UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 8(74)

Август 2020

Часть 2

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. – № 8(74). Часть 2. М.,
Изд. «МЦНО», 2020. – 72 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/8-74>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.74.8-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2020 г.

Содержание

Химические науки	5
Коллоидная химия	5
ТЕРМОКИНЕТИКА АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ NaLSX	5
Абдурахмонов Элдор Баратович	
Эргашев Ойбек Каримович	
НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСЕВОГО МАСЛА	8
Хамидов Шовкат Боситович	
Беглов Борис Михайлович	
ЭНТРОПИЯ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ NaLSX	12
Абдурахмонов Элдор Баратович	
АДСОРБЦИОННЫЕ ИЗОТЕРМЫ ПОДВИЖНЫХ ПЕСКОВ ПРИАРАЛЬЯ И БУХАРА-ХИВИНСКОГО РЕГИОНА	15
Адизова Наргиза Замировна	
Кулдашева Шахноза Абдулазизовна	
Салиханова Дилноза Саидакбаровна	
Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович	
Эшметов Иззат Дусимбатович	
Адизов Бобиржон Замирович	
ПОЛУЧЕНИЕ ОСЕВОГО МАСЛА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	19
Хамидов Шавкат Боситович	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ И СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ	22
Рихсиходжаева Гулчехра Рашидходжаевна	
Ризаев Абдумалик Набиевич	
Неорганическая химия	25
ПОЛУЧЕНИЕ НРК-УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОКОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫЗЫЛКУМ, КАРБАМИД-АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И ХЛОРИДА КАЛИЯ	25
Розикова Дилшода Абдуллажановна	
Собиров Мухторжон Махамаджанович	
Хамдамова Шохида Шерзодовна	
Арипов Хайруллахан Шукурулаевич	
УДАЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ АГМК ПУТЕМ ХЛОРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА	29
Атамуратова Малохат Шовкатовна	
Кадирова Зухра Чингизовна	
Шарипов Хасан Турабович	
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОБЖИГА СУЛЬФИДНЫХ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ	33
Рузиев Улугбек Нематович	
Гуро Виталий Павлович	
Эрназаров Умид Рустамович	
Расулова Ситорабону Нормуродовна	
Адинаев Хайитали Файзуллаевич	
ПОДГОТОВКА ПРОБ СУЛЬФИДНЫХ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ ЭЛЕКТРООКСИДАЦЕЙ В РАСТВОРЕ 10% NaCl	38
Рузиев Улугбек Нематович	
Гуро Виталий Павлович	
Эрназаров Умид Рустамович	
Расулова Ситорабону Нормуродовна	
Адинаев Хайитали Файзуллаевич	
СОПОСТАВЛЕНИЕ ИЗОТЕРМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ В ЦЕОЛИТАХ NaX, CaA и NaCaA. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ	43
Рахматкариева Феруза Гайратовна	
Нуритдинов Олимжон Кутбитдинович	
Эргашев Ойбек Каримович	
Абдулхаев Толибжон Долимжанович	

ИЗОТЕРМЫ И ИЗОСТЕРЫ АДсорбции паров воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA	48
Рахматкариева Фируза Гайратовна	
Нуридинов Олимжон Кутбидинович	
Эргашев Ойбек Каримович	
Абдулхаев Толибжон Долимжанович	
Нефтехимия	55
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСЕВОГО МАСЛА	55
Хамидов Шавкат Боситович	
КАТАЛИЗАТОРЫ СЕРООЧИСТКИ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА	58
Шерматов Бобомирза Эшбаевич	
Мансурова Малохат Сагдуллаевна	
Ялгашев Элмурод Яхшибаевич	
Курбанов Элмурод Нарзуллаевич	
Исмаев Дилмурат Нуруллаевич	
Органическая химия	65
АЦИЛИРОВАНИЕ АМИДОВ ХИНАЗОЛИН-4-ИЛ-2-ТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	65
Якубов Убайдулло Мажитович	
Пирназарова Насиба Боймановна	
Элмурадов Бурхон Жураевич	

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ТЕРМОКИНЕТИКА АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ NALSX

Абдурахмонов Элдор Баратович

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

Эргашев Ойбек Каримович

д-р хим. наук (DSc), Наманганский инженерно-технологический институт
Узбекистан, г. Наманган

THERMOKINETICS OF BENZENE ADSORPTION IN NALSX ZEOLITE

Eldor B. Abdurakhmonov

Doctor of philosophy of chemical Sciences (PhD), senior researcher,
Institute of General and inorganic chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Oybek K. Ergashev

Doctor of chemical Sciences (DSc), Namangan Institute of engineering and technology,
Uzbekistan, Namangan

АННОТАЦИЯ

Измерены дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите NaLSX при температуре 303K с помощью адсорбционной калориметрии. Проведена корреляция между молекулярной структурой и термодинамическими характеристиками для установления числа, силы и локализации адсорбционных центров в фожазите, механизма адсорбции ароматической молекулы, природы межмолекулярных взаимодействий, конформации и состояния адсорбционных кластеров, а также изучена термокинетика адсорбции.

ABSTRACT

The differential heats of adsorption of benzene in the NaLSX zeolite at a temperature of 303K were measured using adsorption calorimetry. A correlation was carried out between the molecular structure and thermodynamic characteristics to establish the number, strength and localization of adsorption centers in faujasite, the mechanism of adsorption of an aromatic molecule, the nature of intermolecular interactions, conformation and state of adsorption clusters, and also studied the thermokinetics of adsorption.

Ключевые слова: Термокинетика, цеолит NaLSX, бензол, адсорбционная микрокалориметрия.

Keywords: Thermokinetics, nalsx zeolite, benzene, adsorption microcalorimetry

Введение. 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 [10].

В наших предыдущих исследованиях изучалась адсорбция бензола на цеолитах X и Y типа, состоящих из катионов Na^+ и Li^+ [9; 8; 7; 3; 6; 5; 4; 2; 1; 12].

Исследовать энергетику, строение и локализацию внеграточных ион-молекулярных кластеров в наноструктурированном цеолите NaLSX.

Методы и материалы. Для осушки и очистки аммиака его пропускали через колонку с цеолитом. Дифференциальные молярные адсорбционно-калориметрические исследования адсорбции бензола в цеолите NaLSX были проведены на приборе, описанном в [11]. 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 [8; 7; 3].

Результаты и обсуждение. Для определения термокинетики адсорбции бензола в цеолите NaLSX

к микрокалориметру подключен потенциометр. Во время эксперимента потенциометр оставляет след на бумаге со скоростью 240 см в час в течение основного времени, а затем со скоростью 60 см в час до достижения равновесия. При определении времени равновесной адсорбции оставшиеся следы на бумаге на расстоянии 240 см и 60 см для каждой части эксперимента измеряются с помощью линейки и рассчитывается время теплового равновесия.

Получаемые при проведении эксперимента термокинетические кривые являются «побочным продуктом» калориметрических опытов. Однако по ним также можно проследить закономерности протекания процесса адсорбции для данной системы. Это время определялось по термокинетической кривой, когда тепловой поток падал до 1-2 μW , т.е. становился соизмеримым с константой калориметра по тепловому потоку.

Рисунок 1. Термокинетика адсорбции бензола в цеолите NaLSX при 303 К

На рисунке 1 представлена кривая времени установления адсорбционного равновесия τ . Время установления адсорбционного равновесия при малых заполнениях замедлено и снижается от 5,5 до 3 часов, далее τ снижается волнообразно, а к насыщению процесс завершается менее, чем за один час.

В целом кривая имеет полиэкстремальный вид. Самый медленный процесс (τ от 5,5 до 4,3 часов) приходится на секции 1, где происходит формирование π -комплексов бензола с Na^+ в позиции S_{III} . Поскольку миграция катионов из содалитовых полостей в суперполости является активированным процессом, то по всей вероятности такое замедление кинетики адсорбции является следствием миграции катионов. Переход от одной секции к другой здесь обозначен перегибом на кривой τ при 0,99 $\text{C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. Второй секция имеет свой полноценный парциальный минимум в интервале 0,99-1,99 $\text{C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. т.е. на 0,18 $\text{C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. больше, чем это на соответствующей

секции кривой Q_d , а именно, на величину, равную числу мигрированных на этой стадии адсорбции катионов из содалитовых полостей в суперполости на позицию S_{III} - 0,18 $\text{C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я.

В данном случае кривая τ более точно разграничивает область образования однопольных $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Na}^+$ комплексов с катионами в позиции S_{III} , чем Q_d . Полученный результат является косвенным доказательством правильности предложенной нами модели. Три следующих минимума по 1,0 $\text{C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. точно соответствует числу молекул бензола, адсорбированных на S_{II} (секции 1,99- 2,99, 2,99-3,01 и 3,01-4,0 $\text{C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. на Q_d).

После адсорбции 1 $\text{C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. τ ускоряется и равновесие устанавливается в среднем за 1-2,5 часа. Ускорение адсорбции сглаживает волны, однако, если оставшуюся кривую разбить на участки от максимума к максимуму, то получаются секции протя-

женностью $1,0 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. Первая секция соответствует адсорбции бензола на Na^+ в позициях S_{II} (2 по $0,50 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я.) и три секции отражают адсорбцию на смешанных позициях S_{III} и S_{II} (по $0,63 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я.). Снижение теплоты при адсорбции более $4 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. приводит к ускорению процесса, однако перераспределение бензола и появление новых центров резко замедляет процесс и кривая τ проходит через максимумы при $4,66$ и $5,03 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я.

Заключение. Время установления адсорбционного равновесия бензола в цеолите NaX при малых заполнениях замедленно ($5,5\text{-}3$ часа). При заполнении от $4,43 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. до $5,03 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. кривая проходит через максимум ($2\text{-}1$ час). Замедление в конце процесса, по-видимому, связано с трудностью продвижения крупных молекул бензола через почти заполненные каналы и перекрестья цеолита NaLSX.

Список литературы:

1. Дифференциальные теплоты адсорбции паров бензола в цеолите LiLSX / Э.Б. Абдурахмонов, Ф.Г. Рахматкариева, Й.Ю. Якубов, Т.Д. Абдуллаев [и др.] // Universum: Химия и биология. – 2020. – № 6 (72). – С. 60–63.
2. Ион-молекулярные комплексы в наноструктурированных цеолите нитрит содалит / О.К. Эргашев, Ф.Г. Рахматкариева, Э.Б. Абдурахмонов, М.А. Мамажонova // Universum: Химия и биология. – 2018. – № 9 (51). – С. 14–17.
3. Рахматкариев Г.У., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариев Ф.Г. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите NaY // Химия и химические технологии. – 2015. – № 3. – Б. 43–45.
4. Рахматкариев Г.У., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Дифференциальные энтропии и термокинетика адсорбции бензола в цеолите LiY // Кимё ва кимё технология. – 2015. – № 2. – Б. 47–49.
5. Рахматкариев Г.У., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Теплоты адсорбции паров бензола в цеолите LiX // Кимё ва кимё технология. – 2014. – № 4. – Б. 2–4.
6. Рахматкариев Г.У., Усманова Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б. Изотерма и дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите LiY // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2013. – № 1. – С. 13–16.
7. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б. Термодинамика адсорбции паров бензола в цеолите NaX // Евразийский союз ученых (ЕСУ). – 2019. – № 6 (63). – С. 42–45.
8. Энергетика адсорбции паров бензола в цеолите LiX / Г.У. Рахматкариев, Э.Б. Абдурахмонов, Ф.Г. Рахматкариев, Т.Д. Абдуллаев // Композиционные материалы. – 2018. – № 3. – С. 87–89.
9. Adsorption-microcalorimetric investigation of benzene condition and distribution in the zeolite LiY / E. Abdurakhmonov, G. Rakhmatkariev, F. Rakhmatkarieva, O. Ergashev // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2018. – January – February № 1–2. – P. 72–76.
10. Mentzen B.F., Rakhmatkariev G.U. Host/Guest interactions in zeolitic nanostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // U. Chem. Journal. – 2007. – № 6. – P. 10–30.
11. Rakhmatkariev U. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. – 2006. – Vol. 54. – P. 423–430.
12. Rakhmatkariyeva F.G., Abdurakhmonov E.B., Yakubov Y.Y. Volumetric Analysis of Benzene Vapor Adsorption on LiLSX Zeolite in a High Vacuum Adsorption Device // International Journal of Advanced Science and Technology. – 2020. – Vol. 29. – № 8. – P. 3442–3448.

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСЕВОГО МАСЛА

Хамидов Шовкат Боситович

базовый докторант, Институт общей и неорганической химии АН РУз
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: eldor8501@mail.ru

Беглов Борис Михайлович

акад., Институт общей и неорганической химии АН Республики,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

NEW AXIAL OIL PRODUCTION TECHNOLOGY

Shavkat Khamidov

basic doctoral student, Institute of General and inorganic chemistry as RUz,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Boris Beglov

Academician, Institute of General and inorganic chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Вязкость масла зависит от температуры, давления, усилия сдвига, а также от времени, в течение которого эти усилия воздействуют. Тем не менее наиболее важным фактором является температура. С увеличением температуры вязкость снижается, и наоборот. С повышением температуры склонность масла к окислению и термическому старению возрастает, что ведет к разложению и испарению, а затем к коксованию. В крайних случаях может появиться воспламеняемость. С падением температуры текучесть масла снижается до тех пор, пока оно не загустевает, и определяется по специальной методике, поэтому весьма важным является определение диапазона вязкостей масла. При использовании различных масел необходимо проверять возможность их смешивания с другими компонентами (условия совместимости).

ABSTRACT

The viscosity of the oil depends on temperature, pressure, shear, as well as on the time during which these forces affect. However, the most important factor is temperature. With increasing temperature, viscosity decreases and vice versa. With increasing temperature, the tendency of the oil to oxidize and heat aging increases, which leads to decomposition and evaporation, and then to coking. In extreme cases, flammability may occur. With a drop in temperature, the fluidity of the oil decreases until it thickens and is determined by a special technique, so it is very important to determine the range of viscosity of the oil as a function of temperature. When using various oils, it is necessary to check the possibility of mixing them with other components (compatibility conditions).

Ключевые слова: осевое масло, давление, усилия сдвига.

Keywords: axial oil, pressure, shear.

Введение. При составлении оптимального варианта рецептуры осевой смазки и, соответственно, ее физико-химических характеристик все элементы трибосистемы должны быть известны. Из известных видов трения: трение скольжения, трение верчения, трение качения и комбинированное трение качения/скольжения, при работе осевой смазки проявляются трение верчения и трение качения/скольжения. Поэтому комплексное воздействие этих трибологических факторов должно быть принято во внимание [1].

В начальном состоянии для железнодорожного транспорта трение покоя сопровождается граничным

трением в оси (высокое трение/высокий износ). С увеличением скорости скользкие поверхности в оси частично разделены смазкой. Это состояние рассматривается как смешанное трение (средний уровень трения/средний износ). В этом состоянии возникает крайняя необходимость защиты поверхностей смазочной пленкой, которая сформирована твердыми смазочными материалами. На еще больших скоростях скользкие поверхности отделены друг от друга (аналогично аквапланированию) гидродинамической жидкостной пленкой. В этом случае за счет гидродинамического трения в оси достигается минимальный уровень износа [2].

Исходя из вышеизложенного, особое внимание уделено условиям работы осевой смазки, соответственно, определению физико-химических и эксплуатационных характеристик. Проведена реализация технологической схемы опытно-промышленной установки по получению осевого масла ОМ-Уз в соответствии с предлагаемой технологией с определением технологических параметров. Определены оптимальные варианты затрат исходного сырья с составлением материального баланса. Определено необходимое оборудование для реализации технологического процесса в соответствии с нормативно-технической документацией. Произведена организация производства опытно-промышленной партии осевого масла ОМ-Уз в соответствии с технологическим регламентом и технологическими условиями [3].

Методы и материалы. Проводится анализ образца опытной партии ОМ-Уз в химической лаборатории завода. После получения результатов, удовлетворяющих требованиям ТУ TSh 39.3-225:2013, проводятся стендовые испытания осевого масла ОМ-Уз.

Для стендовых испытаний образца опытной партии осевого масла ОМ-Уз выделяются два колесно-моторных блока тепловоза типа ТЭ10М в УП «Узтемирйулмаштамир».

Результаты и обсуждение. При разработке технологии получения осевого масла ОМ-Уз мы исходили из технологических возможностей Ферганского

нефтеперерабатывающего завода (ФНПЗ) и требований потенциальных потребителей этих смазок, где будет осуществляться внедрение. Потенциальным потребителем осевой смазки для смазывания осей колесных пар локомотивов в виде осевого масла является ГАЖК «Узбекистон темир йуллари», которая требует, чтобы разработанная осевая смазка соответствовала требованиям ГОСТ 610-72. Поэтому, варьируя различными составами, мы получили новые варианты осевой смазки как зимнего варианта, так и летнего варианта. При этом особое внимание уделялось вязкостным характеристикам и температуре застывания.

В соответствии с технологическим регламентом и техническими условиями организовано получение опытной партии осевого масла ОМ-Уз в количество 380 кг по составу:

- депарафинизированное масло II фракции – 73,2 %;
- депарафинизированное масло остаточное – 26 %;
- присадка ЦД-7 – 0,3 %;
- депрессорная К-110 – 0,7 %.

Были определены физико-химические характеристики опытной партии в условиях Ферганского НПЗ опытного образца осевого масла в ЦЗЛ цех № 10 и испытаны на четырех-шариковой машине трения на ФППЗ. Результаты физико-химических характеристик опытной партии сведены табл. 1.

Таблица 1.

Результаты физико-химических характеристик опытной партии, полученной в условиях Ферганского НПЗ

Наименование	Нормы по ГОСТ 610-72 марки 3	Масло И-40А	Образец № 1
Температура вспышки	125	210	178
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт	н/н22	51–75	29,3
Температура застывания, °С	–40	–15	–27
Диаметр пятна износа (Ди) при испытании на 4-шариковой машине трения при времени 30 мин и осевых нагрузках, не более 196Н, мм	–	2,7	0,54

В результате испытаний установлено, что опытная партия осевого масла имеет наилучшие характеристики. А по вязкости кинематической при 50 °С соответствует нормам ГОСТа. Это свидетельствует о том, что его можно применить при эксплуатационных (стендовых) испытаниях в депо «Узбекистан».

Полученные результаты по входному контролю физико-химических характеристик опытной партии осевого масла сведены в таблицу 2, которые свидетельствуют, что новое осевое масло соответствует требованиям технических условий TSh 393.225.2013.

Таблица 2.

Результаты по входному контролю физико-химических характеристик опытной партии осевого масла

Наименование параметров	Значение параметров	
	по НД	фактически
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 50 °С	42–60	51,4
Содержание механических примесей, %, не более	0,07	отс.
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	135	215
Массовая доля воды, %, не более	следы	отс.
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отс.	отс.

