot C_A \cdot C_B.$$

Энергия активации для реакции, зависящей от диффузии, равна $K_1 = (8RT / \epsilon\mu) \cdot C_A \cdot C_B$, где μ – коэффициент вязкости жидкости.

ЭМП-НЧ может существенно влиять на ориентацию больших асимметрических молекул, что может повлиять на стерический фактор P . Молекулы могут ориентироваться в магнитном поле в направлении, благоприятном для реакции, что изменяет, соответственно, число эффективных соударений.

Под действием ЭМП-НЧ магнитоанизотропные частицы, свободно диффундирующие в растворе, могут ориентироваться в пространстве. Для осуществления ориентации порядка 10 % при магнитной индукции $B = 1$ Тл анизотропия магнитной восприимчивости в расчета на одну частицу должна быть 10^{-28} м³, для фенола – 10^{-33} м³. Такая ориентация имеет место при степени полимеризации 10^6 – 10^7 , что превосходит число аминокислот в белке и может соответствовать ДНК. Однако ориентация ДНК в растворе определяется не всей молекулой, а кулоновским сегментом жесткости ($p = 10^7$). Но наблюдаемая в МП 1 Тл очень низкая ($S = 10^{-7}$) степень ориентации сегментов жесткости не может привести к достаточному исключению трехмерной структуры ДНК.

При образовании молекулами кооперативных областей с преимущественной ориентацией молекул (домены) и вся система представляет жидкий кристалл. Внешнее ЭМП может вызвать ориентацию доменов, что, в свою очередь, может привести к изменению многих характеристик растворов. Жидкокристаллические магнитные эффекты могут иметь место в реальных биологических мембранах. Если домен занимает площадь мембраны с линейными размерами в несколько микрон, то ориентационный эффект может быть значительным. Размеры биологических мембран незначительно превышают размеры домена, что не позволяет высчитывать величины возможных магнитных эффектов для биологических мембран по данным, полученным для модельных мембран размером (1–10 мм).

Имеются предположения для объяснения наблюдаемых в опытах изменений в скорости энзиматического катализа, вызываемого внешним ЭМП-НЧ влиянием на безызлучательный переход электрона.

При изучении механизма действия ЭМП-НЧ обнаружена зависимость ряда эффектов от изменения свойств водной фазы. Эффекты ЭМП КНЧ, СНЧ диапазонов позволяют рассматривать водную среду в качестве универсальных рецепторных систем ЭМП. Результаты указывают на существенное влияние водной среды на магнитобиологические эффекты.

Имеется большой класс химических реакций, на кинетику которых ЭМП может оказывать существенное влияние. Такие реакции связаны со стадией взаимодействия парамагнитных частиц. Эта пара может находиться в разных электронных спиновых состояниях, которые определяют различные реакции системы. В соответствии с законом сохранения спин продукта реакции может образоваться только по некоторым каналам взаимодействия ЭМП-НЧ со спинами реагентов и может привести к открытию новых или перекрещиванию старых каналов реакции, которые в случае малого времени жизни пары по сравнению с ее временем спин-решеточной релаксации могут изменить скорости прямой и обратной реакций. Достаточное влияние поля может начаться, в отличие от жидких кристаллов, при напряженностях поля от десятка до тысяч А/м.

Предполагается, что существуют две возможности преобразования энергии ЭМП в энергию орбитальных степеней свободы частиц, которые в конечном итоге контролируют биохимические процессы.

Одним из возможных кооперативных механизмов воздействия ЭМП-НЧ низкой интенсивности на биологические и физико-химические системы может быть диссипативный резонанс – явление нарастания колебаний под действием внешних периодических сил за счет образования в системе структуры порядка. Такой резонанс представляет собой частный случай более общего класса процессов самоорганизации в диссипативных – рассеивающих структурах, отличающихся своей особенностью носить квазипериодический характер изменения некоторых параметров системы.

Простейшая модельная система, в которой наблюдается рассеивающий резонанс, представляет собой одномерную струну с расположенными на ней случайным образом одинаковыми частицами, причем эти частицы могут перемещаться на струне.

Способность биологических объектов поддерживать постоянство внутриклеточной среды при изменяющихся внешних условиях, а также адекватно реагировать на воздействия в значительной мере обусловлена существованием кооперативных систем с пороговым реагированием, примером которого является система потенциал-зависимых ионных каналов. В таких системах значение переключающего параметра в устойчивом состоянии близко к пороговому, вследствие чего

достаточно незначительного изменения, чтобы вызвать переключение системы. При рассмотрении действия на клетку слабого ЭМП-НЧ, исходя из гипотезы стохастического резонанса, можно предположить, что первичной антенной является бистабильный ионный канал. Периодическое воздействие вызывает синхронное изменение проводимости ионного канала («полена»), сопровождающееся изменением конформации соответствующего белка. Такие синхронные перестройки многих белков-каналов могут затем приводить к синергетическому эффекту с образованием сложных структур на мембране.

Доказано, что совместное действие параллельных постоянного и переменного МП с определенными частотами на движение ионов в макромолекуле в определенных условиях может вызывать появление новых резонансных взаимодействий между Ca^{+2} и окружающими его другими частицами макромолекулы, что может привести к сравнительно кратковременным нарушениям термодинамического равновесия между тепловыми колебаниями иона и окружающих его частиц данной макромолекулы при включении и выключении ЭМП-НЧ полей, причем величины этих энергетических сдвигов могут оказаться достаточными для изменения квантового состояния макромолекулы и изменения ее конформационного состояния. Таким образом, рассмотренная информация относительно влияния ЭМП-НЧ на растительные объекты позволяет прийти к следующим выводам.

Выводы:

- биологический эффект с данной частотой зависит от спектра ЭМП-НЧ в экспериментальном объеме. Возмущения экстремагнитного фона, происходящие во время воздействия ЭМП-НЧ, могут влиять на результат опытов;
- при длительном времени действия (время экспозиции на растительное сырье или ее повторение) может наблюдаться кумуляция или сложно-фазная реакция с последующей адаптацией и релаксированием системы к исходному уровню;
- к настоящему времени имеется существенное продвижение в понимании влияния ЭМП-НЧ (КНЧ и СНЧ) диапазонов на физико-химические и биологические системы. Вместе с тем остаются мало исследованными действия на физико-химические и биологические системы амплитудно и частотно-модулированного ЭМП.

Список литературы:

1. Влияние ЭМП НЧ на семена бобовых культур / В.М. Фоличева, В.А. Заславски, Р.Д. Говорун, В.И. Данилов. – Астрахань, 2017.
2. Мухамадиев Б.Т., Гафурова Г.А. Использование электромагнитного поля низкой частоты в пищевой промышленности // *Universum*. – М., 2020. – Вып. 3 (69), ч. 2. – С. 45–47.
3. Применение электромагнитного поля низкой частоты в технологии пищевых производств / Г.И. Касьянов, Р.С. Решетова, В.Т. Христюк, И.А. Хрипка. – Краснодар, 2018.
4. Решетова Р.С., Касьянов Г.И. Влияние ЭМП НЧ на семена сахарной свеклы. – Краснодар : Экоинвест, 2017.
5. Храпко И.А., Касьянов Г.И. Кочерга А.А. Влияние ЭМП НЧ на семена подсолнечника. – Краснодар, 2015.
6. Христюк В.Т., Касьянов Г.И. Влияние ЭМП НЧ на семена зерновых культур. – Краснодар : Экоинвест, 2014.

ПРОТИВОТОЧНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОД ПРИАРАЛЬЯ**Троров Хамза Турсунович**

д-р хим. наук, доцент Самаркандского государственного университета Узбекистан,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: trobov.hamza@mail.ru

Турсунова Гулноза Хамзаевна

ст. преп. Самаркандского государственного университета Узбекистан,
Узбекистан, г. Самарканд

Ферапонтов Николай Борисович

д-р хим. наук, вед. науч. сотр. Московского государственного университета
РФ, г. Москва

Акбаров Хамдам Икрамович

д-р хим. наук, профессор Национального университета Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

THE COUNTERCURRENT METHOD OF WATER TREATMENT IN THE ARAL SEA REGION**Hamza Trobov**

Doctor of Chemistry, Associate Professor of Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand

Gulnoza Tursunova

Senior Lecturer, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand

Nikolay Ferapontov

Doctor of Chemistry, Leading Research Scientist, Member of Moscow State University,
Russia, Moscow

Hamdam Akbarov

Doctor of Chemistry, Professor of National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Приведён способ решения проблемы обессоливания воды Приаралья методом противоточной ионообменной хроматографии с использованием катионита КУ-2 и анионита АН-22. Преимущества противоточного процесса доказаны на опыте. Использование этого метода позволяет решать экологические проблемы и меньше расходовать реагентов для регенерации сорбентов.

ABSTRACT

A method for solving the problem of desalination of water in the Aral region by the method of counter current ion exchange chromatography using the KU-2 cation exchanger and anionite AN-22 is given. Advantages of the countercurrent process are proved by experiments. Using this method allows solving environmental problems and consuming reagents less for the regeneration of sorbents.

Ключевые слова: Ионный обмен, катионит, анионит, природная питьевая вода, сорбция, разделение.

Keywords: ion exchange, cation exchanger, anion exchanger, natural drinking water, sorption, separation.

Введение. Вода природного водоисточника всегда содержит некоторое количество взвешенных и растворенных веществ органического и минерального происхождения. Состав и характер примесей зависит от вида водоисточника (поверхностный или

подземный), почвенно-климатической зоны расположения, геологической структуры, загрязненности промышленными [1] или сельскохозяйственными стоками [2]. Среди существующих методов обессо-

ливания природных вод наиболее эффективным является ионообменный метод, который нашел широкое применение в процессах водоподготовки для технических [3, 4] и бытовых целей [5]. Сущность ионообменного метода обессоливания воды заключается в последовательном пропускании потоков воды через катионит в водородной форме (RH) и анионит в гидроксильной форме (R'OH):

В результате такой обработки растворенные соли остаются в ионитах и общее солесодержание резко понижается [6]. Существует множество схем обессоливающих установок, в которых работают иониты в различных сочетаниях [7, 8]. Известно [9], что ионообменные методы реализуются с использованием специальных фильтров с неподвижным слоем ионита диаметром до 3,5 м и высотой 2,5-8,5 м, через которые пропускается поток воды. После исчерпания сорбционной емкости ионита фильтр выводится из процесса очистки и проводится процесс регенерации. Регенерация анионита осуществляется обработкой раствором щелочи:

а катионита – обработкой раствором кислоты:

Отрегенерированные и отмытые водой ионитовые фильтры используются вновь для деминерализации новой порции воды. При осуществлении процесса в описанном режиме, на регенерацию выводятся фильтры, исчерпавшие свою емкость не более, чем на 50%. Для достаточно полной регенерации фильтра требуется большой избыток регенерационных растворов кислоты, щелочи и промывных вод [10]. Это приводит к образованию значительного количества стоков с минерализацией около 25 г на литр, которые не могут быть утилизированы и загрязняют окружающую среду. Из этого, следует, что применение традиционных методов ионообменной деминерализации воды является неприемлемым для очистки питьевой воды. Поэтому нами предложено проведение процесса методом противоточного ионного об-

мена, в котором достигается резкое уменьшение расходуемого реагента на регенерацию и получить воду высокой чистоты [11-14].

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования анионообменной сорбции кислот из раствора, содержащего 0.05 N HCl и 0.03 N H₂SO₄ на слабоосновном анионите АН-22 в гидроксильной форме и по отмывке ионитов, после регенерации отработанных ионитов концентрированных растворов соляной кислоты и щелочи в противоточной ионообменной конической колонне. Раствор данного состава поступает в анионообменную колонну после обработки в катионообменной колонне исходного раствора, содержащего 0.05 N хлорида натрия, 0.01N сульфата магния и 0.02N сульфата кальция.

Объекты и методы исследования. Для выполнения опытов использовали конические ионообменные колонки, изображенные на рис.1. Они выполнены из стекла, что дает возможность наблюдать за состоянием слоя ионита непосредственно во время работы. Параметры колонки: Н=200 см, Д_{ниж.}=4см, Д_{верх.}=12см. Для предотвращения уноса гранул колонка сверху и снизу снабжена фильтрующими перегородками.

Рисунок 1. Коническая ионообменная колонка:
 1–стеклянные фильтры; 2–колпачки; 3–ионит в растворе; 4–раствор

В работе использовались сильнокислотный катионит КУ-2х8 и слабоосновный анионит АН-22. Они имеют гелевую структуру, размер зерен составляют 0,35-1,45 мм. Удельные характеристики и строение элементарных звеньев ионитов приведены в таблицах 1,2.

Таблица 1.

Удельные характеристики ионитов

Ионит	Ионная форма	Е/ m_{AR} , мг-экв/г	Е/ V_{AR} , мг-экв/мл	ρ г/мл
КУ-2*8	H^+	5.28	9.02	1.72
АН-22	OH^-	4.42	5.44	1.24

Здесь: V_{AR} —объем матрицы ионита с противоионами типа А, мл; m_{AR} — масса навески обезвоженного ионита в форме А, г; ρ , - плотность обезвоженного ионита, г/мл.