Диспергирующая способность масла	–	–
Кислотное число мг КОН на 1 г масла, %, не более	–	–
Загрязненность масла, см ⁻¹	–	–
Щелочное число, мг КОН на 1 г масла, %, не менее	–	–
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	–	0,891

Для проведения стендовых испытаний опытной партии осевого масла ОМ-Уз были выделены два колесно-моторных блока (КМБ) – № 101168 с тяговым электродвигателем ЭД118Б и № 65744 с тяговым электродвигателем ЭД118А. Задиры на шейках осей колесных пар перед началом испытаний отсутствовали. Собранные коробки полстеров в сборе с фитилями были пропитаны в опытном осевом масле ОМ-Уз при температуре 60 °С в течение 2,5 часа, излишки масла удалены самотеком в течение 20 мин. Полстерные устройства были установлены в корпуса подшипников, последние заправлены опытным осевым маслом ОМ-Уз в количестве 12 л в ТЭД 118А и 35 л – в ТЭД 118Б. После осмотра и проверки мастеров ОТК колесно-моторные блоки были установлены на обкаточный стенд.

При стендовых испытаниях КМБ силовые кабели тяговых электродвигателей были подсоединены к колонке источника постоянного тока пониженного напряжения и проверено качество сборки и осевого масла ОМ-Уз при оборотах колесной пары 350–400 об/мин вращением якоря тягового электродвигателя в течение по 30 минут в обоих направлениях. Местный нагрев деталей при обкатке на стенде:

- тягового электродвигателя ЭД118Б – температура правой и левой шеек – 41 °С;
- тягового электродвигателя ЭД 118А – температура правой шейки – 47 °С, левой – 42 °С.

Таблица 3.

Результаты физико-химических характеристик осевого масла после обкаточных испытаний на стендовой установке

Наименование параметров	Значение параметров	
	по НД	фактически
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 50 °С	42–60	51,6
Содержание механических примесей, %, не более	0,07	отс.
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	135	214
Массовая доля воды, %, не более	следы	отс.
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отс.	отс.
Диспергирующая способность масла	–	–
Кислотное число мг КОН на 1 г масла, %, не более	–	–
Загрязненность масла, см ⁻¹	–	–
Щелочное число, мг КОН на 1 г масла, %, не менее	–	–
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	–	–

После проведения стендовых испытаний колесные пары с опытными КМБ были подкачены под тепловоз ЗТЭ10М № 1063 сек. А (колесные пары № 4, 5), в составе которого были проведены обкаточные испытания на магистральных путях на расстоянии 40 км. В процессе обкаточных испытаний трение осевых шеек не наблюдалось.

По окончании обкаточных испытаний на магистральных путях опытное осевое масло ОМ-Уз было слито из корпусов подшипников и отобраны пробы для проведения химического анализа масла.

Окончательное заключение о работоспособности осевого масла ОМ-Уз и возможности его использования при эксплуатации тепловозов будет сделано после проведения эксплуатационных испытаний на магистральных тепловозах типа ТЭ10М.

Как свидетельствуют результаты физико-химических характеристик осевого масла, приведенные в таблице 3, испытания проведены успешно, так как физико-химические характеристики осевого масла

после обкаточных испытаний практически не изменились. Температура осевого масла в процессе испытания находилась в норме.

Заключение. В соответствии с предлагаемой технологией получения осевого масла ОМ-Уз произведена реализация опытно-промышленной установки на существующем масляном производстве Ферганского НПЗ с определением его технологических параметров.

Определен оптимальный вариант затрат исходного сырья с составлением материального баланса.

Произведено определение необходимого оборудования в соответствии с технологической схемой и нормативно-технической документацией с целью выпуска новой продукции осевого масла ОМ-Уз.

Решены вопросы внедрения осевого масла ОМ-Уз в ГАЗК «Узбекистон темир йуллари», и по их потребности для реализации было произведено 57 тонн опытного масла ОМ-Уз. Другим потенциальным по-

требителем осевого масла ОМ-Уз является Навоинский горно-металлургический комбинат (НГМК), с которым ведутся предварительные переговоры.

Список литературы:

1. Ищук Ю.Л. Технология пластичных смазок. – Киев : Наукова думка, 1986. – 248 с.
2. Особенности взаимодействия спиртовых топлив и моющих присадок к моторным маслам / Г.И. Шор, В.Л. Лашхи, Л.В. Боренко [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 11. – С. 11–13.
3. Строение мицелл высокощелочных солицилатная присадок к маслам / О.Л. Главати, С.М. Курило, Г.Г. Кравчук [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – № 5. – С. 37–38.

ЭНТРОПИЯ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ NaLSX

Абдурахмонов Элдор Баратович

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

ENTROPY OF AMMONIA ADSORPTION IN NaLSX ZEOLITE

Eldor Abdurakhmonov

Doctor of philosophy of chemical Sciences (PhD), senior researcher,
Institute of General and inorganic chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Измерены дифференциальные теплоты адсорбции аммиака в цеолите NaLSX при температуре 303K с помощью адсорбционной калориметрии. Рассчитана зависимость изменения дифференциальной энтропии адсорбционной системы от величины адсорбции при различных температурах. Особенности поведения термодинамических функций данной адсорбционной системы в начальной и средней областях заполнения обусловлены взаимодействиями молекул адсорбата с катионами Na^+ и со стенками суперполостей. При высоких заполнениях нарастание сил отталкивания между адсорбированными молекулами приводил к резкому расширению адсорбента и снижению теплоты адсорбции.

ABSTRACT

The differential heats of adsorption of ammonia in the NaLSX zeolite at a temperature of 303K were measured using adsorption calorimetry. The dependence of the change in the differential entropy of the adsorption system on the value of adsorption at different temperatures is calculated. The specific features of the behavior of the thermodynamic functions of this adsorption system in the initial and middle filling regions are due to the interactions of adsorbate molecules with Na^+ cations and with the walls of supercavities. At high fillings, an increase in the repulsive forces between the adsorbed molecules led to a sharp expansion of the adsorbent and a decrease in the heat of adsorption.

Ключевые слова: Энтропия, цеолит NaLSX, аммиака, адсорбционная микрокалориметрия.

Keywords: Entropy, NaLSX zeolite, ammonia, adsorption microcalorimetry.

Введение. Цеолиты с их высокими перфориментами вносят все больший вклад в развитие новой нанотехнологии. Молекулы зонда, такие как бензол, амины или аммиак, были использованы для характеристики кислых свойств цеолитов [12]. В последнее время все большее внимание уделяется изучению кислотно-основных свойств катионных цеолитов из-за их интересных свойств в качестве катализаторов и адсорбентов [13].

В наших предыдущих исследованиях изучалась адсорбция аммиака на цеолитах X и Y типа, состоящих из катионов Na^+ и Li^+ [8; 6; 5; 7; 11; 4; 3; 9; 10; 14; 2; 15].

Исследовать энергетику, строение и локализацию внегеточных ион-молекулярных кластеров в наноструктурированном цеолите NaLSX.

Результаты и обсуждение. Существуют различные математические модели, которые позволяют нам описать состояние равновесия между адсорбатом и адсорбентом после завершения процесса сорбции. Хотя данные адсорбции представлены только в виде изотерм адсорбции, они очень удобны для обработки

Методы и материалы. Адсорбционно-калориметрический метод, использованный в данной работе, позволяет получать высокоточные молярные термодинамические характеристики, а также раскрыть детальный механизм адсорбционных процессов, протекающих на адсорбентах и катализаторах. Адсорбционные измерения и дозировка адсорбата проводилась с помощью универсальной адсорбционной установки, в рабочей части которой использовались исключительно ртутные затворы, замещающие краны со смазкой [1]. Установка позволяет осуществлять дозировку адсорбата как газо-объемным, так и объемно - жидкостным методами. В качестве калориметра использовался модифицированный калориметр ДАК 1-1, обладающий высокой точностью и надежностью.

теоретических данных. Поэтому для формирования математических моделей, сначала необходимо получить экспериментальную совместимость рассчитанной изотермы адсорбции. Кроме того, теория состоит

в том, что необходимо определять изменение адсорбционной теплоты и энтропии при изменении количества адсорбированного вещества.

Рисунок 1. Зависимость дифференциальной мольной энтропии адсорбции (ΔS_d) аммиака в цеолите NaLSX при 303K. Энтропия газа аммиака принята за нуль. Горизонтальная штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия

В соответствие со ступенчатым характером теплот адсорбции энтропия имеет полиэкстремальный вид, где каждой ступени соответствует своя парциальная энтропия адсорбции (рис.1). Как видно из начала процесса, высокие показатели теплоты адсорбции свидетельствуют об устойчивом состоянии молекул аммиака в микропорах цеолита при начальных насыщениях. Энтропия адсорбции аммиака (ΔS_d) рассчитана из изотерм и дифференциальных теплоты адсорбции согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца.

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_d - \lambda) + A}{T}$$

где λ - теплота конденсации, ΔH и ΔG – изменение энтальпии и свободной энергии в процессе адсорбции от стандартного состояния до адсорбированного.

Энтропийная кривая располагается ниже уровня энтропии жидкого аммиака, и она растет волнообразно с ростом заполнения. В начальной области энтропия достигает значения ~ -140 Дж/моль*К, что указывает на сильную локализацию аммиака в небольших наполнителях, учитывая, что энтропия

твердого аммиака равно $-64,5$ Дж/моль* К, где адсорбция аммиака составляет $5,61 \text{ NH}_3/1/8$ э.я.. Из-за наличия в этой части цеолита большого количества свободных пустот и касания молекул аммиака к атомам кислорода, образующих оксиды алюминия и кремния, процесс сопровождается с высокой энергией. После показателя адсорбции выше $N=18 \text{ NH}_3/1/8$ э.я., оно постепенно увеличивается от средних линий интегральной энтропии и приближается к показателю 0. Когда этот процесс образует малые волнообразные линии молекулы аммиака начинают адсорбироваться в S_{II} пустоты матрицы цеолита. Из-за большого количества катионов в этих пустотах при миграции катионов и распределении энергии адсорбции происходит упорядочено, и сильной адсорбции. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции ($-59,64$ Дж/моль*К) заметно ниже энтропии жидкого аммиака, что указывает на то, что, в целом, подвижность аммиака в каналах цеолита сильно заторможенное.

Заключение. Молекулы аммиака сильно адсорбируются NaLSX цеолите в полостях изначально указывает. Мы можем видеть, что 6 молекул аммиака сильно локализованы в микропорах цеолита. В завершена аммиак приближается к стандартному состоянию.

Список литературы:

1. Ахмедов К.С., Рахматкариев Г.У., Хаустова А.А. Дифференциальные энтальпии адсорбции метилового спирта на TiO_2 // Регулирование поверхностных свойств минеральных дисперсий / под ред. Х.Р. Рустамова. – Ташкент, 1984. – С. 72–79.
2. Закономерности адсорбции аммиака в наноструктурированном цеолите LiLSX / Ф.Г. Рахматкариева, Э.Б. Абдурахмонов, А.О. Жабборов, А.Б. Абдурахмонов // Universum: Химия и биология. – 2020. – № 4 (70). – С. 39–43.

3. Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и время установления адсорбционного равновесия аммиака в цеолите LiY / Ф.Г. Рахматкариева, Э.Б. Абдурахмонов, Г.У. Рахматкариев, Й.Ю. Якубов // Композиционные материалы. – 2018. – № 3. – С. 82–84.
4. Ион-молекулярные комплексы в наноструктурированных цеолите нитрит содалит / О.К. Эргашев, Ф.Г. Рахматкариева, Э.Б. Абдурахмонов, М.А. Мамажонova // Universum: Химия и биология. – 2018. – № 9 (51). – С. 14–17.
5. Рахматкариев Г.У., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Дифференциальные энтропии и термокинетика адсорбции бензола в цеолите LiY // Кимё ва кимё технология. – 2015. – № 2. – Б. 47–49.
6. Рахматкариев Г.У., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Изотерма и дифференциальные теплоты адсорбции аммиака в цеолите LiX // Кимё ва кимё технология. – 2015. – № 1. – Б. 58–60.
7. Рахматкариев Г.У., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Изотерма и дифференциальные теплоты адсорбции аммиака в цеолите NaX // Композиционные материалы. – 2016. – № 2. – С. 39–42.
8. Рахматкариев Г.У., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Теплота адсорбции паров бензола в цеолите LiX // Кимё ва кимё технология. – 2014. – № 4. – Б. 2–4.
9. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б., Худойбергенов М.С. Энергетика адсорбции аммиака в цеолите NaX // Universum: Химия и биология. – 2019. – № 6 (60). – С. 39–43.
10. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б., Худойбергенов М.С. Энергетика адсорбции аммиака в цеолите NaX // Universum: химия и биология. – 2019. – № 6 (60). – С. 33–36.
11. Энергетика адсорбции аммиака в цеолите LiX / Г.У. Рахматкариев, Э.Б. Абдурахмонов, Ф.Г. Рахматкариева, Г.А. Долиев // Ўзбекистон кимё журналы. – 2017. – № 5. – С. 3–8.
12. Brueva T.R., Mishin I.V., Kapustin G.I. Thermochim Acta. – 2001. – 379 (1–2). – 15. Автор, нужно указать название статьи.
13. Docquir F., Toufar H., Su B.-L. Langmuir. – 2001. – № 17 (20). – 6282. Автор, нужно указать название статьи.
14. Investigation of water sorption to Ca₃Na₃ A zeolite at adsorption of micro calorimetric device / M.H. Kokharov, U.K. Axmedov, F.G. Rakhmatkariyeva, E.B. Abdurakhmonov // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. – 2020. – Vol. 7. – Issue 5. – P. 13939–13944.
15. Rakhmatkariyeva F.G., Abdurakhmonov E.B., Yakubov Y.Y. Volumetric Analysis of Benzene Vapor Adsorption on LiLSX Zeolite in a High Vacuum Adsorption Device // International Journal of Advanced Science and Technology. – 2020. – Vol. 29. – №. 8. – P. 3442–3448.

АДСОРБЦИОННЫЕ ИЗОТЕРМЫ ПОДВИЖНЫХ ПЕСКОВ ПРИАРАЛЬЯ И БУХАРА-ХИВИНСКОГО РЕГИОНА

Адизова Наргиза Замировна

ассистент кафедры «Химии» Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: nargiza_zamirovna@mail.ru

Кулдашева Шахноза Абдулазизовна

д-р хим. наук, гл. науч. сотр. лаборатории «Коллоидной химии»
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ecology.shaxnoz@mail.ru

Салиханова Дилноза Саидакбаровна

д-р техн. наук, гл. науч. сотр. лаборатории «Коллоидной химии»
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: salihanova79@mail.ru

Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович

д-р техн. наук, профессор, гл. науч. сотр. лаборатории «Коллоидной химии»
Института общей и неорганической химии АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bobirjon_adizov@mail.ru

Эшметов Иззат Дусимбатович

д-р техн. наук, профессор, зав. лаборатории «Коллоидной химии»
Института общей и неорганической химии АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: izzat.eshmetov81@mail.ru

Адизов Бобиржон Замирович

д-р техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории «Коллоидной химии»
Института общей и неорганической химии АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bobirjon_adizov@mail.ru

MOBILE SAND ADSORPTION ISOTHERMS UNDER ARALIA AND BUKHARA-KHIVA REGION

Nargiza Z. Adizova

assistant, Department of Chemistry, Bukhara Engineering and Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Shakhnoza Ab. Kuldasheva

Doctor of Chemistry, Chief Researcher, Laboratory of Colloid Chemistry,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Dilnoza S. Salikhanova

Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Laboratory of Colloid Chemistry,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Saidakbar Ab. Abdurakhimov*Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Laboratory of Colloid Chemistry,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Izzat D. Eshmetov***Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Colloid Chemistry,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Bobirjon Z. Adizov***Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher, Colloid Chemistry Laboratory,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье объясняется, что пустынные районы играют важную роль в усилении подвижных дисперсий песка, при выборе фиксирующих реагентов, их важными параметрами являются минералогические, химические и дисперсионные соединения, кинетические характеристики водопоглощения и изотермы, гидроизоляция, механическая прочность водяного пара в переносных песках и почвы. Поэтому в статье описываются адсорбционные свойства почвогрунтов и песков Аральских засоленных песков Аральского моря и пустынных районов Бухара-Хивинского региона, которые влияют на прочность закрепителей.

ABSTRACT

The article explains that desert regions play an important role in enhancing mobile dispersion sands, when choosing the appropriate reagents, mineral, chemical and dispersion compounds, kinetic characteristics, water tightness and isotherm, waterproofing, mechanical strength of water vapor in portable sands and soil. Therefore, the article describes the adsorption properties of soils and sands of the Aral saline sands of the Aral Sea and the desert regions of the Bukhara-Khiva region, which affect the strength of the fixers.

Ключевые слова: закрепления, почвогрунт, песок, адсорбция, прочность, минералогия, химический состав, закрепитель, объем монослоя, удельная поверхность, насыщения, общий объем пор, средний радиус пор, бензол.

Keywords: fixing, soil, sand, adsorption, strength, mineralogy, chemical composition, fixing agent, monolayer volume, specific surface, saturation, total pore volume, average pore radius, benzene.

При решении задач по закреплению подвижных почвогрунтов и песков необходимо учитывать их адсорбционные свойства, которые влияют на механическую прочность образующихся на их поверхности корок (пленок).

Известно, что с изменением минералогического и химического составов подвижных грунтов и песков соответственно корректируются составы закрепителей с учетом их адсорбционных свойств [1-3].

Следовательно, для эффективного закрепления подвижных почвогрунтов и песков Бухара-Хивинского региона нам необходимо изучить их адсорбционные характеристики.

Традиционно адсорбционными показателями глин и песков является объемы монослоя (a_m), насыщения адсорбции (a_s), удельная поверхность (S), общий объем пор и их средний радиус (r_{cp}). Эти показатели, чаще определяются по воде и бензолу, что было использовано нами и при анализе подвижных песков при Аралья, Бухары и Хорезма.

В табл. 1 и 2 представлены результаты анализов при использовании воды (табл.1) и бензола (табл.2), соответственно.

Объем монослоя (a_m), насыщения адсорбции (a_s), удельную поверхность ($S \cdot 10^{-3}$), общий объем пор и средний радиус (r_{cp}) определяли согласно методикам [4-6].

Из табл.1 видно, что объем монослоя подвижных песков Бухара-Хивинского региона определенный по воде меньше, чем при Аралья, что также повторяется на показателях насыщения адсорбции (a_s). Удельная поверхность подвижных песков Бухары и Хивы на 5-8 м²/кг меньше чем Приаралья (19,2 м²/кг). И напротив, их средний радиус на 3-3,5 Å больше, чем подвижных песков Приаралья. Общий объем пор подвижных песков Бухара-Хивинского региона меньше на 3-5 м³/кг, чем Приаралья (0,02 м³/кг).

Примерно такие же закономерности изменений объема монослоя подвижных песков, их удельной поверхности, среднего размера радиуса пор и их общего объема наблюдаются при использовании бензола (табл.2). Здесь наблюдается некоторые количественные отличия от данных, представленных в табл.1.