Строение анионита АН-22

Строение катионита КУ-2*8

Для выполнения экспериментов использовали противоточные ионообменные колонки. Принцип их действия заключается в том, что по мере истощения емкости слоя ионита последний выводится из аппарата, в котором осуществляется очистка и переводится в регенерационный аппарат. Одновременно в колонку загружается регенерированный ионит. Таким образом, процесс очистки осуществляется в непрерывном режиме. Регенерация и отмывка ионитов также реализуется в противоточных колоннах. Удобная организация процесса позволяет добиться практически полного использования сорбционной емкости ионитов. Подача воды осуществлялась снизу вверх, а подача ионита- сверху вниз. Соотношение потоков ионита и воды выбиралось таким, чтобы сорбционный фронт оставался неподвижным относительно стенок колонны. По высоте колонны установлены пробоотборники, через которые отбирались пробы раствора для анализа. Концентрация ионов натрия и калия определяли на пламенном фотометре, магния и кальция комплексометрическим титрованием, сульфата ионообменным методом и хлорида меркурометрическим титрование

Результаты и их обсуждение. В конической колонне загружали 2000 мл суспензии анионита АН-22. Затем через колонку сверху вниз пропускали раствор смеси кислот (0.05 N HCl и 0.03 N H₂SO₄) со скоростью 500 мл/мин. Подача анионита осуществлялась снизу вверх со скоростью 375мл/мин. По результатам анализа строили кривые распределения концентраций по высоте колонны. Результаты одного из экспериментов приведены на рис.2.

Сначала сорбции кислот анионитом соответствовала кривая-1. Затем подачи анионита в колонну прекращали, фронт сорбции перемещался вниз по колонне до кривую-2, вновь включили подачу анионита. При этом положение фронта сорбции не изменилось (кривая-3). Полученные экспериментальные данные показывают, что сорбция кислот анионитом

АН-22 происходит в условиях с образованием стационарного фронта. Это даёт возможность получить воду высокой чистоты.

Рисунок 2. Распределение концентраций по высоте колонны при сорбции смеси 0.05 N HCl и 0.03 N H₂SO₄ в противоточной конической колонне на анионите АН-22

Далее проводили серию экспериментов по отмывке ионитов, после регенерации отработанных ионитов концентрированными растворами соляной кислоты и щелочи. Отмывку анионита АН-22 от 4 н раствора NaOH проводили в противоточной конической колонне следующим образом: суспензию ионита в растворе электролита загружали в колонну, раствор опускали до уровня ионита и начинали подачу воды. Процесс отмывки АН-22 осуществляли при непрерывной подаче воды в колонну со скоростью 200мл/мин сверху вниз и ионита снизу вверх со скоростью 350мл/мин (соотношение 1,0:1,5). Направление движения воды сверху вниз определялось тем, что плотность воды меньше плотности отмываемого раствора и естественная конвекция способствует обострению фронта десорбции электролита. После того, как пропустили 11л воды, включили подачу

ионита. Через пробоотборники, расположенные по всей высоте колонны, отбирали пробы раствора и

анализировали. По результатам анализа строили графики распределения щелочи по высоте колонны. Полученные результаты приведены на рис.3.

Рисунок 3. Распределение концентраций NaOH по высоте колонны

Площадь сечения колонны, соответствующая середине фронта. Затем движение ионита прекращали, фронт отмывки перемещался вниз по колонне до сечения S_2 , вновь включили подачу ионита. Положение фронта десорбции не изменилось. Из колонны сверху выводился полностью отмытый от щелочи анионит АН-22, а снизу — 4.0 н раствор NaOH, т.е. исходный, контактировавший с ионитом, раствор.

Затем, в противоточной конической колонне проводили отмывку катионита КУ-2х8 от 3,8 н раствора соляной кислоты по той же методике, по которой проводили отмывку анионита. Из колонны сверху выводили катионит КУ-2х8 полностью отмытый от кислоты, а снизу — 3,8 н раствор кислоты.

Известно что, слабоосновные аниониты обладают повышенной селективностью к гидроксил-иону, однако, по нашим экспериментальным данным видно, что если на них проводится сорбция смесей кислот обмен также протекает в условиях стационарного фронта. Причина этого заключается в образова-

нии в результате реакции обмена малодиссоциированного соединения — воды, что сильно сдвигает равновесие вправо.

В качестве примера приводим обессоливание питьевой воды некоторых населенных пунктов Приаралья. Водопроводная вода г. Нукуса и населенных пунктов Хорезмской области отличается повышенным содержанием органических соединений и минеральных солей. Например, общее солесодержание водопроводной воды г. Хивы составляет 1,3 – 2,3 г/л, что в 18–20 раз превышает установленные требования к солесодержанию питьевой воды. Поэтому для очистки нами определен состав вод, отобранных из различных источников. По результатам анализов строились кривые распределения ионов по высоте колонны. Опыты проводились на противоточной конической ионообменной колонне с использованием сильнокислотного катионита КУ-2х8 и слабоосновного анионита АН-22. Полученные результаты приведены в таблице-2 и на рис.4., а схема противоточной очистки воды приведена на рисунке-5.

Таблица 3.

Состав вод исследованных источников

№	Наименование источника	Na^+	K^+	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
1	г.Ургенч, водопров.сеть	0,014н	0,001н	0,009н	0,004н	0,008н	0,010н
2	г.Хонка, коллектор	0,054н	0,006н	0,038н	0,018н	0,049н	0,029н
3	г.Хива, водопров.сеть	0,010н	0,009н	0,009н	0,0038н	0,005н	0,008н
4	г.Нукус, коллектор	0,064н	0,008н	0,042н	0,020н	0,052н	0,031н

На рисунке-4 приведено изменение концентрации ионов в колонне -1 по мере пропуска исходной воды.

Рисунок 4. Распределение ионов по высоте колонны-1 содержащейся при замене H^+ на Me^+ и Me^{2+} , в исходной воде

На рис. 5 представлена схема процесса деминерализации воды при последовательной обработке воды сильнокислотным катионитом КУ-2х8 и слабоосновным анионитом АН-22 в режиме противотока. Из рис-5. видно, что вода пропускается через катионит КУ-2х8 в Н-форме, образуемая смесь кислот после удаление CO_2 поглощается анионитом АН-22 в OH^- форме. Применение сильнокислотного катионита позволяет удалить из воды как сильнее, так и

слабые электролиты. Для уменьшение расхода регенеранта, использовали слабоосновного анионита АН-22, при регенерации которого потребуется эквивалентным количества реагента. Из схемы видно, что обмен ионов протекает в стационарном режиме и достигается полное удаление ионов из исходной воды. Практически такая же картина наблюдается в колонне-2 при удалении анионов из раствора, вытекающего из колонны-1.

Рисунок 5. Схема деминерализации воды при последовательной обработке воды сильнокислотным катионитом КУ-2х8 и слабоосновным анионитом АН-22 в режиме противотока

Выводы: Полученные данные показывают, что сочетание двух колонн при использовании указанных ионитов позволяет практически полностью деминерализовать воду в колонне высотой 2м, причем происходит полное удаление двух- и многозарядных

ионов. Применение противоточных аппаратов позволяет значительно уменьшить расход реагентов на регенерацию. Кроме того, предложенный способ отмывка ионитов позволяет уменьшить расход воды и получать при этом исходный, контактировавший с ионитом, раствор.

Список литературы:

1. Жирард Дж.Е. Основы химии окружающей среды. Москва, 2008. -526 с.
2. Вильсон Е.В. Теоретические основы очистки природных и сточных вод. Ростов-на-Дону, 2002.-113с..
3. Муталов Ш.А., Туробжонов С.М., Назирова Р.А., Агзамходжаев А.А. Новые ионообменные и реагентные сорбенты для очистки производственных сточных вод. // Монография, Ташкент, "Навруз", 2016. – 136 с.
4. Комарова И.В., Галкина Н.К., Прудковский А.Г. /Математическое моделирование и расчет процесса деминерализации воды в промышленном фильтре Сообщение 2. Влияние изменения производительности и состава исходной воды на количество и качество очищенной воды // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 1. - С. 20-25.
5. Патент №2381182RU. Способ обеззараживания питьевой воды/ Золотухина Е.В., Кравченко Т.А., Ферапонтов Н.Б., Гриднева Е.В., Грабович М.Ю. Опубл.10.02.2010
6. Бердиева М.И., Туробжонов.С.М., Назирова Р.А. Применение сульфокатионита поликонденсационного типа в процессах умягчения производственных вод. //Вода:химия и экология 2016. №9 сентябрь. С.27-29.
7. Патент 2519383 RU. Способ очистки воды и водных растворов от анионов и катионов / И.Я. Шестаков, О.В. Раева. Опубл. 10.06.2014.
8. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. «Ионный обмен в противоточных колоннах. М.:Наука, 1981. - 362с.
9. Патент 2335325 RU. Устройство для очистки воды // Маслюков А.П., Сапрыкин В.В., Рубин Ф.Ф. Опубл. 10.10. 2008.
10. Иванов В.А. и др. Глубокая очистка веществ. Москва: Бином. 2019.
1. - С.103-140
11. Тробов Х.Т., Остонова Н.Т., Турсунов Ф.Х. Очистка состава вод Хорезмского региона методом ионного обмена. //Аналитик кимёнинг долзарб муаммолар/ Республика илмий-амалий анжуман илмий мақолалари тўплами, 2-қисм, Термиз, 1-3 май 2014, 261-262 б.
12. Trobov X.T., Tursunova G.Kh, Akbarov X.I Ion exchange method for water purification Proceedings of the icecrs generating knowledge through research //JL.Monopahit 666B, - Sidoarjo, Jawa Timur Indonesia, 2019, - P.277-281
13. Тробов Х.Т., Турсунова Г.Х., Акбаров Х.И. Ионообменный противоточный метод очистки вод. Биоорганик кимё фани муаммолари III Республика ёш кимёгарлар конф.мат. Наманган, 2019, 18-20 б.
14. Trobov KhT., Ferapontov N. B. Ion-Exchange Countercurrent Separation of a Mixture of Acids on Polymeric Sorbent AN-511 //Phys.Chem.Ind J.-2018.V. 13(1)

РЕНТГЕНОФАЗОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ БИОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Хонкелдиева Мухаббат Тургуновна

канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии, Академия наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: muhabbat.honkeldieva@gmail.com

Джуманиязова Гульнора Исмаиловна

д-р биол. наук, профессор, гл. науч. сотр., Институт микробиологии, Академия наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gulnara2559@mail.ru

Йулбарсова Машихураhon Вахобовна

канд. техн. наук, мл. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии,
Академия наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mashhura_1909@mail.ru

Арипов Тахир Фатыхович

д-р биол. наук., академик, ведущий научный сотрудник, Институт биоорганической химии,
Академия наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: takhir_aripov@mail.ru

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF NEW COMPLEX BIOMINERAL FERTILIZERS

Muhabbat Honkeldieva

PhD of Chemical Sciences, senior researcher, Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of Republic of the Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Gulnara Djumaniyazova

Doctor of Biological Sciences, professor, chief researcher, Institute of Microbiology,
Academy of Sciences of Republic of the Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Mashkhurakhon Yulbarsova

PhD of Technical Sciences, junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of Republic of the Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Takhir Aripov

Doctor of Biological Sciences, academician, chief researcher, Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of Republic of the Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье представлено применение метода рентгенофазового анализа для изучения состава, кристалличности, физико-химических свойств минеральных и биоминеральных удобрений. Изучен качественный и количественный состав комплексных минеральных и биоминеральных удобрений.

ABSTRACT

The article presents the application of the method X-Ray diffraction analysis to study the composition, crystallinity, physicochemical properties of mineral and biomineral fertilizers. Qualitative and quantitative composition of complex mineral and biomineral fertilizers were studied.

Ключевые слова: Рентгенофазовый анализ, качественный и количественный анализ, биоминеральные удобрения.

Keywords: X-Ray analysis, qualitative and quantitative analysis, biomineral fertilizers.

Существуют различные методы определения состава и структуры вещества, один из них – рентгенофазовый анализ. Как метод неразрушающего контроля, в основе которого лежит явление на трехмерной кристаллической решетке соединений, подчиняющееся условию Вульфа-Брэгга, рентгенофазовый анализ является мощным инструментом исследования химических соединений и считается одним из фундаментальных методов исследования структуры кристаллических, микрокристаллических и текстурных соединений [1].

В настоящее время данный анализ наиболее применим, по сравнению с другими рентгеновскими методами. Рентгенография поликристаллических образцов позволяет определять кристаллографические параметры неизвестных веществ, производить структурный анализ несложных структур, исследовать фазовый состав вещества, выполнять качественный и количественный анализы. Качественный рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний $d(hkl)$ и соответствующих интенсивностей линий $I(hkl)$ рентгеновского спектра; в то время как количественный анализ заключается в определении количества фаз в смеси и основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания I соответствующей фазы в исследуемом объекте [2].

В последние годы на мировом рынке минеральных удобрений наблюдается высокий спрос на различные виды комплексных NPK-удобрений [3]. Одновременно с использованием известных NPK удобрений аграрная наука непрерывно ведет поиск наибо-

лее перспективных удобрений, которые положительно влияют на урожайность и качество выращиваемой продукции. На этой основе производится ряд бактериальных удобрений и микробиологических препаратов [4].

Цель исследований – установить сравнительный анализ рентгенофазового анализа по эффективности минеральных и биоминеральных удобрений при комплексном их применении на формирование овощебахчевых культур в условиях сероземных и сильносолонных почв Сырдарьинской области Республики Узбекистан. Нами представлены результаты исследования комплексных минеральных удобрений серии «FAN-AGRO» в иммобилизованном состоянии с фосформобилизующими почвенными штаммами *B. Subtilis BS-26*, создаваемые на основе местного сырья и выпускаемых в Республике (ООО «FAN-DON»).

Идентификация образцов проведена на основе дифрактограмм, полученных на универсальном рентгеновском дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu Corp. Japan), оснащенном источником $\text{Cu K}\alpha$ -излучение ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Качественное и количественное определение фаз образцов производилось с помощью программы MATCH [5]. Для количественного определения использовался комплект программного обеспечения BGMN/Profex Rietveld [6]. Общий минеральный состав определялся на порошковой пробе образца, которая готовилась растиранием средней пробы образца на лабораторной мельнице и агатовой ступке до 1–5 мкм. размера частиц. На рисунке 1 представлены дифрактограммы и результаты определения минерального состава образцов серии удобрений «FAN-AGRO» (табл. 1).

Таблица 1.