Таблица 1.

Структурно-сорбционные показатели адсорбции подвижных песков Приаралья и Бухара-Хивинского региона по воде

Образец подвижного песка	Объём моно- слоя, (a_m), моль/кг	Насыщение ад- сорбции (a_s), моль/кг	Удельная поверх- ность ($S \cdot 10^{-3}$), м ² /кг	Общий объём пор, м ³ /кг	Средний радиус (r_{cp}), Å
приАралья	0,3	1,1	19,2	0,020	20,8
Бухары	0,24	0,84	14,7	0,017	23,0
Хорезма	0,21	0,78	12,9	0,015	23,5

Таблица 2.

Структурно-сорбционные показатели адсорбции подвижных песков Приаралья и Бухара-Хивинского региона по бензолу

Образец подвижного песка	Объём моно- слоя, (a_m), моль/кг	Насыщение ад- сорбции (a_s), моль/кг	Удельная по- верхность ($S \cdot 10^{-3}$), м ² /кг	Общий объём пор, м ³ /кг	Средний радиус (r_{cp}), Å
Приаралья	0,016	0,12	3,8	0,011	57,8
Бухары	0,018	0,06	4,3	0,006	28,0
Хорезма	0,012	0,055	2,9	0,005	34,5

На рис.1 и 2 представлены изотермы адсорбции по бензолу (рис.1) и воде (рис.2) для подвижных песков Хорезма (кривая 1), Бухары (кривая 2) и Приаралья (кривая 3).

Рисунок 1. Изотермы адсорбции бензола подвижными песками Приаралья и Бухара-Хивинского региона: 1-Хорезма; 2-Бухары и 3-Приаралья

Рисунок 2. Изотермы адсорбции воды подвижными песками Приаралья и Бухара-Хивинского региона: 1-Хорезма; 2-Бухары и 3-Приаралья

Из рис. 1 и 2 видно, что адсорбция бензола и воды на подвижных песках Приаралья (кривая 3) имеет одинаковый характер и наибольшее значения. При этом подвижный песок Бухары слабо адсорбирует бензол (рис.1, кривая 2) и относительно больше воды (рис.2, кривая 2). Песок Хорезма (кривая 1) экспоненциально адсорбирует бензол и воду (рис 1 и 2).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что подвижные пески Бухара-Хивинского региона по своим адсорбционным характеристикам уступают пескам Приаралья. Это следует учитывать при подборе состава композиций закрепителей подвижных песков Бухара-Хивинского региона.

Список литературы:

1. обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов // Дисс. на соис. д.т.н., по спец. 05.11.15 – Метрология и метрологическое обеспечение, Екатеринбург, 2020. – 411 с. Арипов Э.А., Нуриев Б.Н., Аразмурадов М.А. Химическая мелиорация подвижных песков. Под ред. К.С. Ахмедова, А.П. Иванова. – А.: Ылым, 1983. – 264 с.
2. Кулдашева Ш.А., Эшметов И.Д., Салиханова Д.С., Агзамходжаев А.А. Разработка многофункциональных структуризаторов на основе водорастворимых ПАВ для закрепления подвижных засоленных песков // Монография, -Ташкент, «ЎЗР ФА Асосий кутубхонаси», 2018. –С.210.
3. Кулдашева Ш.А. Эшметов И.Д. Изучение адсорбционных и кинетических характеристик почвогрунтов и песков Арала и Сурхандарьи // Узбекский химический журнал. -Ташкент, -2017. - № 6. С.8-13.
4. Макаревич Н.А., Богданович Н.И. Теоретические основы адсорбции: учебное пособие / Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. - Архангельск: САФУ, 2015. - 362 с.
5. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.
6. Собин Е.П. Совершенствование системы метрологического

ПОЛУЧЕНИЕ ОСЕВОГО МАСЛА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Хамидов Шавкат Боситович

*докторант, Институт общей и неорганической химии, Академии Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: makhmudov.mukhtor@mail.ru*

PRODUCTION OF AXLE OIL WITH IMPROVED PERFORMANCE CHARACTERISTICS

Shavkat Hamidov

*Postdoctoral student, Institute of General and Inorganic Chemistry of Academy
of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной статье приведены результаты научного исследования по получению новых композиций осевых масел с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

ABSTRACT

This article presents the results of a scientific study to obtain new compositions of axial oils with improved operational performance.

Ключевые слова: осевое масло, масла И-40А, смазка, композиция, эксплуатация, коллоидные свойства.

Keywords: axial oil, I-40A oils, lubricant, composition, operation, colloidal properties.

Введение. В настоящее время, в условиях мирового кризиса, рациональное использование вторичных ресурсов и отходов производств в различных сферах экономики и решение при этом проблем импортозамещения определяет эффективность разрабатываемых новых технологий. В этой связи определенный научно-практический интерес представляет разработка различных смазывающих материалов на основе местного сырья и побочных продуктов [1].

Смазки используются в случаях, когда конструкция не допускает возможность использовать масла или нет необходимости охлаждающей функции. Смазку можно представить как загущенное масло [2-3]. Загуститель действует как губка, которая освобождает жидкость при давлении на нее. В любом случае смазывающая пленка, создаваемая смазкой, всегда толще, чем та, которая создается только базовым маслом [4].

При разработке технологии получения осевого масла ОМ-Уз мы исходили из технологических возможностей Ферганского нефтеперерабатывающего завода (ФНПЗ) и требований потенциальных потребителей этих смазок, где будут осуществляться внедрение. Потенциальным потребителем осевой смазки для смазывания осей колесных пар локомотивов, в виде осевого масла, является АО «Узбекистон темир йуллари», которое требует, чтобы разработанная осевая смазка соответствовала требованиям ГОСТ 610-72. Поэтому варьируя различными составами, нами удалось получить новые варианты осевой смазки как зимнего, так и летнего. При этом особое внимание уделялось вязкостным характеристикам и температуре застывания.

Физико-химические показатели осевого масла в соответствии ГОСТ 610-72 представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Физико-химические показатели осевых масел

Наименование показателя	Норма для марки			Метод испытания
	Л	З	С	
Вязкость кинетическая при 50 °С, сСт	42-60	Не ниже 22	12-14	По ГОСТ 33-82
Вязкость динамическая П, не более: при 0°С при минус 10 °С при минус 30 °С при минус 50 °С	- 150 - -	- - 600 -	2 - - 2500	По ГОСТ 1929-87, метод А и по п.4.2 настоящего стандарта
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отс.	Отс.	Отс.	По ГОСТ 6307-75
Содержание воды, %, не более	следы	0,3	0,1	По ГОСТ 2477-65
Содержание механических примесей, %, не более	0,07	0,05	0,04	По ГОСТ 6370-83
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	135	125	125	По ГОСТ 4333-87
Температура застывания, °С, не выше		-40	-55	По ГОСТ 20287-74

Наиболее приемлемым по физико-химическим показателям явились составы смазок.

1 вариант-образец №1

Депарафинизированное масло II фракции -73%

Депарафинизированное масло остаточное -26%

Присадка ЦД-7 -0,3%

Депрессорная К-110 -0,7%

2 вариант-образец №2

Депарафинизированное масло остаточное -30%

Готовое масло АУ веретенное -69,2%

Присадка ЦД-7 -0,3%

Депрессорная К-110 -0,5%

Были проведены сравнительные лабораторные испытания двух опытных образцов осевого масла по (0,5 кг) в ЦЗЛ цех № 10 и испытаны на четырёхшариковой машине трения на ФНПЗ. Результаты сравнительных испытаний сведены в таблицу №2. Сравнительные испытания проводились как по ГОСТ 610-72, так и по показателям масла И-40А используемого в АО «Узбекистон темир йуллари» вместо осевого масла.

В результате испытаний установлено, что образец № 2 осевого масла, разработанный ИОНХ АН

РУз имеет наилучшие характеристики. А по кинематической вязкости – 26,8 сСт соответствует норме ГОСТ. Это свидетельствует о том, что его можно применить при эксплуатационных испытаниях в депо «Узбекистан». Кроме, того, опытный образец № 2 изготовленный по рецепту ИОНХ АН РУз. имеет наименьший показатель по температуре застывания - 41°С, а по диаметру пятна износа относительно используемого масла И-40А превосходит его в 7,5 раза. Состав осевого масла по образцу № 1 имеет температуру застывания -27°С, что приемлемо для его использования в условиях Узбекистана. В его составе отсутствует масло АУ веретенное, которое желательно использовать (в виду дефицитности и большей себестоимости) в особых случаях. Поэтому мы особое внимание уделили составу образца № 1, как более доступному в изготовлении (по мнению специалистов Ферганского НПЗ).

В соответствии оптимальных вариантов получения осевого масла ОМ-Уз составлены технологические схемы их получения относительно масляного производства Ферганского НПЗ как для зимнего, так и для летнего варианта.

Таблица 2.

Результаты испытаний физико-химических и эксплуатационных характеристик на четырёхшариковой машине трения осевого масла для зимнего варианта

Наименование	Нормы по ГОСТ 610-72	Масло И-40А	Образец №1	Образец №2
Температура вспышки °С	125	210	178	170
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт	н/н 22	51-75	29,3	26,8
Температура застывания, °С	-40	-15	-27	-41
Диаметр пятна износа (Ди) при испытании на 4-х шариковой машине трения при времени 30 мин, в мм	-	2,7	0,54	0,36
Индекс задира	-	36 - 38	50 - 52	62 - 64

Как свидетельствуют полученные результаты физико-химических и эксплуатационных характеристик, полученная осевая смазка по новому составу из

остаточных продуктов нефтепереработки в лабораторных условиях обладает соответствующими харак-

теристиками для осевой смазки и повышенными эксплуатационными характеристиками по диаметру пятна износа, относительно И-40, которая используется в АО «Узбекистон темир йуллари» вместо осевого масла.

Таким образом, результаты по получению новых оптимальных составов осевых масел ОМ-Уз как летнего, так и зимнего вариантов легли в основу разработки технологических схем и создания опытно-промышленной установки на Ферганском НПЗ.

Список литературы:

1. Сайдахмедов Ш.М. Развитие технологий производства смазочных масел в Узбекистане. Ташкент: ФАН, 2004. 112с.
2. Шестаковская Т.В. Трансмиссионные масла. Мир нефтепродуктов, 2005, №2, С.47-48.
3. Usiki R., Susuki T., Endo G. Residual Amounts of Chlorophylls and Pheolophitins in Refined Edible Oils. // J.Amer.Oil Chem.Soc.-2019.-vol.61 .-№4.-P.785-787.
4. Physical refining chemical refining advantages and disadvantages: Pap.. 85 th AOCS Annu. Meet, and Expo, Atlanta, Ga, May, 812, 1994 / Knuth Manfred // INFORM. Int, News Fats, Oils and Relat. Mater. - 2017., №4.- с. 516.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ И СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Рихсикходжаева Гулчехра Рашидходжаевна

ассистент, Ташкентский государственный транспортный университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: butterfly-050587@mail.ru

Ризаев Абдумалик Набиевич

профессор, Ташкентский государственный транспортный университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mr.rizaev.58@mail.ru

TECHNOLOGY FOR OBTAINING A CORROSION INHIBITOR AND SALT DEPOSITION FOR HEAT EXCHANGE EQUIPMENT

Gulchekhra R. Rikhsikhodjayeva

Assistant, Tashkent State Transport University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Abdumalik N. Rizayev

Professor, Tashkent State Transport University
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

На основании проведенных исследований разработан - технологический регламент, произведен подбор местных сырьевых ресурсов для получения ингибиторов коррозии и солеотложений из исходного сырья выпускаемых в ОАО «Навоiazot» с целью ускорения внедрения, доступности и экономических, экологических соображений.

ABSTRACT

Based on the conducted research, the technological regulations were developed, and local raw materials were selected for obtaining corrosion inhibitors and salt deposits from the raw materials produced in JSC Navoiyazot in order to accelerate the implementation, availability, and economic and environmental considerations.

Ключевые слова: ингибитор, коррозия, солеотложение, скорость коррозии, теплообменное оборудование.

Keywords: axial oil, lubricant, composition, composition, four-ball friction machine.

Ускоренное развитие нефтегазовой промышленности оказывает влияние на научно-технический прогресс в области техники и технологии буровых работ и переработки нефти, в которых реализуются процессы добычи, транспорта и переработки с использованием природных вод различного состава [3,6].

Рост числа вовлекаемых в разработку новых газовых и газоконденсатных, нефтяных месторождений и заводов по их переработке, а также ввод газопроводов и комплексных станций требует применения экономически эффективных методов и технических средств по предотвращению явлений коррозионного воздействия на скважинное, промышленное, транспортное, теплообменное оборудование и трубопроводы [1,2].

Характер протекания коррозии зависит от присутствующих в коррозионной среде ионов. При этом основное влияние на коррозию оказывают анионы, реже - катионы. Ионы, содержащиеся в растворе, разделяют на активаторы и ингибиторы [7].

Анионы-активаторы Cl⁻, Br⁻, I⁻ и некоторые другие могут нарушать пассивное состояние металла или препятствовать его возникновению, разрушая фазовую пленку оксида либо вытесняя с поверхности металла адсорбированный кислород.

Катионы-активаторы - это ионы металлов, имеющих переменную валентность, например ионы двух- и трехвалентного железа, одно- и двухвалентной меди [4, 5].

В результате проведенного анализа технологических возможностей Ферганского нефтеперерабатывающего завода, пришли к выводу, что для получения ингибитора коррозии и солеотложения марки «Гидролизированный полиакрилонитрил с мочевиной щелочностью» (ГПМЩ) можно использовать установку производства ингибитора без строительства новой опытной установки. Это позволит ускорить внедрение и выпуск новой продукции ингибитора коррозии и солеотложения.

Ингибитор коррозии и солеотложений типа «ГПМЩ», представляющий из себя ПАВ компози-

цию на основе гидролизованного полиакрилонитрила и уротропина, получают 2-х стадийным методом (рис.-1). Первая стадия состоит в получении побочного продукта гидролизованного полиакрилонитрила гидролизом отхода волокна полиакрилонитрила «Нитрон» с применением водного раствора щёлочи едкого натра NaOH. Вторая стадия состоит в растворении концентрированного раствора гидролизованного полиакрилонитрила дистиллированной водой до необходимой концентрации и введении в композицию ингибитора коррозии мочевины.

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема установки получения ингибитора солеотложения и коррозии «ГПМЩ»

Краткое описание технологического процесса. Технологическим процессом предусмотрено проведение следующих технологических операций:

- подготовка сырья и реагентов;
- загрузка сырья и реагентов в варочный аппарат M-1;
- перекачка промежуточного продукта гидролизованного полиакрилонитрила из варочного аппарата M-1 и загрузка сырья и реагентов в смешивающий аппарат (реактор) M-2;
- слив готовой продукции в тару.

Процесс приготовления ингибитора коррозии и солеотложений «ГПМЩ» заключается в синтезе гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАН), гидролизом полиакрилонитрила (ПАН) раствором щёлочи едкого натра NaOH, разбавлении гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАН) дистиллированной водой и смешение с мочевиной. После синтеза композиция передается к затариванию.

Подготовка сырья и реагентов. Подготовка сырья и реагентов заключается в проверке компонентов на

соответствие их требованиям качества, приготовлении их растворов требуемой концентрации и загрузке в дозаторы мерники.

Установка состоит из следующих линий:

- линия подачи раствора щёлочи NaOH (едкий натр) из емкости E-1 в варочный аппарат M-1;
- загрузка отхода волокна полиакрилонитрила (ПАН) в варочный аппарат M-1;
- линия перекачки гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАН) в реактор M-2 по схеме M-1→H-2→M-2;
- линия подачи дистиллированной воды H₂O в реактор M-2 из мерника E-2;
- линия подачи раствора Мочевина из мерника E-3 в реактор M-2.

Загрузка сырья и реагентов в варочный аппарат M-1. Закачка сырьевых компонентов в мерники осуществляется из сырьевых ёмкостей при помощи соответствующих насосов.

Подача компонентов в варочный аппарат из мерников производится самотеком в следующем порядке:

- сначала в аппарат загружается расчётное количество отхода волокна полиакрилонитрил (ПАН).

- затем при включенном перемешивающем устройстве в аппарат поступает расчётное количество раствора едкого натра NaOH из мерника Е-1.

Температуру в аппарате М-1 поднимают до 85-90⁰С при помощи подачи водяного пара в рубашку М-1.

Загрузка сырья и реагентов в аппарат М-2. Закачка сырьевых компонентов в мерники осуществляется из сырьевых ёмкостей при помощи соответствующих насосов.

Подача компонентов в варочный аппарат из мерников производится самотеком в следующем порядке:

- сначала в аппарат М-2 перекачивается из аппарата М-1 при помощи насоса Н-2 расчётное количество приготовленного гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАН).

- далее при включенном перемешивающем устройстве в аппарат поступает расчётное количество дистиллированной воды из мерника Е-2.

- затем из мерника Е-3 в аппарат поступает расчётное количество раствора мочевины.

После загрузки всех сырьевых компонентов и реагентов в варочный аппарат М-1 начинают процесс варки при температуре 85-90⁰С в течении 4-х часов. Реакционную смесь тщательно перемешивают с помощью мешалки и доводят температуру реакционной смеси до 85-90⁰С с помощью пара подаваемого в рубашку реактора (М-1). При достижении соответствующей температуры производят перемешивание

в течении 4 часов. В процессе реакции происходит выделение аммиака NH₃ и продукт меняет свой цвет от белого до темно-красного и, наконец, до оранжево-желтого. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Конец процесса определяется по плотности 1000-1070 кг/м³ и вязкости 1 % водного раствора, в пределах, 10-40 сП (сантипуаз) получаемого продукта, а также исчезновением резкого запаха аммиака.

На второй стадии приготовленный гидролизованный полиакрилонитрил (ГИПАН) в реакторе (М-2), разбавляется необходимым количеством дистиллированной воды и перемешивается. Далее происходит смешение с подаваемым водным раствором мочевины из мерника (Е-3).

Реакционную массу перемешивают в течение 1 часа. В процессе перемешивания мочевины должна полностью раствориться. Полученный продукт представляет собой водный гомогенный раствор светло-жёлтого прозрачного цвета, рН=12. После получения анализов, отвечающих основным требованиям ТУ (рН, плотность, вязкость), можно приступить к сливу ингибитора коррозии и солеотложения «ГПМЦ» самотеком в расфасовочную тару.

На основании проведенных испытаний с использованием разработанного ГПЦМ показали, что он эффективно влияет на защиту процессов коррозии и солеотложений работы теплообменного оборудования Ферганского НПЗ, а также рекомендован на промышленные испытания с определением возможности реализации технологической схемы его получения в условиях Ферганского НПЗ с целью получения опытной партии расширенного внедрения.