Минеральные составы серии удобрений «FAN-AGRO»

Наименование компонента	Минеральный состав, %			
	Карбамид	Аммофос	KCl	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
«FAN-AGRO-03»	65	5	20	10
«FAN-AGRO-04»	28	20	28	24
«FAN-AGRO-07»	40	33	14	13
«FAN-AGRO-09»	2	79	16	3

Рисунок 1. Дифрактограммы комплексных удобрений серии «FAN-AGRO»

Далее проведены рентгенографические исследования образцов обработанной водой и иммобилизованными микроорганизмами *B. Subtilis* BS-26.

Рисунок 2. Сравнительные дифрактограммы комплексных удобрений серии «FAN-AGRO/H₂O» и «FAN-AGRO/ИМ»

Сравнительные дифрактограммы «FAN-AGRO-03/H₂O» и его иммобилизованного образца «FAN-AGRO-03/ИМ» показали, что изменения касаются интенсивности отражения (рис.2). В «FAN-AGRO-03/H₂O» привел к росту интенсивности базисного отражения (50000 квантов). В «FAN-AGRO-03/ИМ» интенсивность базисного отражения карбамида (001) уменьшается до 10000 квантов. В остальных образцов интенсивность пиков сильно занижены, т.к. из-за присутствия влаги растет вклад аморфного составляющего.

Значения максимального пика в «FAN-AGRO-04/H₂O» 800 квантов, «FAN-AGRO-04/ИМ» 900 квантов, «FAN-AGRO-07/H₂O» – 1600, «FAN-AGRO-07/ИМ» – 4500, «FAN-AGRO-09/H₂O» - 1450,

«FAN-AGRO-09/ИМ» – 1500 квантов. Анализ дифракционной картины программой Profex показал, что в рассматриваемых образцах присутствуют кристаллические фазы исходных ингредиентов - карбамид, аммофос, KCl, MgSO₄·7H₂O, также новые образованные кристаллические фазы, в результате реакции взаимодействия аммофоса с калием хлоридом. Во всех образцах сильно уменьшаются пики калия хлорида и аммофоса, карбамид образует соединения включения с аммонием хлоридом - (NH₂)₂CO·NH₄Cl, также появляются кристаллические фазы (NH₄)_xK_{1-x}H₂PO₄ и KH₂PO₄.

Таким образом, свойства комплексных удобрений серии «FAN-AGRO», «FAN-AGRO/H₂O» и «FAN-AGRO/ИМ» изучены методом рентгенофазового анализа. Полученные результаты показали, что

после обработки исходных минеральных удобрений серии «FAN-AGRO» водой и штаммом *B. Subtilis BS-26* наблюдалось увеличение аморфной фазы из-за уменьшения кристаллической фазы. Это свидетельствует о появлении новых фаз, в результате реакции исходных компонентов и образования супрамолекулярных комплексов. В обоих случаях штамм *B. Subtilis BS-26* во влажных условиях играет роль как катализатор. В результате, физико-химические свойства среди индивидуальных удобрений, особенно

растворимость удобрений улучшается в следующем порядке: «FAN-AGRO-09» → «FAN-AGRO-04» → «FAN-AGRO-07» → «FAN-AGRO-03», а в общем виде «FAN-AGRO» → «FAN-AGRO/H₂O» → «FAN-AGRO/ИМ» смотрится так. В этом случае самый оптимальный вариант удобрений считается «FAN-AGRO-03» → «FAN-AGRO-03/H₂O» → «FAN-AGRO-03/ИМ».

Список литературы:

1. Михалкина О.Г. Применение метода рентгеновской дифракции для исследования зерна и техногенных продуктов // Научно-технической сборник. Вести газовой науки. - 2016. - № 4 (28). - С. 96-108.
2. Кузнецова Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания. – Иркутск, 2005. - 28 с.
3. Получение NPK-удобрения из мытого сушеного фосфоритового концентрата / Назирова Р.М. [и др.] // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. - 2016. № 10(31). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3774> (дата обращения: 30.04.2020).
4. Захаров С.А. Применение биоминеральных удобрений и биопрепаратов в ресурсосберегающих технологиях выращивания озимой пшеницы лесостепи Поволжья // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. - 2015. № 4. - С.62-67.
5. Le Meins J-M, Granswick L.M.D., Le Beil A. Results and conclusions of the internet based «Search/match round robin 2002» // Powder Diffraction. - 2003. V. 18, Issue 2. - P. 106-113.
6. Dobelin N., Kleeberg R., Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN, Journal of Applied Crystallography. - 2015. V.48. - P. 1573-1580.

АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА ГИБРИДНЫМИ НАНОКОМПОЗИЦИЯМИ ХИТОЗАН-КРЕМНЕЗЕМА

Яркулов Ахрор Юлдашевич

доцент кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
Email: yaaxror@rambler.ru

Умаров Бахром Сманович

преподаватель кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

Мухамедов Нурходжа Рамазанович

Синьцзянский технический институт физики и химии Академии Наук Китая,
Китайская Народная Республика

Рахматкариева Феруза Гайратовна

д-р хим. наук Институт Общей и неорганической химии, АНРУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Мирзаахмедов Шарафитдин Яшинович

ст. науч. сотр. Центра передовых технологий при Министерстве Инновационного развития РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Бозоров Сойибжон Содикжонович

мл. науч. сотр. Центра передовых технологий при Министерстве Инновационного развития РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Акбаров Хамдам Икрамович

д-р хим. наук, профессор зав. кафедры физической химии Национального университета
Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

ADSORPTION PROPERTIES OF HYBRID NANOCOMPOSITIONS CHITOSAN-SILICA WITH BENZEN

Akhror Yarkulov

Associate professor of the department of Physical chemistry
of National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulughbek,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Bakhrom Umarov

Lecturer of the department of Physical chemistry
of National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulughbek,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Nurkhodja Mukhamedov

Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences
The People's Republic of China

Feruza Rakhmatkarieva

Doctor of Science, Institute of General and Inorganic Chemistry
Uzbek Academy of Sciences
Uzbekistan, Tashkent

Sharafiddin Mirzaakhmedov

*Senior Research Associate, Centre of Advanced Technologies, at the Ministry of Innovation Development
Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

Soyibjon Bozorov

*Junior Research Associate, Centre of Advanced Technologies,
at the Ministry of Innovation Development Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

Khamdam Akbarov

*Doctor of Chemical sciences, professor, head of the department of
Physical chemistry of National University of Uzbekistan Named after Mirzo Ulughbek,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

АННОТАЦИЯ

Прецизионным адсорбционно-калориметрическим методом исследована сорбция паров бензола на гибридных хитозан-кремнеземных нанокompозитах. Изотермы обработаны уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), и зависимость времени установления адсорбционного равновесия (τ). Синтезированные гибридные хитозан-кремнеземные нанокompозиты исследованы рентгенофазовым анализом.