Список литературы:

1. Гольдаде Б.Л., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Низкомодульные композиционные материалы на основе термопластов. – Минск: Наука и техника - 1984, - 231 с.
2. Гутман Э.М., Низамов К.Р., Гетманский М.Д., Низамов З.А. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии– Москва, Недра – 1983 - 152 с.
3. Колотыркин Я.М. Электрохимические аспекты коррозии металлов.// Защита металлов. -1984.- Т. 20.- № 1.- С.59 -70.
4. Г.Р. Рихсходжаева, А.Н. Ризаев, Б.Х. Убайдуллаев, С.Х. Ганиева, Б.А. Сманов. Разработка ингибиторов коррозии и солеотложений для промышленных вод. MONOGRAFIA POKONFERENCYJNA, Science, Research, Development #13, V.02, Berlin (Берлин), 30.01.2019-31.01.2019, стр. 157-162.
5. Рихсходжаева Г.Р., Ризаев А.Н., Убайдуллаев Б.Х., Ганиева С.Х., Сманов Б.А. Разработка ингибиторов коррозии и солеотложений для защиты стальных конструкций нефтеперерабатывающих предприятий. Меъморчилик ва қурилиш муаммолари, илмий-техник журнали, 2018, №4, Самарқанд-2018, 50-53 стр.
6. Иванов В.Г., Черников Н.А. Водоснабжение и водоотведение промышленных предприятий. - Учебное пособие. – СПб: ООО «Издательство «ОМ-Пресс», 2013. - 592 с.
7. Рихсходжаева Г.Р., А.Н. Ризаев, Б.Н. Хамидов. Коррозионная стойкость конструкционных материалов в оборотной воде. \ Materially XVI Międzynarodowej naukow i praktycznej konferencji, “Naukowa myśl informacyjnej powieki – 2020”, 07-15 marca 2020 roku. Przemysl Nauka i studia 2020. 127-129 с.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ПОЛУЧЕНИЕ NPK-УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОКОНЦЕНТРАТА
МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫЗЫЛКУМ, КАРБАМИД-АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ
И ХЛОРИДА КАЛИЯ****Розикова Дилшода Абдуллажановна***докторант, Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган***Собиров Мухторжон Махамаджанович***канд. хим. наук, доцент, Наманганский инженерно-строительный институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: fc_b_m_2011@mail.ru***Хамдамова Шохида Шерзодовна***д-р техн. наук, профессор, Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана***Арипов Хайруллахан Шукурулаевич***канд. хим. наук, доцент, Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: aripov_hsh_310754@mail.ru***PRODUCTION OF NPK FERTILIZERS BASED ON THERMO CONCENTRATE
OF THE KYZYLKUM DEPOSIT, CARBAMIDE AMMONIUM NITRATE
AND POTASSIUM CHLORIDE****Dilshoda Roziqova***PhD student, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Republic of Uzbekistan, Namangan***Sobirov Muxtorjon***Candidate of chemical Sciences, associate Professor Namangan Institute of Engineering and Construction,
Republic of Uzbekistan, Namangan***Shohida Hamdamova***Doctor of technical Sciences (DSc), professor, Fergana Polytechnical Institute,
Republic of Uzbekistan, Fergana***Aripov Khayrullakhan***candidate of Chemical Science, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Republic of Uzbekistan, Namangan***АННОТАЦИЯ**

Представлены результаты исследований по получению азотно-фосфорно-калийных (NPK) удобрений способом воздействия на мытый обожжённый фосфоконцентрат месторождения Центральных Кызылкумов соляной кислотой с последующей обработкой мытого фосфоконцентрата раствором карбамидно-аммиачной селитры и хлорида калия.

ABSTRACT

The results of studies on the production of nitrogen-phosphorus-potassium (NPK) fertilizers by the method of influencing the washed calcined phosphoconcentrate of the Central Kyzylkum deposit with hydrochloric acid, followed by treatment of the washed phosphoconcentrate with a solution of urea-ammonium nitrate and potassium chloride.

Ключевые слова: мытый обожжённый фосфоконцентрат Центральных Кызылкумов, соляно-фосфатно-кислотная пульпа, карбамидно-аммиачная селитра (КАС), соляная кислота, pH.

Keywords: washed calcined phosphoconcentrate of Central Kyzylkum, hydrochloric-phosphate-acid pulp, urea-ammonium nitrate (UAN), hydrochloric acid, pH.

Введение. Сокращение посевных земельных ресурсов и запасов воды в масштабах всей планеты всё более обостряет проблему разработки технологии получения новых видов удобрений. Одной из важнейших задач сельского хозяйства и отрасли производства удобрений является всё более полное удовлетворение потребностей населения в качественных продуктах питания. Насущной задачей при этом является обеспечение сельского хозяйства эффективными минеральными удобрениями.

Одним из эффективных способов производства является использование безотходной технологии. При производстве минеральных удобрений использование отходов приводит к ощутимой экономии расходов сырья и ряда процессов. Кроме того, создаётся возможность дешёвой поставки единицы питательных веществ, в частности, появляется возможность эффективного использования соединений кальция, образующихся в качестве отходов при переработке фосфоритов. Исходя из всего вышеизложенного, целью настоящей работы являлось создание научных основ разработки безотходной технологии получения азот-фосфорных и азот-фосфор-калийных удобрений. В статье изучены процессы получения удобрений нового типа на основе хлорно-фосфорнокислотной пульпы, образующейся при солянокислотном разложении фосфоритов месторождения Центральных Кызылкумов Республики Узбекистан, карбамидно-аммиачной селитры (КАС) и хлорида калия.

Объекты и методы исследования. В лабораторных условиях эксперименты проводились на опытной установке, состоящей из стеклянного трубчатого реактора, снабжённого винтовой мешалкой, приводимой в движение электромотором. В качестве объекта исследований использован мытый обожжённый фосфоконцентрат (МОФК) Центральных Кызылкумов следующего состава: P_2O_5 – 25,71%; CaO – 55,68%; CO_2 – 2,83%; MgO – 1,19%; R_2O_3 – 3,79%; SO_3 – 5,01%. Полученный фосфоконцентрат в дальнейшем был обработан 31,4%-ным раствором HCl при неполной норме в течение 1-2 час. При оптимизации нормы используемой соляной кислоты исходили из расчёта, что это количество, будучи достаточным для разложения фосфатов, свободного оксида кальция и минералов кальцита, содержащихся в составе образцов фосфоритов, приведёт к образованию монокальцийфосфата и хлорида кальция. Норма

кислоты в опытах составляла 45, 55, 65 и 75%. В зависимости от нормы кислоты, температура в опытах варьировалась в интервале 55-75 °C. С целью предотвращения потери оксида фосфора при отделении хлорида кальция из полученной хлорфосфокислотной пульпы произведена нейтрализация смеси аммиаком до достижения $pH=5,0-5,5$ [1-3]. Для отделения хлорида кальция от нейтрализованной хлорфосфокислотной пульпы произведено разбавление водой при соотношении 1:1 и последующая её фильтрация. Фильтрат, образующийся в процессе первой фильтрации, может быть использован при получении дефолиантов на основе хлоратов. В ходе второй фильтрации для более полного удаления хлорида кальция из состава фосфоконцентрата последний был подвергнут репульсации водой при соотношении 1:1. Фильтрат, образовавшийся в процессе второй фильтрации, использован для отделения хлорида кальция от хлорфосфокислотной пульпы [4]. С целью получения NPK-удобрений в лабораторных условиях к фосфоконцентрату, полученному после второй фильтрации, добавлен раствор КАС, а также в определённом количестве хлорид калия, произведённый на ГУП «Дехканабадский завод калийных удобрений».

Количество общего, усвояемого и водорастворимого содержания P_2O_5 в составе полученного NPK-удобрения определяли фотоколориметрическим методом с помощью КФК-3 при длине волны $\lambda=440$ нм, содержание азота – методом Кьельдаля путём перегонки аммиака и последующим определением с помощью хлорамина [5,6]. Содержание различных форм кальция определяли комплексометрическим методом путём титрования трилоном Б в присутствии индикатора флуорексона или хром тёмно-синего, содержание хлора – методом Мора [7,8]. Содержание калия в составе удобрения рассчитывали по методике [9]. Процесс фильтрации разбавленной хлорфосфорнокислотной пульпы осуществляли с помощью насоса марки KSL-252.

Полученные результаты и их обсуждение. В ходе реакций, происходящих при обработке обожжённого мытого концентрата, частично образуются монокальцийфосфаты и дикальцийфосфаты:

В процессе нейтрализации между $Ca(H_2PO_4)_2$, хлоридом кальция и аммиаком происходит следующая реакция:

В результате последней реакции резко уменьшается содержание фосфора, вымываемого в процессе фильтрации [4].

Как видно из полученных данных, при норме кислоты 45% и соотношении питательных

компонентов $N:P_2O_5:K_2O=1:1:1$ содержание общего азота, фосфора и калия составляет 13,85%, количество общего кальция соответствует 19,03% (табл. 1).

Таблица 1.

Химический состав NPK-удобрений, полученных на основе хлорфосфоркислотной пульпы, КАС и хлорида калия

N:P ₂ O ₅ : K ₂ O	N, %				P ₂ O ₅ , %			CaO, %			K ₂ O, %	H ₂ O, %
	общ.	амм.	амид.	нитр.	общ.	усв.	в.р.	общ.	усв.	в.р.		
Стехиометрическая норма кислоты - 45%												
1:2:1	9,82	2,36	4,69	2,75	19,63	10,21	-	26,97	8,16	0,11	9,82	1,09
1:1:2	11,24	2,76	5,49	2,98	11,24	6,01	-	15,44	4,83	0,09	22,48	1,22
1:1:1	13,85	3,40	6,76	3,67	13,85	7,34	-	19,03	5,87	0,08	13,85	1,36
1:0,7:0,5	18,22	4,51	8,95	4,76	12,76	6,89	-	17,52	5,49	0,06	9,11	1,53
2:1:1	20,43	5,07	10,08	5,27	10,21	5,61	-	14,03	5,75	1,33	10,21	1,68
Стехиометрическая норма кислоты - 55%												
1:2:1	9,87	2,38	4,73	2,76	20,2	12,52	-	24,17	9,99	0,11	9,87	1,31
1:1:2	11,31	2,78	5,52	3,00	11,43	7,26	-	13,68	5,81	0,09	22,62	1,44
1:1:1	13,96	3,44	6,82	3,70	14,12	8,89	-	16,89	7,09	0,08	13,96	1,59
1:0,7:0,5	18,38	4,55	9,03	4,79	12,97	8,30	-	15,51	6,60	0,06	9,189	1,77
2:1:1	20,57	5,11	10,16	5,30	10,34	6,72	-	12,38	6,81	1,51	10,28	1,92
Стехиометрическая норма кислоты - 65%												
1:2:1	9,99	2,42	4,79	2,79	21,18	15,25	1,27	21,52	12,14	0,61	9,99	1,42
1:1:2	11,45	2,82	5,60	3,03	11,78	8,66	0,71	11,96	6,91	0,37	22,89	1,55
1:1:1	14,18	3,49	6,93	3,75	14,59	10,65	0,88	14,81	8,14	0,43	14,18	1,70
1:0,7:0,5	18,67	4,62	9,18	4,86	13,33	9,86	0,8	13,55	7,57	0,42	9,34	1,89
2:1:1	20,85	5,18	10,29	5,37	10,57	3,88	0,63	11,94	6,12	0,37	10,42	2,04
Стехиометрическая норма кислоты - 75%												
1:2:1	10,10	2,44	4,85	2,82	22,00	18,04	1,76	17,55	14,46	0,92	10,1	1,53
1:1:2	11,56	2,85	5,66	3,06	12,05	10,06	0,96	9,616	8,102	0,55	23,12	1,66
1:1:1	14,36	3,54	7,02	3,80	14,97	12,43	1,20	11,94	9,493	0,64	14,36	1,81
1:0,7:0,5	18,91	4,69	9,31	4,92	13,63	11,45	1,09	10,87	8,742	0,57	9,454	2,01
2:1:1	21,07	5,24	10,41	5,42	10,76	9,14	0,86	8,58	6,993	0,46	10,53	2,16

Содержание усвояемого растениями общего фосфора при этом составляет 52,99%, общего кальция 30,84%, содержание аммиачной, амидной и нитратных форм аммиака соответствует 3,40, 6,76 и 3,67%,

содержание питательных веществ – 47,42%. С увеличением стехиометрической нормы кислоты от 55 до 75% содержание усвояемых растениями форм фосфора и калия изменялось в пределах 1,02-1,08,

содержание питательных веществ увеличилось от 48,97 до 52,57%, количество общего кальция понизилось до значений 1,13-1,59. В результате обработки фосфоконцентрата Центральных Кызылкумов соляной кислотой при высоких стехиометрических нормах и последующей фильтрации содержащийся в концентрате кальций переходит в состав фильтрата в форме раствора хлорида кальция, что способствует повышению содержания общего фосфора в составе фосфоконцентрата

Выводы. Показана возможность получения минеральных удобрений способом разложения обожжённого мытого фосфоконцентрата Центральных Кызылкумов соляной кислотой с последующей промывкой и дальнейшей обработкой растворами карбамидно-аммиачной селитры (КАС) и хлорида калия. Предложено использование фильтрата, образующегося в результате первой промывки водой хлорфосфоркислотной пульпы, в качестве сырья при производстве дефолиантов на основе хлоратов.

Список литературы:

1. Султонов Б.Э., Сапаров А.А., Намазов Ш.С. Азотнокислотное получение преципитата на основе минерализованной массы из фосфоритов Центральных Кызылкумов // *Universum: технические науки*. – 2018. – №11(56). – С. 15-19.
2. Намазов Ш.С., Каймакова Д.А., Шамуратова М.Р., Султонов Б.Э. Получение преципитата на основе мытого обожжённого фосфоритового концентрата // *Universum: технические науки*. 2017. – №7(40). – С. 21-27.
3. Султонов Б.Э., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Реймов А.М. Солянокислотная переработка высококарбонатной фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов на удобрительный преципитат. // *Химическая промышленность*. – 2015. – №4. – С.163-168.
4. Розикова Д.А., Собиров М.М., Хамдамова Ш.Ш., Рахимов Х. Разложение и промывка мытого обожжённого фосфоконцентрата Центрального Кызылкума // *Universum: химия и биология*. – 2020. – №2(68). – С.72-75.
5. ГОСТ 20851.2.75. Методы определения содержания фосфора. – М.: Изд. Стандартов. – 1983. – 22 с.
6. ГОСТ 30181.4-94. Методы определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда) // Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Минск. – 1996. – 7 с.
7. Винник М.М., Ербакова Л.И., Зайцев Г.И. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М: Химия, 1975. – 218 с.
8. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
9. Стифатов Б.М., Рублинецкая Ю.В. Пламенная фотометрия // *Метод. указания к лаб. работе*. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 13 с.

УДАЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ АГМК ПУТЕМ ХЛОРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА

Атамуратова Малохат Шовкатовна

ассистент, Ташкентский химико-технологический институт, кафедра "Общая и неорганическая химия",
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: atamurodovam@mail.ru

Кадилова Зухра Чингизовна

д-р химических наук, доцент, Ташкентский химико-технологический институт, Кафедра силикатных
материалов и редких и благородных металлов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: zuhra_kadirova@yahoo.com

Шарипов Хасан Турабович

д-р хим. наук, профессор, Государственное унитарное предприятие «Fan va Tarakkiet»,
Ташкентский государственный технический университет,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sharkhas@yandex.ru

REMOVAL OF COPPER FROM ALMALYK MINING SLAG WASTE BY CHLORIDIZING ROASTING

Malokhat Shovkatovna Atamuratova

Tashkent Chemical Technological Institute, Department of "General and inorganic chemistry" Teacher, PhD student,
Uzbekistan, Tashkent

Zukhra Chingizovna Kadirova

Tashkent Chemical Technological Institute, Department of Silicate Materials and Rare Earth and Noble Metals,
DSc, Associate Professor,
Uzbekistan, Tashkent

Khasan Turabovich Sharipov

"Fan va Taraqqiyot" State Unitary Enterprise, Tashkent State Technical University, Professor,
\ Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

С целью разработки комплексной технологии переработки отходов Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК) рассмотрено влияние добавок хлоридов на процесс хлоридовозгонки меди. Установлена взаимосвязь между хлоридовозгонкой меди из отходов АГМК при температурах обжига до 1300 °С и наличием в хлорирующей добавке хлорида кальция. Результаты, полученные в этом исследовании, позволяют проводить регулирование возгонки хлоридов меди путем корректировки минерального состава смеси при комплексной переработке отходов.

ABSTRACT

With the aim to develop a comprehensive technology for processing Almalyk Mining Metallurgical Combine (AMMC) wastes, the influence of chloride additives on the copper chloride volatilization process is considered. The relationship between presence of the calcium chloride chlorinating additive on the copper chloride sublimation from the AGMK wastes at roasting temperatures up to 1300°C was established. The results obtained in this study make it possible to control the sublimation of copper chlorides by adjusting the mineral composition of the mixture during complex waste processing.

Ключевые слова: медные шлаки; хлорирование; летучесть; утилизация отходов.

Keywords: copper slags; chlorination; volatilization; waste utilization.

Применение отходов цветной металлургии связано с возможностью использования данного типа сырья для выделения металлов, а также утилизацией отходов в цементной промышленности. При этом вторичная переработка сильно зависит от содержания хлора и тяжелых металлов в отходах [1-4]. Не менее актуальна и задача снижения выбросов тяжелых металлов при обжиге отходов, поскольку возгонка тяжелых металлов зависит от состава отходов, физико-химических свойств тяжелых металлов и соединений, образующихся при сжигании [5,6].

В частности, хлор из отходов значительно влияет на выбросы тяжелых металлов при образовании летучих хлоридов металлов, которые могут выделяться с дымовыми газами в атмосферу, концентрироваться на стенках печей и другого оборудования и др. Изучение влияния хлора на превращение тяжелых металлов при клинкеризации также имеет важное значение для переработки твердых отходов в цементных печах. Ранее, исследователи, в основном, изучали воздействие хлоридов (NaCl и KCl) на возгонку тяжелых металлов во время сжигания твердых отходов [4]. Однако, в этом случае температура сжигания относительно низкая (<1000 °C), а среда сжигания и сырье значительно отличаются по сравнению с производством цементного клинкера (T = 1450 °C). Кроме того, катионы Na⁺ и K⁺ оказывают влияние на процесс клинкеризации, а также на летучесть и фиксацию тяжелых металлов. Медь, обычно, существует в твердых шлаковых отходах цветной металлургии, а при клинкерообразовании CuO может действовать, как минерализатор, потому что значительно снижает температуру расплава и способствует соединению свободной извести. При этом хлор способствует увеличению коэффициента улетучивания тяжелых металлов при клинкеризации [7].

Основная цель этого исследования состояла в том, чтобы исследовать взаимосвязь между содержанием хлора и меди на хлоридовозгонку и фиксацию меди минеральными фазами в отходах Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК), Узбекистан.

Экспериментальная часть

Для исследования возможности извлечения меди из отходов переработки полиметаллических руд был использован метод хлоридовозгонки. Среднемесячные пробы медных отходов Алмалыкского горно-металлургического комбината имеют следующий состав (%) - SiO₂ 65,35; Al₂O₃ 13,77; Fe₂O₃ 8,84; CaO 2,10; MgO 0,71; K₂O 3,73; п.п.п. 4,53. Состав сырьевой смеси для обжига на основе отходов (отход - 20%, известняк 80%) содержал 0,11% Cu. В состав в качестве

хлорирующей добавки вводили хлорирующую смесь (%): NaCl - 1,2; KCl - 2,8; CaCl₂ - 2,0. Для установления химического и фазового состава проводили рентгенофлуоресцентный (энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор, RIGAKU) и рентгенодифрактометрический анализ (дифрактометр ДРОН-3М).

Обсуждение результатов

Известно, что одним из способов перевода цветных металлов в легколетучее состояние является высокотемпературный хлорирующий обжиг. Процесс возгонки цветных металлов из сырьевых шихт, предназначенных для получения цементного клинкера при хлорирующем обжиге, принципиально отличается от хлоридовозгонки цветных металлов из руд. Это отличие заключается в том, что вмещающие породы руд, как правило, кислые, а для получения цементного клинкера используются высокоосновные сырьевые смеси. Определенные отличия наблюдаются и в газовой среде.

Лучшим агентом при хлорировании является Cl₂, но его использование небезопасно и требует дорогостоящего промышленного оборудования [3]. Для уменьшения коррозионного эффекта Cl₂ применяют твердые хлориды, позволяющие производить хлоридовозгонку. При отсутствии паров воды хлориды MeCl_x (x=1,2) разлагаются с выделением Cl₂ в соответствии с реакцией

Однако, для CaCl₂ при примерно 1000 °C реакция (1) может протекать в присутствии воды с образованием HCl:

При более высоких температурах возможно также протекание реакции с образованием алюмосиликатов [2]:

В таблице 1 приведены данные химического состава обожженной при разных температурах сырьевой смеси на основе медьсодержащих отходов АГМК в присутствии хлорирующей добавки NaCl - KCl - CaCl₂. Наблюдаемое уменьшение содержания хлора и меди в продуктах обжига свидетельствует о протекаемых реакциях хлоридовозгонки.

Таблица 1.

Остаточное содержание хлора и меди в продуктах обжига (в%)

Элемент	Температура обжига °C					
	800	900	1000	1100	1200	1300
Cl	2,7	2,25	2,2	2,3	0,11	0,08
Cu	0,11	0,11	0,10	0,09	0,06	0,04

При хлорирующем обжиге с использованием медьсодержащих отходов АГМК возможны следующие реакции:

На рис. 1 показано, что температуры плавления и кипения CaCl_2 ниже, чем CuCl_2 .

Рисунок 1. Температуры кипения и плавления химических соединений

Однако, во влажной атмосфере CaCl_2 разлагается по реакции 4 еще при гораздо более низкой температуре. При дальнейшем повышении температуры до 1700°C возможно также протекание реакций 5-7, приводящих к выделению HCl . Возгоняясь при высоких температурах в присутствии кислорода, хлористая медь взаимодействует с хлористым водородом с образованием хлорной меди. Термодинамические расчеты показывают возможность протекания данной реакции при температуре ниже 900°C (рисунок 1, реакция 11) [2-5].

Следовательно, при хлорирующем обжиге смеси, содержащей медьсодержащие отходы, отмечаются следующие стадии хлорирования и хлоридовозгонки меди:

1. образование хлористой меди (реакция 10);
2. возгонка CaCl_2 ;
3. образование CuCl_2 при охлаждении в пылегазовом потоке (реакция 9,11,12).

С другой стороны имеется возможность взаимодействия хлоридов меди с оксидом кальция (реакция 13). В результате обменной реакции между CaO и хлоридами меди происходит образование хлористого кальция и оксидов меди, а поэтому, пока сырьевая смесь содержит свободный оксид кальция, хлоридовозгонка цветных металлов из нее будет затруднена.

Следовательно, при прочих равных условиях, хлорирование и хлоридовозгонка цветных металлов из высокоосновных сырьевых смесей будет протекать с меньшей скоростью, чем из кислых.

В связи с этим представляло интерес экспериментально проверить влияние основности на возгонку хлоридов меди, свинца и цинка. Исследование проводили в системе – $\text{CaO}(30\%)$ - $\text{CuCl}(70\%)$. В обожженных при 1000 - 1300°C продуктах появляются оксиды меди и хлористый кальций, который удаляется промыванием. Химический анализ проб, отмытых от хлоридов кальция, показывает, что нерастворимый остаток содержит значительное количество меди – 50 - 70% . Результаты химического анализа подтверждаются данными рентгенографического исследования (рисунок 2). Рентгенограммы промытых проб, содержат отражения оксидов меди и некоторое количество оксида кальция. Это свидетельствует, что до 1300°C возможна практически полная возгонка хлоридов меди (до 64%), но не исключено, что при высокотемпературном нагреве (более 1300°C) некоторая часть превращается в оксиды. Наиболее полное извлечение цветных металлов осуществляется при использовании в качестве хлорирующей добавки 2% CaCl_2 .

Рисунок 2. Рентгенограмма продуктов обжига при 1300°C

(Cu₂O, PDF#65-3288 – синий; SiO₂, PDF#65-2309 – красный; PDF#48-1467 – зеленый)

Таким образом, в реальных условиях при использовании медьсодержащих отходов АГМК и хлорирующей добавки - NaCl - KCl - CaCl₂ в печи возможно формирование летучих хлоридов меди в зависимости от целого ряда факторов: количества металлов, хлорагента; степени их возгонки, вида хлорагента, количества пыли, возвращаемой в печи и др. Результаты

исследований, приведенные в данной работе, позволяют установить, что при оптимальной температуре обжига -1300°C (60 мин) для зернового состава шихты – 2 – 5 мм и хлоринаторе – смеси хлорида кальция, калия и натрия определяющую роль в хлорировании и хлоридовозгонке меди играют хлорид кальция, используемый в качестве хлорирующей добавки.

Список литературы:

1. Piatak N. M. Environmental characteristics and utilization potential of metallurgical slag //Environmental Geochemistry. – Elsevier, 2018. – С. 487-519.
2. Li L., Wang H., Hu J. Smelting chlorination method applied to removal of copper from copper slags //Journal of Central South University. – 2015. – Т. 22. – №. 1. – С. 59-65.
3. Li L., Hu J., Wang H. Application of the chloridizing roasting method for the removal of copper and sulphur from copper slags //Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2018. – Т. 127. – №. 1. – С. 49-55.
4. Zhang B., Bogush A., Wei J., Xu W., Zeng Z., Zhang T., Yu Q., Stegemann J. Influence of Chlorine on the Fate of Pb and Cu during Clinkerization //Energy & Fuels. – 2018. – Т. 32. – №. 7. – С. 7718-7726.
5. Nowak B., Pessl A., Aschenbrenner P., Szentannai P., Mattenberger H., Rechberger H., Hermann L., Winter F. Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment //Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Т. 179. – №. 1-3. – С. 323-331.
6. Kadirova Z., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K. Preparation and sorption properties of porous materials from refuse paper and plastic fuel (RPF) //Journal of hazardous materials. – 2006. – Т. 137. – №. 1. – С. 352-358.
7. Gaballah I., Djona M., Mugica J. C., Solozobal R. Valuable metals recovery from spent catalysts by selective chlorination // Resources, Conservation and Recycling. – 1994. – Т. 10. – №. 1-2. – С. 87-96.
8. Шевко В. М., Утеева Р. А., Сержанов Г. М., Лавров Б. А., Каратаева Г. Е. Хлоридовозгонка меди из руды месторождения Коунрад // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – №. 23. – С. 16-18.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОБЖИГА СУЛЬФИДНЫХ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ПЕЧИ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

Рузиев Улугбек Нематович

главный инженер НПО АО "Алмалыкский ГМК",
Узбекистан, Ташкентская область, г. Алмалык

Гуро Виталий Павлович

зав. лабораторией «Металлургические процессы и материалы»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vp_guro@gmail.ru

Эрназаров Умид Рустамович

начальник отдела инвестиционных проектов, НПО АО "Алмалыкский ГМК",
Узбекистан, Ташкентская область, г. Алмалык

Расулова Ситорабону Нормуродовна

докторант, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sitora_r91@mail.ru

Адинаев Хайитали Файзуллаевич

научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

DEVELOPMENT OF SULFIDE ORE MINERALS FIRING IN FLUIDIZED BED FURNACE METHOD

Ulugbek N. Ruziev

Chief Engineer of Scientific-Production Association of JSC "Almalyk MMC",
Uzbekistan, Tashkent region, Almalyk

Vitaliy P. Guro

Manager of lab of «Metallurgical processes and materials»
Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbekistan Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

Umid R. Ernazarov

Head of Investment Projects Department, Scientific-Production Association, JSC "Almalyk MMC",
Uzbekistan, Tashkent region, Almalyk

Sitorabonu N. Rasulova

Doctoral student Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbekistan Academy of Sciences
Uzbekistan, Tashkent

Xayitali F. Adinayev

Scientific researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbekistan Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Шихта гранулирования молибденитового концентрата содержит 8-10% каолина, снижающего содержание Мо в огарке. Замена каолина на органическое связующее устраняет недостаток, но приводит к слипанию гранул в барабанной печи. С целью предотвращения слипания гранул, предложена замена ее на печь кипящего слоя (КС). Гранулы обжигали в лабораторной печи КС, контрольные – в барабанной печи ЦПРМ.

Разработано полимерное связующее торговой марки «СК», альтернативное каолину, с режимом обжига в печи кипящего слоя, взамен барабанной печи. Его применение обеспечит большее содержание Мо в огарке, лучшее извлечение Мо и Re из него, а также меньшее содержание серы в огарке, меньшие затраты времени на обжиг: 1 ч вместо 7 ч в существующей барабанной печи.

ABSTRACT

The granulation mixture of molybdenite concentrate contains 8-10% kaolin, which reduces the content of Mo in the cinder. Replacing kaolin with an organic binder eliminates the disadvantage, but leads to the sticking of granules in a drum oven. To avoid sticking together, it was proposed to replace it with a KS furnace. The granules were fired in a laboratory furnace KS, control - in a drum furnace CPRM. A binding of trade mark SC, an alternative to kaolin, with a firing regime in a fluidized bed furnace, instead of a drum furnace, was developed. Its application will provide a higher content of Mo in the cinder, a better extraction of Mo and Re from it, as well as lower sulfur content in the cinder, less time required for firing: 1 hour instead of 7 hours in an existing drum furnace.

Ключевые слова: огарок, молибденитовый концентрат, органическое связующее, каолин, шихта гранулирования.

Keywords: cinder, molybdenite concentrate, organic binder, kaolin, granulation mixture.

Введение. В АО «Алмалыкский ГМК» для окислительного обжига молибденитового концентрата (МОК) применяется барабанная печь. Недостатком ее является низкая производительность. Известны конструкции, пришедшие в мире ей на смену: подовые печи и печи кипящего слоя (КС) [1]. Из-за пыления сульфидных руд при обжиге и потери сырья предварительно их окомковывают [2]. В качестве связующего гранулирования традиционно применяют бентонит и каолин, но в последние годы сообщается об органических связующих в производстве окатышей из железорудных концентратов [3-6] и МОК [7].

В связи с недостатками вышеуказанной технологии АО «Алмалыкский ГМК» [8-9]: разубоживание огарка промышленного молибденового продукта по молибдену из-за введения в шихту 8-10% каолина, закономерен интерес к альтернативной технологии, лишенной этих недостатков: с применением органического связующего и печи КС, взамен барабанной.

Предварительные исследования показали, что замена каолина на водорастворимый полимер [10] обогащает огарок молибденом и повышает перевод рения в газовую фазу [11]. Обязательным условием ее реализации стал отказ от барабанной печи, из-за ее низкой производительности и склонности безкаолиновых гранул к спеканию, в пользу печи КС.

Цель исследования: стала разработка пилотной печи КС для испытания новой «безкаолиновой» технологии производства Мо огарка и набора

статистики для технического задания на проектирование промышленной установки. **Задачи исследования:** 1) опробование технологии в лабораторной печи КС; 2) на основе полученных данных изготовление пилотной печи КС.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования стала шихта МОК состава, %: Мо 36,10; Re 0,055; Cu 1,57; S 28,73 со связующими: полимером СК [12-13] и каолином. Рентгенофазовый контроль - на EMPYREAN XDR с проведением измерений «на просвет» и с зондом элементного анализа. Использовали сканирующий электронный микроскоп SEM-EDS EVO-MA Carl Zeiss, Oxford Instrum.

Результаты и их обсуждение. Гранулирование ее провели в АО «Алмалыкский ГМК», получив контрольную (на основе каолина) и опытную (на основе СК) партии (табл. 1). Время их гранулирования 1 час, полимер СК на тарель гранулятора подавался предварительно разбавленный водой в объемном соотношении 1:6, затем гранулы доводились до диаметра 2-4 мм и прочностной кондиции водой и подавались на сушку и обжиг. Лабораторная печь КС состояла из: кварцевой камеры 150 см³, лабораторных трубчатых печей для предварительного нагрева воздуха/кислорода; компрессора с редуктором; термопар. Режимы обжига в барабанной печи комбината и в печи КС совпадали по температуре (570 °C), но различались по времени: в первом случае - 7 ч, во втором - 1 ч.

Таблица 1.

Состав партий гранул* и тип обжиговой печи оксидации молибденита

№ партии гранул	МоК в шихте, кг / %	Каолин в шихте, кг / %	Полимер в шихте, кг / %	Вода, л (т:ж 6:1)	Тип печи обжига
№1	6000/92,0	480/8,0	-	1000	Барабан
№2	0,05/98,0	-	0,00100/2,0	0,0083	КС

* - Примечание: состав шихты – в пересчете на сухую массу компонентов

Таблица 2.

Состав огарка промпродукта, полученного после обжига гранул из табл.1

№ партии гранул	Mo	Re	Сера из MoS ₂	Степень окисления Mo
1	33,21	0,016	0,70	96,8
2	35,84	0,008	0,72	97,5%

После обжига пробы проанализированы (Perkin-Elmer 3030B и ICP-Alient 7500 ICP) (табл. 2).

Поверхность гранул отсканирована (SEM ZEISS EVO MA10, CarlZeiss Group) (рис. 1).

№1

№2

Рисунок 1. Электронная микроскопия поверхности огарка партий №1 и №2.

Из данных локального рентген-флюоресцентного микроанализа партии №1 следует, что добавка в шихту МОК 8% каолина обезубоживает материал по молибдену, по сравнению с образцами партии №2, в материале которой ополлимер СК сгорал при обжиге, образуя пористую структуру, способствующую большей степени окисления молибденита до MoO₃. Этот вывод подтвержден электронной микроскопией участков поверхности (рис. 1) и данными об относительно большей пористости огарка из безкаолиновой шихты, полученными методом сорбции газообразного азота и паров воды [14].

Пилотная печь КС создана в ИОНХ АН РУз и установлена в НПО АО «Алмалыкский ГМК» для совместных исследований режимов обжига (рис. 2).

Она содержит: - реактор в виде вертикальной теплоизолированной трубы с съёмным дном-вставкой, имеющий патрубки с фланцами для подачи горячего воздуха снизу и его вывода с обработанным порошком в циклон сверху; - фланец-заглушку сверху реактора для обеспечения технического доступа; - устройство загрузки гранул порошка сульфидного концентрата сбоку, закрываемое толсто-стенным кварцевым стеклом; - двухслойную

сетчатую поверхность под дном-вставкой реактора для прохождения горячего воздуха через слой гранул порошка концентрата сульфидных руд; - воздухогреющий двухконтурный котел [15].

Печь КС снабжена скруббером для улавливания возгона семиоксида рения Re₂O₇, причем патрубок воздуховода из скруббера возвращается в цикл наддува горелки через регулируемый шибер. Для обеспечения согласования узлов печи, она снабжена электронно-механическим пультом управления с системой измерения температуры в разных частях реактора, изготовленного из нержавеющей стали с крышкой из кварцевого стекла (объем реактора 0,008 м³). Габариты печи КС, мм: 1000x2000x1000, масса 700 кг. Планируется обжиг в ней сульфидного сырья на примере молибденитового концентрата, гранулированного с каолином и полимером СК с набором статистики по качеству огарка, согласно TSh 64-23283880-07:2013, ТИ 48-4208-5-24-2002, технико-экономическим показателям, оптимизации режимов для составления технического задания на проектирование промышленной печи КС.

Рисунок 2. Схема установки печи КС. Обозначение:

1. Котел для нагрева воздуха; 2. Рабочая зона печи кипящего слоя; 3. Камера печи кипящего слоя; 4. Трубопровод; 5. Распылитель; 6. Зона охлаждения; 7. Зона охлаждения; 8. Накопительная емкость; 9. Горелка низкого давления природного газа; 10. Щит управления; 11. Надувная вентиляция; 12. Охладитель - отвод жидкости; 13. Насос отвода жидкости; 14. Фильтр; 15. Заслонка подачи воздуха; 16. Заслонка выхода продуктов сгорания газа

Для запуска печи первоначально создают в ней кипящий слой из гранул, который разогревают горелкой или подогретым воздухом до закипания концентрата: 500-510 °С. Затем включают систему питания печи концентратом. Попадая в слой, МОК возгорается, температура повышается и достигает оптимальной температуры обжига 560-570°С. Вследствие близости температур возгорания МОК в КС (500-510 °С) и начала спекания огарка (580-590°С), обжиг проводят при относительно низкой температуре в слое, поддерживаемой в пределах (560-570°С). Иначе, при температуре 650-700°С, растет угроза слипания гранул (огарка) и налипания слоя на стенках печи.

В результате обжига происходят реакции окисления:

Заключение. В итоге, в результате проведенного исследования рекомендовано провести расширенные испытания пилотной установки кипящего слоя и органических связующих в составе шихты МОК. А также набор статистики сравнительной результативности обжига МОК в пилотной печи КС для подготовки технического задания на проектирование промышленной печи.

Список литературы:

1. Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. М.: Metallurgy, 1966, 312 с.
2. Пат. 2034055 РФ, МПК6 С 22 В 1/243. Способ получения окатышей из железорудных концентратов / Иванов Н.С., Поддубный А.П., Поддубный А.А. и др.; заявл. 08.07.1992; опубл. 30.04.1995.
3. Пат. 2227165 РФ, МПК6 С 22 В 1/242. Комплексное связующее для производства железорудных окатышей / Арапов Г.И., Черняев В.Ф.; заявитель и патентообладатель ЗАО «АВА»; заявл. 02.07.2003; опубл. 20.04.2004.
4. Quaicoe I., Nosrati A., Addai J. Influence of binder composition on hematite-rich mixed minerals agglomeration behaviour and product properties // Chemical Engineering Research and Design. 2015. Vol. 97. P. 45–56. DOI: 10.1016/j.cherd. 2015.02.021
5. O. Sivrikaya, A.I. Arol. Pelletization of magnetite ore with colemanite added organic binders // Powder Technology, 210 (1): -P.23–28.-2011. DOI: 10.1016/j.powtec. 2011.02.007.
6. Binder composition for agglomeration of fine minerals and pelletizing process. Patent WO 2013010629 A1 (CA2842457A1), Stefan Dilsky, Clariant International Ltd, Clariant S. A. Brazil, Claim reg. PCT/EP2012/002785, Prior. July 21, 2011, Publ. Jan 24, 2013.