ABSTRACT

The sorption of benzene vapors on hybrid chitosan-silica nanocomposites was studied using a precision adsorption-calorimetric method. The isotherms were calculated by the equations of the theory of volumetric filling of micropores (TVFM), and the dependence of the time of establishment of adsorption equilibrium (τ). The synthesized hybrid chitosan-silica nanocomposites were studied by X-ray diffraction analysis.

Ключевые слова: хитозан-кремнезем, нанокompозиция, сорбция, изотерма, бензол, ТОЗМ, рентгенофазовой анализа.

Keywords: chitosan-silica, nanocomposition, sorption, isotherm, benzene, TVFM, X-ray diffraction analysis.

Введение. Приготовление гибридного нанокompозиционного хитозана-кремнеземного сорбента. Показано, что образование геля в гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) с включением хитозана состоит из двух стадий. Подавление кристаллизации хитозана в полученной двухфазной системе и изменение свидетельствуют о взаимодействии молекул хитозана и силанольных групп кремнеземной сетки. Полученный гибридный хитозан-кремнеземный сорбент был испытан методом использовали в очистке воды, разделении, иммобилизации ферментов, сенсорных и биомедицинских областях, высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии [3, 5, 7-11].

Теория объемного заполнения микропор позволяет по одной экспериментальной изотерме адсорбции, измеренной при некоторой температуре или по одной изобаре адсорбции рассчитать изотермы этого же вещества для других температур. Проведенные различными авторами исследования по адсорбции веществ на микропористых адсорбентах в рамках ТОЗМ давали хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных, когда предельный объем адсорбционного пространства, оцененный по бензолу, распространялся на вещества, молекулы которых близки по размерам молекулам стандартного вещества [4].

Экспериментальная часть

Прецизионные адсорбционно-калориметрические исследования проводились на универсальной

высоковакуумной объемной установке, позволяющей проводить дозировку адсорбата объемно-жидкостным методом и подключенным к нему изотермического дифференциального автоматического микрокалориметра типа Тиана-Кальве.

Основное уравнение ТОЗМ выражает зависимость степени заполнения микропор $\theta = a/a_0$ от работы адсорбции

$$A = RT \ln P/P^0; \theta = \exp \left[- (A/E)^n \right] \quad (1)$$

$$a = a_0 \exp \left[- (A/E)^n \right] \quad (2)$$

Это уравнение можно представить в линейной форме:

$$\lg a = \lg a_0 - (A^n/E^n) \quad (3)$$

Рентгеновские исследования образцов выполнялись на рентгеновской дифрактометре «Panalytical Empyrean» оснащенной Cu трубкой ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$). Измерения проводилось при комнатной температуре в интервале углов 2θ , в диапазоне от 5° до 80° в режиме пошагового сканирования с шагом $0,007$ градуса.

Результаты и их обсуждение

Адсорбция воды в микропористых (нанопористых) гибридных нанокompозиционных материалах представляет большой научный и технический интерес благодаря применению гибридных нанокompози-

ционных материалов в качестве сорбентов высокоэффективной жидкостной хроматографии, катализаторов, сенсоров, для очистки сточных вод от тяжелых металлов [2, 12].

Целью работы является исследование адсорбционных свойств гибридных хитозан-кремнеземных нанокomпозиционных материалов по бензолу и их рентгенофазового анализа, полученных золь-гель методом.

Изотермы адсорбции бензола на хитозан-кремнеземных гибридных нанокomпозиционных материалах в полулогарифмических координатах представлена на рис.1. На рис.1 приведена также теоретически

ски рассчитанная изотерма адсорбции бензола на хитозан-кремнеземных гибридных нанокomпозициях, которые указаны черными треугольниками. Из рис.1 видно, что расчетные данные на основе ТОЗМ хорошо согласуются с экспериментальными [4].

Изотерма адсорбции бензола в гибридных нанокomпозиционных материалах хорошо описывается двухчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,340 \exp[-(A/11,32)^2] + 0,706 \exp[-(A/2,03)^2]$$

Рассчитанные по уравнению данные хорошо согласуются с экспериментальными.

Рисунок 1. Изотерма адсорбции бензола в хитозан-кремнеземных гибридных нанокomпозиционных материалах при 303К. Черные точки – рассчитаны с помощью ТОЗМ.

На рис.2 представлена зависимость времени установления адсорбционного равновесия от заполнения гибридных хитозан-кремнеземных нанокomпозиций молекулами бензола. Время установления адсорбционного равновесия в области формирования адсорбат-адсорбент замедлено и доходит до ~3,36 часов. Адсорбционное равновесие в гидрофобных центрах устанавливается в среднем за ~0,6 часа [1, 6].

Рисунок 2. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции бензола в хитозан-кремнеземных гибридных нанокomпозиционных материалах.

Как известно, результаты анализа XRD дают две важные информации о веществе. Первая из них, степень кристалличности вещества, которая определяется по интенсивности пика. То есть чем выше и чем тоньше высота пика, тем выше степень кристалличности исследуемого материала и, следовательно, чем ниже и чем толще высота пика, степень кристалличности исследуемого материала ниже будет низкой.

Рисунок 3. Результаты рентгенофазового анализа хитозан–кремнезем

Рисунок 4. Результаты рентгенофазового анализа хитозан–кремнезем-глицерин

Второе из них, расстояние (d) между цепями макромолекул, расположенных в кристаллизованной части вещества, в частности полимерного вещества, которое можно суммировать с помощью значений 2θ на горизонтальной оси дифрактограммы. Здесь значения 2θ и d обратно пропорциональны.

На основе полученных результатов по рентгенофазовому анализу, можно отметить, что хитозан – кремнезем 1:7,5 (рис.3) и хитозан – кремнезем – глицерин 1:7,5:2 (рис.4) не изменили 2θ , содержащие глицерин, не были до значения степень кристалличности от 200 до 300. Следовательно, кристалличность снижалась после добавления глицерина и значение d не изменяется.

На основе проведённых исследований «Адсорбционные и термодинамические свойства гибридных наноконпозиций хитозан-кремнезем с бензолом» представлены следующие обоснованные **выводы**:

1. Исследованы изотермы адсорбции бензола гибридными хитозан-кремнеземными наноконпозиционными материалами на прецизионной адсорбционной-калориметрической установке.
2. Изотермы обработаны уравнениями теории объемного заполнения микропор. Изотерма адсорбции бензола в гибридных наноконпозиционных материалах хорошо описывается двухчленным уравнением ТОЗМ.
3. Термокинетика адсорбции паров бензола в хитозан-кремнеземных наноконпозициях показывает, что время установления адсорбционного равновесия замедлено и доходит до 3,36 часов. Адсорбционное равновесие на гидрофобных центрах устанавливается в среднем за 0,6 часа.
4. Рентгенофазный анализ хитозан-кремнезем 1:7,5 и хитозан-кремнезем-глицерин 1:7,5:2 показал, что значение 2θ не изменился, а кристалличность

снижалась после добавления глицерина и значение d не изменяется.