7. Патент RU 2353678. Способ окомкования сульфидных молибденитовых концентратов. С1 МПК; С22В1/244 (2006.01); Заявка: 2007125956/02, 10.07.2007;
8. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Metallurgia, 1986, 440 с. (стр.104-105).
9. TSh 64-23283880-07:2013. Огарок промышленного продукта молибденового. - Ташкент: Узстандарт, 2013.
10. Патент на изобретение UZ IAP 06177 С от 23.01.2020. Гуро В.П., Сафаров Е.Т., Ибрагимова М.А. и др. Заявитель ИОНХ АН РУз. Способ окомкования сульфидных молибденитовых концентратов. Заявка IAP20170198 от 26.05.2017. С22В1/244 (2006.01).
11. Гуро В. П., Юсупов Ф. М., Сафаров Е. Т., Рахматкариева Ф. Г. Выбор оптимального связующего для гранулирования молибденитового концентрата // *Цветные металлы*. - 2016. - №2 DOI: 10.17580/tsm.2016.02.11
12. TSh 23766064-05:2017 «Полимеров СК водные растворы. Технические условия». Узстандарт. Ташкент - 2017.
13. Сафаров Е.Т., Гуро В.П., Ибрагимова М.А. Модификация полимерного связующего – компонента шихты гранулирования молибденитового концентрата // *Узбекский химический журнал*. – 2016.-№5.- С.48-54.
14. Сафаров Е.Т., Гуро В.П., Ибрагимова М.А. Модификация полимерного связующего – компонента шихты гранулирования молибденитового концентрата // *Узбекский химический журнал*. – 2016.-№5.- С.48-54.\
15. Рузиев У.Н., Гуро В.П., Адинаев Х.Ф., Эрназаров У.Р. Пилотная печь кипящего слоя для обжига сульфидных рудных минералов. Горный вестник Узбекистана № 2 (81) 2020. – С. 50-53.

ПОДГОТОВКА ПРОБ СУЛЬФИДНЫХ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ ЭЛЕКТРООКСИДАЦИЕЙ В РАСТВОРЕ 10% NaCl

Рузиев Улугбек Нематович

главный инженер НПО АО "Алмалыкский ГМК",
Узбекистан, Ташкентская область, г. Алмалык

Гуро Виталий Павлович

зав. лабораторией «Металлургические процессы и материалы»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vp_guro@gmail.ru

Эрназаров Умид Рустамович

начальник отдела инвестиционных проектов НПО АО "Алмалыкский ГМК"
Узбекистан, Ташкентская область, г. Алмалык

Расулова Ситорабону Нормуродовна

докторант, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sitora_r91@mail.ru

Адинаев Хайитали Файзуллаевич

научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент

SAMPLES OF SULFIDE ORE MINERALS PREPARATION BY ELECTRO-OXIDATION IN 10% NaCl SOLUTION

Ulugbek N. Ruziev

Chief Engineer of Scientific-Production Association of JSC "Almalyk MMC",
Uzbekistan, Tashkent region, Almalyk

Vitaliy P. Guro

Manager of lab of «Metallurgical processes and materials»
Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbekistan Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

Umid R. Ernazarov

Head of Investment Projects Department, Scientific-Production Association, JSC "Almalyk MMC"
Uzbekistan, Tashkent region, Almalyk

Sitorabonu N. Rasulova

Doctoral student Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbekistan Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

Xayitali F. Adinayev

Scientific researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbekistan Academy of Sciences
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Сульфидные минералы склонны к пассивированию поверхности за счет барьерного слоя серы. Преодоление его чаще достигается обжигом, реже - гидрометаллургическими способами. Пробоподготовка рудных минералов к химическому анализу традиционно осуществляется выщелачиванием в «царской водке». В данной работе предложен, для сравнения, альтернативный метод электроокислительно-выщелачивания их в растворе 10 % NaCl. Используются исходный Мо-концентрат (МОК), молибденовый кек шламового поля и Мо-огарок комбината в виде навесок усредненных проб. Применялся метод генерирования гипохлорита натрия в электролизных ячейках потенциостата ПИ-50-1, с графитовыми электродами. Анализ проб выполнен на спектрометрах Perkin-Elmer 3030B и Agilent 7500 ICP MS. Установлено, что «гипохлоритный» метод подготовки проб, по сравнению с ГОСТ 2082.3 и ГОСТ 2082.16, имеет преимущество: минимум расходных материалов, возможность анализа в одной пробе Мо, Re, Au.

ABSTRACT

Sulfide minerals tend to passivate the surface due to the sulfur barrier layer. Overcoming it is more often achieved by firing, less often by hydrometallurgical methods. Sample preparation of ore minerals for chemical analysis is traditionally carried out by leaching in “aqua regia”. In this work, for comparison, an alternative method of electrooxidation-leaching them in a solution of 10% NaCl is proposed. We used the initial Mo-concentrate (MOC), the molybdenum cake of the sludge field and the Mo-cinder of the plant in the form of batches of averaged samples. The method of generating sodium hypochlorite in the electrolysis cells of the potentiostat PI-50-1, with graphite electrodes, was used. Sample analysis was performed on a Perkin-Elmer 3030B and Agilent 7500 ICP MS spectrometers. Determined that. The “hypochlorite” method of sample preparation, in comparison with GOST 2082.3 and GOST 2082.16, has the advantage of a minimum of consumables, the possibility of analysis in one sample of Mo, Re, Au.

Ключевые слова: Молибденитовый концентрат, молибденовый кек, электроокислительная пассивация, гипохлорит натрия, пробоподготовка.

Keywords: Molybdenite concentrate, molybdenum cake, electrooxidation, passivation, sodium hypochlorite, sample preparation.

Введение

Сульфидные минералы в окислительных условиях пассивируются за счет барьерного слоя серы на поверхности [1-2]. Преодоление его достигается в условиях, способствующих дальнейшему окислению серы: 1 - обжигом, 2 - в автоклаве, 3 - гидрометаллургическими способами.

Обжиг, из них – наиболее распространенный способ, применяемый для переработки Pb-Mo руд [3], молибденитового концентрата (МОК) [4-5], включая АО «Алмалыкский ГМК». К недостаткам его относят нагрузку на экологию. МОК начали промышленно окислять в автоклаве, с добавкой катализатора HNO₃ [6], в процессе POX\SX – под давлением [7]. Автоклав удобен для опытных процессов, например, восстановления Re до металла в расплаве серы [8], LSO-конверсии Re [9]. Гидрометаллургические процессы – экологически и экономически выгодные, так как при обычном давлении и температуре способны варьировать Редокс-потенциал системы, добываясь нужного результата. В последнее время на эту роль выдвинулся гипохлорит, генерируемый электролизом 10% NaCl [10-13]. Представляло интерес опробовать его на роль альтернативы «царской водки», применяемой в пробоподготовке рудных минералов.

Цель исследования: сравнить эффективность способов пробоподготовки к элементному анализу Мо-содержащих рудных минералов: Мо-кека шламового поля Мо-огарка АО «Алмалыкский ГМК», путем лабораторно-промышленного испытания [1]:

- электроокислительно-выщелачивания металлов в растворе 10 % NaCl (рис.1);
- выщелачивания в «царской водке» (контрольный метод) [2].

Объекты и методы исследования. Исходный Мо-концентрат, класс 0,074 мм, 75 %, насыпная масса 1,12 г/см³, состава, %: Мо 38; Re 0,7; Cu 2,5; P 0,009; Sb 0,025; WO₃ 0,05; S 25,2; SiO₂ 10,80; влажность 42, Au 35 g/t, Ag 76,3 g/t (рис. 1). Используются навески 1000-2000 мг усредненных проб молибденового кека шламового поля НПО ПРМиТС и Мо-огарка ЦПРМ МПЗ комбината, с выбором, с помощью потенциостата ПИ-50-1, типа ячейки (рис. 2): 2-х или 1-но камерной, на графитовых электродах. После пробоподготовки элементный анализ проб выполнен на спектрометрах Perkin-Elmer 3030B и Agilent 7500 ICP MS. Дополнительный обжиг МОК выполнен в лабораторной печи кипящего слоя КС.

Результаты и их обсуждение

Рисунок 1. Схема пилотной установки электроокисления MoK в растворе 10% NaCl.
 Обозначение: 1-источник тока, 2 - pH метр, 3 – ЭВ-74, 4 - мешалка, 5-электролизер, 6-термометр; 7,8-электроды 9 – магнит; 11,13 – х.с. электрод сравнения, 12 – стеклянный электрод, 14-термостат.

Рисунок 2. Схема лабораторной установки электроокисления MoK в растворе 10% NaCl.
 Обозначение: 1 - потенциостат ПИ-50-1, 2 - pH-метр, 3 - мешалка, 4 - термостат, 5 - ячейка, 6 - анод, 7 - капилляр Лuggина, 8 - х.с. электрод, 9-катод, 10 - термометр.

Рисунок 3. Изменение pH в 2-камерном мембранном электролизере, гальваностатический режим $I=2.45$ тА, 75 см^3

Рисунок 4. Изменение pH в 1-камерном электролизере, гальваностатический режим $I=109,9$ тА, 75 см^3

Рисунок 5. Изменение концентрации активного хлора в 2-камерном электролизере, режим $I=2.45$ тА, объем раствора 75 см^3 . За 60 мин сгенерировано NaClO 0,06%, температура $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Рисунок 6. Изменение концентрации активного хлора в 1-камерном электролизере, режим, $I=995,3$ тА, объем раствора 75 см^3 . За 360 мин сгенерировано NaClO 10,0%, темп. $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 1.

Состав образцов Мо-огарка [14] и Мо-кека.

Обозначение: 1 - исходный МоК, 2 – огарок по серийной технологии (с каолином) из этого МоК, 3 - огарок по опытной технологии (без каолина, с органическим связующим) из этого МОК, 4 – кек со шламового поля НПО ПРМиТС

Объект №	Содержание до обжига, % (г/т)				После обжига, % (г/т)			
	Mo	Re	Au	Ag	Mo	Re	Au	Ag
1	38	0,07	(35)	(73,6)	-	-	-	-
2	34,7	0,06	(31,8)	(67,3)	35,9	0,05	(33,1)	(70)
3	36,7	0,07	(33,7)	(70,9)	38,8	0,05	(35,1)	(73,2)
4	7,75	(58,6)	0,026	0.0032	-	-	-	-

Исследовано изменение pH среды и концентрации активного хлора [3] в исследовательской установке (рис. 2) с фиксированной плотностью тока.

Из рис 3-4 видим: pH раствора в 2-х камерном электролизере смещается по мере ведения электролиза в кислотную область, а в 1-но камерном – в щелочную. Установлено, что предпочтителен (ввиду легкости выщелачивания Мо в щелочной среде) – однокамерный электролизер, при этом, по данным рис.

5-6, силу тока необходимо поддерживать не ниже 1-2 А, ввиду необходимости генерирования гипохлорит-ионов до концентраций не ниже 5-10 % активного хлора (что недостижимо на низких плотностях тока).

Исходный состав образцов Мо-кека и Мо-огарка приведен в Таблице 1.

Таблица 2.

Сравнение степени извлечения в растворы металлов из Мо-огарка и Мо-кека.

Обозначение: №1-12 - огарок [14], обжига при 570 °С: №1-3,7-9 в печи КС; №4-6,10-12 в барабанной печи. Доступ О₂ №13-15 – Мо-кек шламового поля НПО ПРМиТС; * - означает суммарное извлечение Re а газовую (в форме Re₂O₇) и жидкую фазы.

Образец, №	Связующее	Реагент выщелачивающий, %	Т, °С	Время выщелач., мин	Степень извлечения (%)				
					Cu	Mo	Re	Au	Ag
1- Огарок	органическое	NH ₄ OH 25%	20	90	95.5	93,0	97,0*	-	-
2- Огарок				180	96.8	94,0	98,0*	-	-
3- Огарок				270	96.9	97.6	99.7*	-	-
4- Огарок	каолин		20	90	91.4	93.8	99.5*	-	-
5- Огарок				180	92.5	95.8	99.3*	-	-
6- Огарок				270	92.4	95.8	99.8*	-	-
7- Огарок	органическое	NaClO 10%	20	90	47.7	99.7	99.5*	94.6	73.3
8- Огарок				180	55.3	99.8	99.6*	95.3	79.4
9- Огарок				270	64.5	99.8	99.9*	96.5	99,0
10- Огарок	каолин		20	90	66.4	99.6	99.3*	92,3	72,0
11- Огарок				180	68.4	99.8	99.7*	93.5	77.3
12- Огарок				270	98.2	99.9	99.6*	95.1	97,5
13 - кек	каолин	NaClO 10%	20	90	65.5	99.4	99.4*	93,3	70,0
14 - кек				180	69.5	99.3	99.5*	95.5	75.5
15- кек				270	97.5	99.8	99.5*	95.7	97,5
15- кек	каолин	«царская водка»	100	100	100	100	100	100	100
16- Огарок				100	100	100	100	100	100

Результат сравнительного выщелачивания навесок Мо-огарка из НПО и Мо-кека шламового поля НПО ПРМиТС комбината: а) гипохлоритом натрия (контроль по [16]), генерируемым в однокамерной электролизной ванне с 10% NaCl; б) в «царской водке» (методика [17]), приведен в Таблице 2.

Из таблицы 2 следует: 1) из огарка (образцы №1-12,16) извлечение Cu, Mo, Re - полно проходит в аммиачной среде за 90 мин., в 12%-м гипохлорите медь извлекается неполно из-за pH 12. Мо - полно за 60

мин; Au и Ag в аммиаке не извлекаются, в азотной кислоте Au - не извлекается, Ag – частично (соль AgCl при избытке хлорид-ионов образует растворимый комплекс); в гипохлорите: Au – полностью за 90 мин.; Ag - полно за 270 мин. Материал связующего гранул МОК влиял на степень извлечения Au и Ag: органическое связующее дало лучшие результаты, чем каолин. 2) Мо-кек вел себя аналогично огарку.

Выводы: Итак, пробоподготовка и анализ навесок Мо-кека и Мо-огарка выполняются по ГОСТ

2082.3 и ГОСТ 2082.16. Для оперативного их анализа рекомендованы атомно-абсорбционная и ИСР-спектрометрия. Пробоподготовка к ним, согласно руководству Perkin-Elmer, основана на применении «царской водки». Показано, что экологически вредную «царскую водку» можно заменить гипохлоритом натрия, генерируемым электролизом раствора 10% NaCl. «Гипохлоритный» метод подготовки проб, по сравнению с ГОСТ 2082.3 и ГОСТ 2082.16, имеет преимущество: минимум расходных материалов, необходимы лишь NaCl и электроэнергия, но позволяет в одной пробе анализировать Mo, Re, Au. Метод рекомендован к внедрению в практику АО «Алма-

лыкский ГМК», в технологии пробоподготовки: - путем выщелачивания металлов из огарка промышленного продукта молибденового TSh 64-23283880-07:2013, в среде 8-18% гипохлорита натрия или в электролизере с 10-20 % NaCl; в результате, в раствор, при температуре 20-35 оС, за 6-8 часов, при pH 10-12, переводятся Mo, Re, Au, в кеке остаются Si, Fe; - путем выщелачивания металлов из Мо-кека (содержание Mo до 8,5 %), в растворе реагента: 8-18% гипохлорита натрия или в бездиафрагменном электролизере с 10-20 % NaCl; в результате, в раствор, при температуре 20-35 оС, за 6-8 часов, при pH 10-12, переводятся Mo, Re, Au, а в кеке - Si, Fe.

Список литературы:

1. Расулова С.Н., Гуро В.П., Ибрагимова М.А., Сафаров Е.Т. Окисление и пассивация сульфидных руд в гидрометаллургии золота и молибдена / материалы конференции «Металлы-2018, 27-й Международной Конференции по Металлургии и Материалам. 23-25 Мая 2018. Брно, Чешская Республика, ЕС., С. 1442-1447.
2. Расулова С.Н., Гуро В.П., Ибрагимова М.А., Сафаров Е.Т. Окисление и пассивация поверхности сульфидных руд // Узб хим ж., 2018. - №1, С. 15-21.
3. Guanghui Li, Zhixiong You, Hu Sun, Rong Sun, Zhiwei Peng, Yuanbo Zhang and Tao Jiang Separation of Rhenium from Lead-Rich Molybdenite Concentrate via Hydrochloric Acid Leaching Followed by Oxidative Roasting. Metals 2016, 6, 282; doi:10.3390/met6110282. Published: 16 November 2016
4. Eskandar Keshavarz Alamdari. Selective Leaching-Recovery of Re and Mo from Out-Gas Dust of Molybdenite Roasting Furnace. The Indian Institute of Metals - IIM 2016. DOI 10.1007/s12666-016-1021-6
5. Li G., Sun R., Peng Z., Zhou L., Zhang Y. (2016) Volatilization of Rhenium from Molybdenite Concentrate by Oxidative Roasting. In: Hwang JY. et al. (eds) 7th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Springer, Cham. DOI https://doi.org/10.1007/978-3-319-48093-0_12
6. K. M. Smirnov, N. A. Raspopov, Ya. M. Shneerson, A. Yu. Lapin, G. A. Bitkov, Yu. A. Men'shikov, P. N. Pashkin, and V. P. Kirichenko: Autoclave Leaching of Molybdenite Concentrates with Catalytic Additives of Nitric Acid: Russian Metallurgy (Metally), 2010, No. 4, pp. 11–19. DOI: 10.1134/S0036029510070025.
7. Kaixi Jiang, Yufang Wang, Xiaoping Zou, Lei Zhang, Sanping Liu. Extraction of Molybdenum from Molybdenite Concentrates with Hydrometallurgical Processing. 2012 TMS. DOI: 10.1007/s11837-012-0457-3
8. Baisui Han, Batnasan Altansukh, Kazutoshi Haga etc. Leaching and Kinetic Study on Pressure Oxidation of Chalcopryrite in H2SO4 Solution and the Effect of Pyrite on Chalcopryrite Leaching: Published online: 23 June 2017 The Minerals, Metals & Materials Society 2017. DOI 10.1007/s40831-017-0135-3
9. Elena Brandaleze Vanesa Baza 'n Ivana Orozco Marcelo Valentini Giuliana Gomez: Application of thermal analysis to the rhenium recovery process from copper and molybdenum sulphides minerals. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2018) 133:435–441. [https://doi.org/10.1007/s10973-018-7104-3\(0123456789\(\),-volV\)\(0123456789\(\),-volV\)](https://doi.org/10.1007/s10973-018-7104-3(0123456789(),-volV)(0123456789(),-volV)).
10. Darjaa, T., Okabe, T. H., Waseda, Y., & Umetsu, Y. (1999). Electro-oxidation of Molybdenum Concentrate in Sodium Chloride Solution. Shigen-to-Sozai, (1999), V. 115(10), Pp. 755–761. doi:10.2473/shigentosozai.115.755
11. Darjaa, T., Okabe, T. H., Waseda, Y., Umetsu, Y. (2000). Electro-Oxidation of Molybdenum Concentrate Using Bipolar Cell, and Recovery of Rhenium // Shigen-to-Sozai, (2000), V. 116(6), Pp. 520–526. doi:10.2473/shigentosozai.116.520
12. Darjaa, T., Okabe, T. H., Waseda, Y., Umetsu, Y. (2000). Recovery of Molybdenum from Sulfide Concentrate by Electro-Oxidation and Precipitation. Shigen-to-Sozai, (2000), V. 116(3), Pp. 203–210. doi:10.2473/shigentosozai.116.203.
13. CAO Zhan-fang, ZHONG Hong, JIANG Tao, LIU Guang-yi, WANG Shuai, XIA Liu-yin. Separation of rhenium from electric-oxidation leaching solution of molybdenite: J. Cent. South Univ. (2013) 20: 2103–2108 DOI: 10.1007/s11771-013-1713-6.
14. TSh 64-23283880-07:2013. Огарок промышленного продукта молибденового. - Ташкент: Узстандарт, 2013.
15. Гуро В.П., Сафаров Ё.Т., Ибрагимова М.А. и др. Способ окомкования сульфидных молибденитовых концентратов. Решение от 23.01.2020 о выдаче патента на изобретение по заявке рег. № IAP 20170198 от 26.05.2017. Заявитель - ИОНХ АН РУз.
16. ГОСТ 11086-76 Гипохлорит натрия. Технические условия, М.: Госстандарт, 6 с.
17. Tindall, Perkin-Elmer Atomic Absorption Application Study No. 317; Analysis of Ores, Feeds, Tailings, and Concentrates -Silver and Gold Assay. Study No. GC-6, March 1971.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ИЗОТЕРМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ В ЦЕОЛИТАХ NaX, CaA И NaCaA. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ

Рахматкариева Феруза Гайратовна

ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: oybek_0701@bk.ru

Нуритдинов Олимжон Кутбитдинович

ассистент, Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: oybek_0701@bk.ru

Эргашев Ойбек Каримович

д-р тех. наук, проректор по научной работе и инновациям,
Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: oybek_0701@bk.ru

Абдулхаев Толибжон Долимжанович

ст. преп., Phd, Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: abdulhayev_1987@mail.ru

COMPARISON OF ISOTHERMIC AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF WATER VAPOR ADSORPTION IN ZEOLITES NaX, CaA, AND NaCaA. ADSORPTION KINETICS

Feruza G. Raxmatkariyeva

Senior Researcher, Institute of general and inorganic chemistry of academy of sciences of the republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Olimjon K. Nuriddinov

assistant, Namangan Institute of engineering and technology,
Uzbekistan, Namangan city

Oybek K. Ergashev

Doctor of Chemical Sciences, Vice-Rector for Research and Innovation
Namangan Institute of engineering and technology,
Uzbekistan, Namangan city

Tolibjon D. Abdulhayev

Senior lecturer Phd, Namangan Institute of engineering and technology,
Uzbekistan, Namangan city

АННОТАЦИЯ

Изотерма, дифференциальные теплоты, изотермы, дифференциал энтропии и термокинетика адсорбции воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA были измерены при 298K. На основе полученных данных раскрыт детальный механизм адсорбции воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA от нулевого заполнения до насыщения. Изотерма адсорбции обработана уравнением ТОЗМ.

ABSTRACT

Isotherm, differential heat, isotherms, differential entropy, and thermokinetic water adsorption in zeolites NaX, CaA and NaCaA were measured at 298K. The detailed mechanism of adsorption of water in zeolites NaX, CaA and NaCaA from zero to saturation is disclosed on the basis of the obtained data. The isotherma of adsorption is treated with the VOM equation.

Ключевые слова: Изотерма, теплоты адсорбции, энтропия, термокинетика, ион-молекулярные комплексы, цеолиты NaX, CaA и NaCaA, воды.

Keywords: Isotherm, heat of adsorption, entropy, thermokinetics, ion-molecular complexes, zeolites NaX, CaA and NaCaA, water.

На одну большую полость исследованного нами цеолита NaX приходится в среднем по 10,8 катионов натрия, в том числе 2 катиона в позиции S_I и S_I' (внутри гексагональных призм и у шестичленных кислородных колец, связывающих кубооктаэдры и гексагональные призмы), 4 катиона в позиции S_{II} (в шестичленных кольцах, связывающих кубооктаэдры и большие полости) и в среднем 4, 8 катиона в позиции S_{III} (в большой полости). В цеолите типа X присутствуют два типа четырехчленных колец - колец кубооктаэдров, число которых 48 на э.я. и колец призм, число которых 96 на э.я. Предпочтительными являются стыки между четырехчленными кислородными кольцами на которых, по видимому, и располагаются катионы S_{III} . На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции на цеолитах NaX, CaA и NaCaA при 298 К.[1,2] Все они имеют Г-образную форму и характеризуются резким подъемом при незначительном изменении равновесного давления. По влагопоглощающей способности цеолиты превосходят любые адсорбенты и в настоящее время вытесняют традиционно используемые на практике силикагели. Заметное превышение сорбционной емкости цеолита NaX

над цеолитами типа CaA и NaCaA связано с их структурными особенностями [3,4]. Открытая и ажурная структура цеолита NaX вмещает на 3 ммоль/г более воды, чем CaA при насыщении полостей водой. Катионы кальция, присутствующие в цеолитах А, сильно увеличивают их способность прочно адсорбировать воду при самых малых заполнениях, что делают их незаменимыми при осушки газов со следовыми количествами воды. Кривая адсорбции воды в цеолите CaNaA располагается ниже, чем CaA из-за меньшей концентрации катионов кальция.

Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции воды 3-мя образцами приведены на рис. 2. Изостерические теплоты адсорбции охватывают область полимолекулярной сорбции из-за ограничений метода, заключающихся в трудности измерения сверхнизких давлений. Отсюда отсутствие экспериментальных точек при сверхнизких равновесных давлениях. Завышение теплоты адсорбции в случае CaA обусловлено наличием катионов Na в позиции S_{II} т.е. в слабой координации к структурному кислороду, а отсюда к более прочной адсорбцией воды.[5,6,7,8]

Рисунок 1. Изотермы адсорбции паров воды в цеолитах при 298 К: 1 - NaX; 2 - CaA; 3 – CaNaA

Завершается адсорбция для цеолитов А примерно одинаково – резким падением теплоты. По-видимому, это связано силами отталкивания, возникающими между поляризованными частицами и

приводящими к резкому падению кривой. В NaX этот эффект значительно меньше, отсюда более четкая ступенеобразная

Рисунок 2. Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции паров воды в цеолитах: 1 - NaX; 2 - CaA; 3 - CaNaA

Рисунок 3. Дифференциальные энтропия адсорбции воды в цеолитах при 298 К: 1 - NaX; 2 - CaA; 3 - CaNaA

Мольная дифференциальная энтропия адсорбции воды в цеолитах приведена на рис. 3 Все они характеризуются глубоким минимумом в отрицательной области. Это связано с ограничением подвижности молекул воды с ростом заполнения и образованием ассоциатов в ограниченных полостях цеолитов.[9,10]

При адсорбции близко к насыщению проявляются силы отталкивания, приводящие к некоторому ослаблению связей. В целом подвижность молекул воды в цеолитовой матрице заторможена, состояние воды близко к твердоподобному ($\Delta S_a < -15 \text{ Дж/мольК}$).

Рисунок 4. Время установление адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции паров воды в цеолитах: 1 - NaX; 2 - CaA; 3 - NaCaA

Первая ступенька протяженностью 6 ммоль/г или 8 мол. $\text{H}_2\text{O}/\text{э.я.}$ соответствует числу катионов S_{II} [11,12,13]. На рис.4 представлены кривые, выражающие зависимость времени установления адсорбционного равновесия от заполнения. Начальная область характеризуется чрезвычайно медленным установлением адсорбционного равновесия, особенно, в случае кальций обогащенного цеолита, поскольку очень высокий вакуум замедляет процесс проработки шихты. С ростом давления процесс ускоряется и равновесие устанавливается за несколько часов.

Заключение

Проведены адсорбционные и термодинамические исследования адсорбции паров воды в цеолитах NaX, а также в CaA и NaCaA с различной степенью обмена катионов Na на Ca при температурах 273, 298, 333 и 373K. Рассчитаны мольные дифференциальные величины энтальпии, свободной энергии и энтропии

адсорбции. Изотермы адсорбции описаны уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Выявлен ряд характерных особенностей адсорбции воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA:

В цеолите NaX формируются многомерные $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$ комплексы с катионами в позициях S_{II} и S_{III} , находящихся в суперполостях цеолита. Содалитовые полости не участвуют в адсорбционном процессе. В цеолите CaA адсорбция протекает в основном на катионах Ca^{2+} в позиции S_I , где формируются многомерные комплексы $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Ca}^{2+}$ ($Q_d > 66 \text{ кДж/моль}$) и незначительное количество $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$ (66 кДж/моль). В цеолите CaNaA образование высокоэнергетических комплексов связано с адсорбцией воды на нелокализованных катионах Na^+ в позиции S_{II} и на катионах Ca^{2+} в позиции S_I . Низкоэнергетические комплексы связаны с адсорбцией воды на локализованных катионах Na^+ в позиции S_I .

Список литературы:

1. Ф.Г. Рахматкариева, Г.У. Рахматкариев, Э.Б.Абдурахмонов Изотерма и дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите LiY // Узб.хим.журн.2013. №1.С.13-16
2. F.G. Rakhmatkarieva, G.U. Rakhmatkariev, V.P. Guro Microcalorimetric study of water vapor adsorption in BaY zeolite // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2015. № 11–12. С. С.73- 77
3. F.G. Rakhmatkarieva, G.U. Rakhmatkariev, V.P. Guro Microcalorimetric study of carbon dioxide adsorption in BaY zeolite // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2015. № 11–12. С. 77- 81

4. F.G. Rakhmatkarieva, A.Yu.Yarkulov, B.U.Sagdullayev B.S.Umarov Kh.I.Akbarov Precision Adsorption–Calorimetric Investigations of Thermodynamic Properties of Hybrid Nanocompositions of Diacetate Cellulose–Silica // International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29. No. 12s. 2020. P. 2936-2943
5. F.G. Rakhmatkarieva, E.B. Abduraxmonov, Y. Yakubov Volumetric Analysis of Benzene Vapor Adsorption on LiLSX Zeolite In a High Vacuum Adsorption Device // International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29. No. 8. 2020. P. 3442-3448
6. Mentzen B.F., Rakhmatkariev G.U. Host-guest Interactions in Zeolitic Nano-structured MFI Type Materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR Spectroscopy, Adsorption Calorimetry and Computer Simulations // U. Chem. Journal. -2007. -№ 6. -P. 10-31.
7. Эргашев О.К., Abdurakhmonov Eldor, Rakhmatkariev Gairat, Rakhmatkarieva Feruza 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.
8. Муминов С.З., Бойматов И.М., Эргашев О.К. Теплота адсорбции паров пиридина на натриевом и полигидроксисиликатном монтмориллонитах//Сорбционные и хроматографические процессы 13 (4), 455-461
9. Эргашев О. К., Коххаров М.Х. Энергетика Адсорбции диоксид углерода в цеолите CaA //UNIVERSUM Химия и биология 7 (4), 23-27
10. D. Mukhitdinov M. A. Mamadzhanova Methilmercaptane Adsorption by Molecular Sieve NaX in Wide Range of Equilibrium Pressures and Temperatures//2019 “Issue-8” 8 3 10390-10393.
11. Э.О. Каримович Адсорбция метилмеркаптана в молекулярном сите CaA при равновесном давлении и температуре // UNIVERSUM Химия и биология 53 (6), 37-42
12. Э.О. Каримович Differential heats of water adsorption in molecular sieves of iodide sodalite // European Science Review 12 (4), 310-313.
13. Эргашев О. К., Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б. Ион-молекулярные комплексы в наноструктурированных цеолите нитрит содалит // UNIVERSUM Химия и биология 51 (4), 14-17

ИЗОТЕРМЫ И ИЗОСТЕРЫ АДсорбции ПАРОВ ВОДЫ В ЦЕОЛИТАХ NaX, CaA И NaCaA

Рахматкариева Фируза Гайратовна

ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhfi@yandex.ru

Нуридинов Олимжон Кутбидинович

ст. преп., Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: nolimjon@mail.ru

Эргашев Ойбек Каримович

д-р хим. наук, проректор по научной работе и инновациям,
Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: oybek_0701@bk.ru

Абдулхаев Толибжон Долимжанович

ст. преп. Phd, Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: abdulhayev_1987@mail.ru

ISOTHERMS AND ISOSTERS OF WATER VAPOR ADSORPTION IN SEOLITES NaX, CaA AND NaCaA

Firuz G. Raxmatkariyeva

Senior Researcher, Institute of general and inorganic chemistry of academy of sciences
of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Olimjon K. Nuridinov

Senior lecturer, Namangan Institute of engineering and technology,
Republic of Uzbekistan, Namangan

Oybek K. Ergashev

Doctor of Chemical Sciences, Vice-Rector for Research and Innovation
Namangan Institute of engineering and technology,
Republic of Uzbekistan, Namangan

Tolibjon D. Abdulhayev

Senior lecturer Phd, Namangan Institute of engineering and technology,
Republic of Uzbekistan, Namangan

АННОТАЦИЯ

Изотерма адсорбции воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA были измерены при 273 К; 298 К; 333 К и 373 К. На основе полученных данных раскрыт детальный механизм адсорбции воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA от нулевого заполнения до насыщения. Изотерма адсорбции обработана уравнением ТОЗМ. Изотермы адсорбции воды в цеолитах удовлетворительно и полностью описываются двухчленным и трехчленным уравнениями ТОЗМ.

ABSTRACT

Water adsorption isotherms in zeolites NaX, CaA and NaCaA have been measured at 273 K; 298 K; 333 K and 373 K. Based on the data obtained, a detailed mechanism for adsorption of water in zeolites NaX, CaA and NaCaA from zero to saturation has been disclosed. The isotherma of adsorption is treated with the VOM equation. Water adsorption

isotherms in zeolites are satisfactorily and fully described by the two-member and three-member equations of Micropore volumetric saturation theory (VOM).

Ключевые слова: изотерма, взаимодействие на катионах, адсорбция, термокинетика, ион-молекулярные комплексы, цеолиты NaX, CaA и NaCaA, вода.

Keywords: Isotherm, cation interactions, adsorption, thermokinetics, ion-molecular complexes, zeolites NaX, CaA and NaCaA, water.

Процессы на границе твердое тело – газ определяются в основном химией поверхности и пористой структурой твердой фазы. Получение адсорбентов с улучшенными свойствами для химической технологии требует усиления исследований химии поверхности природных адсорбентов и адсорбентов, полученных на их основе путем химического модифицирования.

Адсорбционные и каталитические свойства цеолитов в значительной степени зависят от строения их пористой структуры, числа, силы и природы содержащихся в них активных центров. Поэтому всестороннее изучение физико-химических и особенно энергетических характеристик цеолитов имеет большое теоретическое и практическое значение. Энергетические характеристики благодаря строгой определенности химического состава и структуры цеолитов должны хорошо воспроизводиться, и их можно применять в практических расчетах или теоретических обсуждениях. В связи с этим большое значение приобретает накопление и систематизация важнейших термодинамических характеристик адсорбционных систем, одним из компонентов которых является цеолит. Применение разработанной нами методологии исследования адсорбентов и сорбционных процессов на них – адсорбционно-энергетическая стехиометрия зачастую позволяет решать задачу, непосильную другим структурно-чувствительным методам, широко применяемым в мировых научных центрах, таким как рентгеновский, ИК-спектроскопический, ЯМР-спектроскопии и др.

Цеолиты CaA и NaCaA получены ионным обменом из цеолита NaA. Так, цеолит CaA получен заменой большей части катионов Na на Ca. Все эти катионы располагаются в позиции S_I , в центре шестичленных кислородных колец большой полости. Цеолит CaNaA характеризуется повышенным содержанием катионов Na. Большинство из них располагаются в позиции S_I , но незначительная часть и в S_{II} .

Адсорбция воды на цеолитах имеет ряд характерных особенностей. На рис. 1, 2 и 3 представлены изотермы адсорбции паров воды на различных типах цеолитов NaX, CaA и CaNaA и при температурах 273, 298, 333 и 373 К. Предварительно образцы подвергались термовакuumной обработке при температуре 350 °С. Для всех изученных цеолитов характерен очень крутой подъем изотерм в области малых концентраций паров воды. Начальное равновесное давление в системе ниже 10^{-4} мм.рт.ст. Адсорбционная способность цеолитов при комнатных температурах

уже при давлении несколько мм.рт.ст. близка к адсорбционной способности при максимальном насыщении. Это указывает на перспективность использования цеолитов для осушки газов с невысоким содержанием водяных паров.

Второй отличительной способностью адсорбции паров в цеолитах NaX, CaA и NaCaA является относительно малая зависимость адсорбционной способности от температуры. Даже при 373 К цеолиты способны поглощать большое количество воды. При этих температурах адсорбционная способность силикагеля и окиси алюминия незначительна. Из сказанного можно сделать вывод о перспективности использования цеолитов для совмещенного метода очистки газов от двуокиси углерода и его глубокой осушки.

Известно [4;3], что адсорбция на микропористых цеолитах протекает по механизму объемного заполнения. Используя положения теории Поляни и обобщив большой экспериментальный материал, М.М. Дубинин с сотрудниками пришел к выводу о возможности применения функции распределения Вейбула в качестве функции распределения адсорбционного объема по значению потенциала для описания адсорбции на микропористых адсорбентах. Применительно к распределению степени заполнения по адсорбционному потенциалу функцию распределения Вейбула представляют соотношением:

$$\theta = \exp[-(A/E)^n], \quad (1)$$

где E и n – параметры, не зависящие от температуры.