Список литературы:

1. Акбаров Х.И., Яркуллов А.Ю. Термодинамика взаимодействия компонентов гибридных полимер-кремнеземных нанокомпозиций // Современные проблемы науки о полимерах. Узбекско-Казахский Симпозиум. 28-29 сентября 2018. Ташкент 2018. -С. 75-76.
2. Акбаров Х.И., Яркуллов А.Ю. Термодинамические свойства гибридных полимер-кремнеземных нанокомпозиций // Современные проблемы науки о полимерах. 31 октября-1 ноября 2019 года. Ташкент 2019. -С. 138-139.
3. Кабулов Б.Д., Шакарлова Д.Ш., Шпигун О.А., Негматов С.С. Нанокомпозитный хитозан-кремнеземный сорбент для тонкослойной хроматографии алкалоидов // Журнал Физической химии. -2008. -Т.82. -№ 6. -С. 1054-1058.
4. Рахматкариев Г.У., Якубов Й.Ю., Рахмакариева Ф.Г. Теплоты адсорбции паров бензола в цеолите HZSM-5// Композиционные материалы. Ташкент, 2015. №2. -С. 25-29.
5. Ahmed Salama. Polysaccharides-silica hybrid materials: New perspectives for sustainable raw materials // Journal of Carbohydrate Chemistry. -2016. -V.35(3). -P. 131-149.
6. Akbarov Kh.I., Rakhmatkariev G.U., Yakubov Yo'.Yu., Yarkulov A.Yu. Precession adsorption-calorimetric investigations of hybrid diacetate cellulose-silica nanocompositions // VII International workshop. «Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio, nanotechnology and medicine» September 7-9, 2017, Almaty, 2017. -P. 41.
7. Budnyak T.M., Tetykh V.A., Yanovska E.S. Chitosan and its derivatives as sorbents for effective removal of metal ions. Surface // -2013. -V.5 (Suppl 20). -P. 118-134.
8. Clément Sanchez, Beatriz Julian-Lopez, Philippe Belleville, *Michael Popall*. Application of hybrid organic-inorganic nanocomposites. Journal of Materials Chemistry 15(35-36): 2005, P. 3559-3592.
9. Daniel Elieh-Ali-Komi, Michael R Hamblin. Chitin and Chitosan: Production and Application of Versatile Biomedical Nanomaterials. International Journal of Advanced Research (2016), Volume 4, Issue 3, 411-427.
10. Laura Cardoso, Thomas Cacciaguerra, Philippe Gaveau, Laurent Heux, Emmanuel Belamie and Bruno Alonso. Synthesis of textured polysaccharide-silica nanocomposites: a comparison between cellulose and chitin nanorod precursors // New Journal of Chemistry. -2017. -V.41. -P. 6014-6024.
11. Olimjon Ruzimuradov. Hybrid polymer-silica adsorbent for chromatography // Combined and Hybrid Adsorbents. -2006. -P. 55-62.
12. Rashidova S.Sh., Shakarova D.Sh., Ruzimuradov O.N., Satubaldieva D.T., Zalyalieva S.V., Shpigun O.A., Varlamov V.P., Kabulov B.D. Bionanocompositional chitosan-silica sorbent for liquid chromatography. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. 2004. 800(1-2):49-53.

АДСОРБЦИЯ ВОДЫ ГИБРИДНЫМИ НАНОКОМПОЗИЦИЯМИ ХИТОЗАН-КРЕМНЕЗЕМ**Яркулов Ахрор Юлдашевич**

доцент кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
Email: yaaxror@rambler.ru

Умаров Бахром Сманович

преподаватель кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

Мухамедов Нурходжа Рамазанович

Синьцзянский технический институт физики и химии Академии Наук Китая,
Китайская Народная Республика

Рахматкариева Феруза Гайратовна

д-р хим. наук Институт Общей и неорганической химии, АНРУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Мирзаахмедов Шарафитдин Яшинович

ст. науч. сотр. Центра передовых технологий при Министерстве Инновационного развития РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Бозоров Сойибжон Содикжонович

мл. науч. сотр. Центра передовых технологий при Министерстве Инновационного развития РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Акбаров Хамдам Икрамович

д-р хим. наук, профессор зав. кафедры физической химии Национального университета
Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

**ADSORPTION PROPERTIES OF HYBRID NANOCOMPOSITIONS CHITOSAN-SILICA
WITH WATER****Akhror Yarkulov**

Associate professor of the department of Physical chemistry
of National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulughbek,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Bakhrom Umarov

Lecturer of the department of Physical chemistry
of National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulughbek,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Nurkhodja Mukhamedov

Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences
The People's Republic of China

Feruza Rakhmatkariyeva

Doctor of Science, Institute of General and Inorganic Chemistry
Uzbek Academy of Sciences
Uzbekistan, Tashkent

Sharafitdin Mirzaakhmedov

*Senior Research Associate, Centre of Advanced Technologies, at the Ministry of Innovation Development
Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

Soyibjon Bozorov

*Junior Research Associate, Centre of Advanced Technologies,
at the Ministry of Innovation Development Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

Khamdam Akbarov

*Doctor of Chemical sciences, professor, head of the department of
Physical chemistry of National University of Uzbekistan Named after Mirzo Ulughbek,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

АННОТАЦИЯ

Прецизионным адсорбционно-калориметрическим методом исследована сорбция паров воды нанокмпозициями хитозан и кремнезем. Изотермы обработаны уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), и зависимость времени установления адсорбционного равновесия (τ). Спектральное исследование синтезированных гибридных хитозан-кремнеземных нанокмпозиций проводили на ИК спектрофотометре с Фурье преобразованием.

ABSTRACT

The sorption of water vapor by nanocompositions of chitosan and silica was studied using a precision adsorption-calorimetric method. The isotherms were calculated by the equations of the theory of volumetric filling of micropores (TVFM), and the dependence of the time of establishment of adsorption equilibrium (τ). A spectral study of the synthesized hybrid chitosan-silica nanocomposites was carried out on a Fourier transform IR spectrophotometer.

Ключевые слова: хитозан-кремнезем, нанокмпозиция, сорбция, изотерма, ТОЗМ, ИК-Фурье спектроскопия.

Keywords: chitosan-silica, nanocomposition, sorption, isotherm, TVFM, FT-IR spectroscopy.

Хитозан-природный биополимер, обладающий рядом уникальных свойств, таких как высокая реакционная способность, устойчивость к радиации, большая сорбционная емкость и селективность по отношению к переходным и тяжелым металлам, хорошая адгезия, биосовместимость с живыми тканями, биodeградируемость, биоинертность. Являясь пленкообразующим материалом, хитозан используется для получения мембранных материалов [4, 5, 10, 11].

Полисахарид-кремнеземные нанокмпозиционные материалы на основе биополимеров и кремнезема проявляют свойства как кремнезема, так и биомолекулы. Но в отличие от исходных биомолекул, они приобретают и качественно новые свойства, которые можно регулировать, добавляя в золь-гель процесс различные сшивающие агенты, порообразователи, соли металлов и другие добавки. Это зависит от предназначения конечного гибридного композита. Такие продукты востребованы и поэтому исследования по их получению является актуальным [3-9].

Целью работы является исследование адсорбционных и физических свойств гибридных хитозан-кремнеземных нанокмпозиционных материалов, полученных золь-гель методом [10].

Изотермы адсорбции воды на хитозан-кремнеземных гибридных нанокмпозиционных материалах в полулогарифмических координатах представлена на рис.1. На рис.1 приведена также теоретически рассчитанная изотерма адсорбции воды на хитозан-кремнеземном гибридном нанокмпозиции, которая указана черными треугольниками.

Из рис.1 видно, что расчетные данные на основе ТОЗМ хорошо согласуются с экспериментальными. Изотерма адсорбции воды в гибридных нанокмпозиционных материалах хорошо описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,375 \exp[-(A/10,5)^2] + 0,829 \exp[-(A/5,64)^5] + 1,755 \exp[-(A/1,15)]$$

Рассчитанные по уравнению данные хорошо согласуются с экспериментальными.

На рис.2. представлена зависимость времени установления адсорбционного равновесия от заполнения гибридных хитозан-кремнеземных нанокмпозиций молекулами воды.

Рисунок 1. Изотерма адсорбции воды в хитозан-кремнеземных гибридных нанокмпозиционных материалах при 303К. Черные точки – рассчитаны с помощью ТОЗМ

Время установления адсорбционного равновесия в области формирования адсорбат-адсорбент замедлено и доходит до ~8,9 часов. Адсорбционное равновесие в гидрофильных центрах устанавливается в среднем за ~2 часа [1, 2].

Рисунок 2. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции воды в хитозан-кремнеземных гибридных нанокмпозиционных материалах

С помощью инфракрасного спектрофотометра с Фурье преобразованием были получены ИК-спектры синтезированных образцов: хитозан-кремнезем (рис.3.), хитозан-кремнезем-глицерин (рис.4.), (в соотношениях 1:7,5 и 1:7,5:2 соответственно).

Рисунок 3. ИК-спектр нанокмпозиата хитозан-кремнезем

В ИК спектре (рис.3.) хитозан-кремнезем наблюдается возникновение широкополосного пика при 3448 см^{-1} с низкой интенсивностью, относящийся к валентными колебаниями $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH}_2)$ хитозана, а также широкой полосой в области $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ с пиком при 1092 см^{-1} , относящийся к валентным колебаниям $\nu(\text{Si-O})$ силоксановых групп Si-O-Si. Полосы поглощения средней интенсивности при 799 см^{-1} , а также при 467 см^{-1} отнесены к деформационным колебаниям Si-O-Si группам.

В ИК спектре хитозан-кремнезем-глицерин (рис.4.) наблюдается возникновение широкополосного пика при 3448 см^{-1} с низкой интенсивностью, относящийся к валентными колебаниями $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH}_2)$ Хитозана, а также широкой полосой в области $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ с пиком при 1092 см^{-1} , относящийся к валентным колебаниям $\nu(\text{Si-O})$ силоксановых групп Si-O-Si. Также наблюдается некоторое повышение полосы поглощения средней интенсивности при 798 см^{-1} , и при 471 см^{-1} которые относятся к деформационным колебаниям Si-O-Si группам.

Рисунок 4. ИК-спектр нанокompозита хитозан-кремнезем-глицерин

На основе проведённых исследований «Адсорбционные и термодинамические свойства гибридных нанокompозиций хитозан-кремнезем с водой» представлены следующие обоснованные выводы:

5. Исследованы изотермы адсорбции воды гибридными хитозан-кремнеземными нанокompозиционными материалами на прецизионной адсорбционной-калориметрической установке.

6. Изотермы обработаны уравнениями теории объемного заполнения микропор. Изотерма адсорбции воды в гибридных нанокompозиционных материалах хорошо описывается трехчленным уравнением ТОЗМ.

7. Термокинетика адсорбции паров воды в хитозан-кремнеземных нанокompозитах показывает, что время установления адсорбционного равновесия замедлено и доходит до 8,9 часов. Адсорбционное равновесие на гидрофильных центрах устанавливается в среднем за 2 часа.

8. Методом ИК-Фурье спектроскопии доказано, что полученный хитозан-кремнеземный нанокompозиционный материал методом золь-гель технологии в присутствии глицерина показывает, что в гибридном материале характерны полосы поглощения функциональных групп.

Список литературы:

1. Акбаров Х.И., Яркуллов А.Ю. Термодинамика взаимодействия компонентов гибридных полимер-кремнеземных нанокompозиций // Современные проблемы науки о полимерах. Узбекско-Казахский Симпозиум. 28-29 сентября 2018. Ташкент 2018. -С. 75-76.
2. Akbarov Kh.I., Rakhmatkariev G.U., Yakubov Yo'.Yu., Yarkulov A.Yu. Precession adsorption-calorimetric investigations of hybrid diacetate cellulose-silica nanocompositions // VII International workshop. «Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio, nanotechnology and medicine» September 7-9, 2017, Almaty, 2017. - P. 41.
3. Budnyak T.M., Tetykh V.A., Yanovska E.S. Chitosan and its derivatives as sorbents for effective removal of metal ions. Surface // -2013. -V.5 (Suppl 20). -P. 118-134.
4. Clément Sanchez, Beatriz Julian-Lopez, Philippe Belleville, Michael Popall. Application of hybrid organic-inorganic nanocomposites. Journal of Materials Chemistry 15(35-36): 2005, P. 3559-3592.
5. Daniel Elieh-Ali-Komi, Michael R Hamblin. Chitin and Chitosan: Production and Application of Versatile Biomedical Nanomaterials. International Journal of Advanced Research (2016), Volume 4, Issue 3, 411-427.
6. Kumar R, Majeti N.V. A review of chitin and chitosan applications // React Funct Polym. -2000. V.46 -P. 1-27.
7. Lai S.M., Yang Arthur J.M., Chen W.C., Hsiao J.F. The properties and preparation of chitosan/silica hybrids using sol-gel process // Pol-Plast Tech Eng. -2006. -V. 45. -P. 997-1003.
8. Li C.B., Hein S., Wang K. Biosorption of chitin and chitosan // Mater Sci Technol. -2008. -V.24 (Suppl.9). -P. 1088-97.
9. Podust T.V., Kulik T.V., Palyanytsya B.B., Gun'ko V.M., Tóth A., Mikhalovska L., et al. Chitosan-nanosilica hybrid materials: preparation and properties // Appl Surf Sci. -2014. -V.320. -P. 563-569.
10. Rashidova S.Sh., Shakarova D.Sh., Ruzimuradov O.N., Satubaldieva D.T., Zalyalieva S.V., Shpigun O.A., Varlamov V.P., Kabulov B.D. Bionanocompositional chitosan-silica sorbent for liquid chromatography. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. 2004. 800(1-2):49-53.
11. Tyukova I.S., Suvorova A.I., Okuneva A.I., Shishkin E.I. Preparation and Structure of Chitosan-Silica Organic-Inorganic Hybrid Films. Polymer Science Series B 52(9):2010, P. 564-570.

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 6(72)
Июнь 2020

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

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+