Величина E называется характеристической энергией адсорбции. Показатель степени n выражается целыми числами от 1 до 6 в зависимости от структуры адсорбента. A – работа адсорбции, т.е. работа переноса 1 моль газа с поверхности жидкого адсорбата (давление P_s) в равновесную газовую фазу (давление P):

$$A = RT \ln(P_s/P) \quad (2)$$

Степень заполнения адсорбента можно представить как отношение величины адсорбции a к максимальной адсорбции a_o . Тогда из уравнения (1) получим:

$$a = a_o \exp[-(A/E)^n] \quad (3)$$

Рисунок 1. Изотермы адсорбции паров воды в цеолите NaX: 1 – 273 К; 2 – 298 К; 3 – 333 К; 4 – 373 К. Черные точки рассчитаны с помощью ТОЗМ

Рисунок 2. Изотермы адсорбции паров воды в цеолите CaA: 1 – 273 К; 2 – 298 К; 3 – 333 К; 4 – 373 К. Черные точки рассчитаны с помощью ТОЗМ

Рисунок 3. Изотермы адсорбции паров воды в цеолите CaNaA: 1 – 273 К; 2 – 298 К; 3 – 333 К; 4 – 373 К.
 Черные точки рассчитаны с помощью ТОЗМ

Уравнение (3) является общим уравнением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). В логарифмическом виде оно имеет линейную форму:

$$\ln a = \ln a_0 - \frac{A^n}{E^n} \quad (4)$$

В свое время [7;8] был рассмотрен случай широкого распределения микропор, наблюдающийся, например, для активных углей с высокими степенями активирования. Была показана целесообразность применения в этом случае двухчленного уравнения Т.И. Изотовой и М.М. Дубинина:

$$a = (W_{01}/V^*)\exp[-(A/E_1)^2] + (W_{02}/V^*)\exp[-(A/E_2)^2] \quad (5)$$

с различными характеристическими энергиями адсорбции E_1 и E_2 , причем E_1 и W_{01} выражают адсорбцию в микропорах, а E_2 и W_{02} ($E_1 > E_2$) в современной трактовке – в супермикропорах [6]. В этом уравнении V^* – мольный объем адсорбированного вещества. Параметры W_{01} , E_1 , W_{02} и E_2 легко определяются по одной экспериментальной изотерме адсорбции для широкого интервала равновесных относительных давлений, например, $1 \cdot 10^{-6}$ ÷ $5 \cdot 10^{-1}$. Параметры с индексом 1 являются характеристиками микропористой структуры, а с индексом 2 супермикропористой структуры углеродного адсорбента. Последняя является важной характеристикой способности активного угля к десорбции относительно хорошо адсорбирующихся веществ, например, амилацетата. Изотермы адсорбции веществ на цеолитах во многих случаях практически не полностью описы-

ваются двухчленным уравнением (5). Авторы [2] показали, что изотерму адсорбции можно полностью описать от нулевого заполнения и до насыщения трехчленным уравнением ТОЗМ.

Изотермы адсорбции воды в цеолитах удовлетворительно и полностью описываются двухчленным и трехчленным уравнениями ТОЗМ [7]. На рис. 1, 2 и 3 представлены соответствующие изотермы адсорбции воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA и в полулогарифмических координатах, где – экспериментальные точки, а – рассчитанные на основе уравнения ТОЗМ (5).

Соответствующие уравнения для различных температур приведены ниже:

$$\text{H}_2\text{O} - \text{NaX: } 273 \text{ К } a = 18,429\exp[-(A/15,27)^2] + 0,724\exp[-(A/2,23)^2]$$

$$298 \text{ К } a = 17,159\exp[-(A/21,24)^2] + 7,0\exp[-(A/0,45)^{1/2}]$$

$$333 \text{ К } a = 15,722\exp[-(A/20,29)^3] + 0,7\exp[-(A/6,0)^6]$$

$$373 \text{ К } a = 4,875\exp[-(A/25,24)^3] + 3,467\exp[-(A/17,43)^6] + 2,9\exp[-(A/11,2)^7]$$

$$\text{H}_2\text{O} - \text{CaA: } 273 \text{ К } a = 11,194\exp[-(A/37,58)^2] + 2,8\exp[-(A/6,65)^2]$$

$$298 \text{ К } a = 12,359\exp[-(A/26,61)^2] + 0,562\exp[-(A/6,69)^4] + 1,549\exp[-(A/3,16)^4]$$

$$333 \text{ К } a = 11,402\exp[-(A/23,68)^3] + 8,872\exp[-(A/4,4)^3]$$

$$373 \text{ К } a = 5,178\exp[-(A/31,33)^6] + 5,248\exp[-(A/16,35)^6]$$

$$\text{H}_2\text{O} - \text{CaNaA: } 273 \text{ К } a = 12,809\exp[-(A/20,46)^2] + 2,399\exp[-(A/2,95)^2] + 1,758\exp[-(A/1,1)^4]$$

$$298 \text{ К } a = 13,062\exp[-(A/21,11)^2] + 1,972\exp[-(A/3,73)^2]$$

$$333 \text{ K } a = 11,428 \exp[-(A/20,71)^3] + 0,851 \exp[-(A/5,22)^2]$$

$$373 \text{ K } a = 7,739 \exp[-(A/28,77)^3] + 3,4 \exp[-(A/14,0)^5]$$

где a – величины адсорбции в ммоль/г; $A = RT \ln P_s/P$ – работа адсорбции в кДж/моль.

В отличие от параметров уравнения (4), в уравнении (5) параметры с индексами 1, 2 и 3 являются характеристиками взаимодействия на катионах. Параметры с индексом 1 характеризуют адсорбцию молекулы воды при сильном взаимодействии на катионах, с индексом 2 – при менее сильном взаимодействии на катионах, a с индексом 3 – при слабом взаимодействии на катионах.

Об адсорбционном взаимодействии молекул воды с активными центрами цеолитов можно судить по энергетическим характеристикам адсорбции. На основе изотерм адсорбции, изученных при разных

температурах (273, 298, 333, 373 К), рассчитали изостеры – линии постоянной степени обработки адсорбционной емкости для разных температур и давлений. Тепловые данные определены по сериям изостер адсорбции, измеренных в интервале 273,303 К и при заполнениях от доли предельной адсорбции до полного насыщения цеолитов. На рис. 4, 5 и 6 приведена серия изостер адсорбции паров воды в цеолитах в координатах $\lg P - T^{-1}$. Изостеры в этих координатах аппроксимируются прямыми линиями. Линейность изостер свидетельствует о независимости теплоты адсорбции от температуры в изученном диапазоне [1]. Наклон их к оси температур меняется с ростом заполнения поверхности адсорбента. По изменению тангенса угла наклона изостерических прямых рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции (Q_d) паров воды в термообработанных образцах цеолитов.

Рисунок 4. Изостеры адсорбции паров воды в цеолите NaX, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (ммоль/г): 1 – 8,0; 2 – 9,0; 3 – 10,0; 4 – 11,0; 5 – 12,0; 6 – 13,0; 7 – 14,0; 8 – 15,0; 9 – 16,0; 10 – зависимость $\lg P$ от T^{-1} для неадсорбированных паров воды

Рисунок 5. Изостеры адсорбции паров воды в цеолите CaA, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (ммоль/г): 1 – 6,0; 2 – 7,0; 3 – 8,0; 4 – 9,0; 5 – 10,0; 6 – 11,0; 7 – 12,0; 8 – 13,0; 9 – 14,0; 10 – зависимость $LgPS$ от $T-1$ для неадсорбированных паров воды

Рисунок 6. Изостеры адсорбции паров воды в цеолите NaCaA, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (ммоль/г): 1 – 6,0; 2 – 7,0; 3 – 8,0; 4 – 9,0; 5 – 10,0; 6 – 11,0; 7 – 12,0; 8 – 13,0; 9 – 14,0; 10 – зависимость $LgPS$ от $T-1$ для неадсорбированных паров воды

Адсорбционная способность цеолитов NaX, CaA и NaCaA при комнатной температуре уже при давлении несколько мм.рт.ст. близка к адсорбционной способности при максимальном насыщении. Это указывает на перспективность использования цеолитов (особенно CaA и CaNaA) для осушки природного газа с невысоким содержанием водяных паров.

Подвижность молекул воды в цеолитовой матрице заторможена, состояние воды близко к твердopodobному ($\Delta S_a < -15$ Дж/мольК). Время установления адсорбционного равновесия при малых

заполнениях замедлено (до 35 часов), а при высоких процесс ускоряется и равновесие устанавливается за нескольких часов. Отличительной особенностью адсорбции паров в цеолитах NaX, CaA и NaCaA является относительно малая зависимость адсорбционной способности от температуры. Даже при 373 К, когда адсорбционная способность силикагеля и окиси алюминия незначительна, цеолиты способны поглощать большое количество воды.

Список литературы:

1. Хандамов Д.А. Муминов С.З., Бойматов И.М., Эргашев О.К. Теплота адсорбции паров пиридина на натриевом и полигидроксисиликатном монтмориллонитах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013 № 13 (4). – С. 455–461.
2. Эргашев О.К. Differential heats of water adsorption in molecular sieves of iodide sodalite // European Science Review. 2018 № 12 (4). – P. 310–313.
3. Эргашев О.К. Адсорбция метилмеркаптана в молекулярном сите CaA при равновесном давлении и температуре // Universum: Химия и биология. 2018, №11(53). – С.37-42
4. Эргашев О.К., Коххаров М.Х. Энергетика адсорбции диоксида углерода в цеолите CaA // Universum: Химия и биология. 2019 № 7 (4). – С. 23–27.
5. Эргашев О.К., Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б. Ион-молекулярные комплексы в наноструктурированных цеолите нитритсодалит // Universum: Химия и биология. 2018, №9 (51). С.14-17
6. Adsorption-microcalorimetric investigation of benzene condition and distribution in the zeolite LiY / О.К. Эргашев, Е. Abdurakhmonov, G. Rakhmatkariev, F. Rakhmatkarieva // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2018. January – February № 1–2. – P. 72–76.
7. Mentzen B.F., Rakhmatkariev G.U. Host-guest Interactions in Zeolitic Nano-structured MFI Type Materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR Spectroscopy, Adsorption Calorimetry and Computer Simulations // U. Chem. Journal. – 2007. – № 6. – P. 10–31.
8. Mukhitdinov D., Mamadzhanova M.A., Ergashev O.K. Methilmercaptane Adsorption by Molecular Sieve NaX in Wide Range of Equilibrium Pressures and Temperatures // Issue-8. – 2019. – № 53 (6). – P. 37–42.

НЕФТЕХИМИЯ**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСЕВОГО МАСЛА****Хамидов Шавкат Боситович**

докторант, Институт общей и неорганической химии Академия наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: makhmudov.mukhtor@mail.ru

THE PRODUCTION TECHNOLOGY OF AXLE OIL**Shavkat Hamidov**

Postdoctoral student, Institute of General and Inorganic Chemistry
of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Проведен анализ производимой продукции, осевого масла ОМ-Уз, и условия ее работы в осях колесных пар локомотивов. Представлены рецепты получения осевых масел как зимнего, так и летнего вариантов. В соответствии с предлагаемой технологией получения осевого масла ОМ-Уз и нормативно-технической документацией показана возможность реализации выпуска продукции на масляном производстве Ферганского НПЗ.

ABSTRACT

The analysis of the manufactured products of axial oil OM-Uz and the conditions of its operation in the axles of the wheelsets of locomotives. Presents recipes for axial oils in both winter and summer versions. In accordance with the proposed technology for the production of axial oil OM-Uz and regulatory and technical documentation, the possibility of sales at the Fergana Oil Refinery is shown.

Ключевые слова: осевое масло, смазка, композиция, состав, четырехшариковая машина трения.

Keywords: axial oil, lubricant, composition, composition, four-ball friction machine.

Выбор вязкости масла зависит от условий его применения: низкая вязкость для низких нагрузок и высоких скоростей, высокая вязкость – для высоких нагрузок, низких скоростей и высоких температур [2].

Вязкость масла зависит от температуры, давления, усилия сдвига, а также от времени, в течение которого эти усилия оказываются. Тем не менее наиболее важным фактором является температура. С увеличением температуры вязкость снижается, и наоборот. С повышением температуры склонность масла к окислению и термическому старению возрастает, что ведет к разложению и испарению, а затем к коксованию. В крайних случаях может появиться воспламеняемость. С падением температуры текучесть масла снижается до тех пор, пока оно не загустевает, и определяется по специальной методике, поэтому весьма важным является определение диапазона вязкостей масла. При использовании различных масел необходимо проверять возможность их смешивания с другими компонентами (условия совместимости) [4; 3].

Вязкость классифицируется в соответствии с ISO (International Standardization Organisation) или для масел, работающих под высокой нагрузкой, в соответствии с SAE (Society of Automotive Engineers) [1].

В результате проведенного анализа технологических возможностей Ферганского нефтеперерабатывающего завода мы пришли к выводу, что для получения осевого масла ОМ-Уз можно использовать установки масляного производства без строительства новой опытной установки. Это позволит ускорить внедрение и выпуск новой продукции в виде осевого масла зимнего или летнего вариантов.

Для изготовления осевого масла летнего варианта произвели выбор оборудования в виде мешалки М-1, резервуары № 132 или № 133 для готовых остаточных компонентов, связанные с насосами Н-8, 9; резервуары № 129 или 131 для компонента III фракции, которые связаны с насосами Н-2, 3, для подачи готового компонента III фракции.

Для подачи противоизносной присадки ЦД-7 выбрали резервуар № 123 и насосы Н-11, 13. Смешение производится в мешалке М-1 при температуре 80–90 °С в течение 30 минут до достижения однородности. Данный процесс также реализуем на действующем производстве. Принципиальная технологическая схема опытно-промышленной установки для получения осевого масла летнего варианта представлена на рис. 1.

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема производства осевого масла марки «Л»

Для приготовления осевого масла ОМ-Уз зимнего варианта можно также использовать мешалку М-1, резервуары № 309 или № 310, из которых подается готовый компонент АУ насосами Н-7, 7а, насосами Н-1, 1а готовый компонент III фракции. Для подачи композиций присадок можно использовать резервуар № 123. Добавляют композицию присадок в следующей последовательности: депрессорную

присадку К-110 насосом НД-3 и противоизносную присадку ЦД-7 насосами Н-11, 13 с резервуара № 123 подают в смеситель М-1. Смешение производится в мешалке М-1 при температуре 80–90 °С в течение 30 мин до достижения однородности.

Принципиальная схема получения осевого масла ОМ-Уз зимнего варианта представлена на рис. 2.

Рисунок 2. Принципиальная технологическая схема производства осевого масла марки «3»

В соответствии с предлагаемой технологией получения осевого масла ОМ-Уз произведена реализа-

ция опытно-промышленной установки на существующем масляном производстве Ферганского НПЗ с определением его технологических параметров.

Список литературы:

1. Рынок отработанных смазочных материалов в России / А.А. Гордукалов, В.М. Школьников [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2003. – № 3. – С. 2–5.
2. Сайдахмедов Ш.М. Развитие технологий производства смазочных масел в Узбекистане. – Ташкент : ФАН, 2004. – 112 с.
3. Смазочные материалы и проблемы экологии / А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс, Т.Н. Шабалина, Л.Н. Багдасаров. – М. : ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000. – 282 с.
4. Шестаковская Т.В. Трансмиссионные масла // Мир нефтепродуктов. – 2005. – № 2. – С. 47–48.

КАТАЛИЗАТОРЫ СЕРООЧИСТКИ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Шерматов Бобомирза Эшбаевич

канд. тех. наук, ст. науч. сотр., Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. А. Султанова (УзКФИТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: babamurza.shermatov@ent-en.com

Мансурова Малохат Сагдуллаевна

канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. А. Султанова (УзКФИТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ялгаев Элмурод Яхшибаевич

стажер-исследователь, Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. А. Султанова (УзКФИТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: chemyalgashev@mail.ru

Курбанов Элмурод Нарзуллаевич

гл. инженер, ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод»,
Республика Узбекистан, г. Мубарек
E-mail: tsmgpr@mail.ru

Исмаев Дилмурат Нуруллаевич

д-р тех наук профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: dilmurod.1958@mail.ru

DESULFURIZATION CATALYSTS BASED ON LOCAL RAW MATERIALS AND PRODUCTION WASTE

Bobomirza Es. Shermatov

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Uzbek scientific-research chemical-pharmaceutical Institute named after A.Sultanov (UzKFITI),
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Malohat S. Mansurova

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Uzbek scientific-research chemical-pharmaceutical Institute named after A.Sultanov (UzKFITI),
Republic of Uzbekistan, Tashkent.

Elmurod J. Yalgashev

Trainee researcher, Uzbek scientific-research chemical-pharmaceutical Institute named after A.Sultanov (UzKFITI),
The Republic of Uzbekistan, Tashkent

Elmurod N. Kurbanov

Chief Engineer of Mubarek Gas Processing Plant LLC,
The Republic of Uzbekistan, Mubarek

Dilmurat N. Ismatov

*Doctor of Technical Sciences, Professor, Tashkent Chemical Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Получены катализаторы сероочистки на основе регенерированного цеолита и местной глины каолина с нанесением активных компонентов. Изучены их активности и селективности на лабораторной установке сравнительно с промышленными катализаторами при окислении сероводорода.

ABSTRACT

Desulphurization catalysts based on regenerated zeolite and local kaolin clay with the application of active components were obtained. Their activity and selectivity were studied in a laboratory setup compared to industrial catalysts during the oxidation of hydrogen sulfide.

Ключевые слова: катализатор, активность, селективность, сероочистка, активный компонент, отработанный, регенерация, производство, испытание, местный.

Keywords: catalyst, activity, selectivity, desulfurization, active component, spent, regeneration, production, testing, local.

В настоящее время газовой серы выпускается по известному методу Клауса. Процесс Клауса предназначен для получения элементарной серы путем окисления сероводорода диоксидом серы по реакции:

В газах, поступающих на установки Клауса, наряду с сероводородом и диоксидом серы обычно содержится 0,5-2 об. % одноуглеродных сероорганических соединений CS_2 и COS . Одним из наиболее важных требований, предъявляемых к катализаторам процесса Клауса, является активность в реакциях гидролиза указанных соединений:

В результате протекания реакций (2) и (3) образуется сероводород, который окисляется диоксидом серы по реакции (1), что приводит к повышению выхода целевого продукта - элементарной серы.

Различают 4 основных технологии окисления сероводорода до серы:

Прямоточный процесс Клауса (пламенный способ) применяют при объемных долях сероводорода в кислых газах выше 50% и углеводородов менее 2%.

В топке печи-реактора температура достигает 1100-1300°C и выход серы до 70%.

Разветвленный процесс (1/3 - 2/3) применяют при низкой объемной доле сероводорода в кислых газах (30-50%) и углеводородов менее 2%.

1/3 кислого газа подвергается сжиганию с получением сернистого ангидрида, а 2/3 - поступают на каталитическую ступень, минуя печь реактор.

Выход серы - 94-95%.

Разветвленный процесс с предварительным подогревом кислого газа и воздуха применяют при объемной доле сероводорода в кислом газе 15-30%. Выход серы - 94-95%.

Процесс прямого окисления применяют при объемной доле сероводорода в кислом газе 10-15%. Выход серы - 86%.

Процесс каталитического окисления сероводорода проводят обычно в адиабатических неподвижных слоях зернистого катализатора. В настоящее время наиболее широко применяются катализаторы: CR, DR, CRS-21 французской фирмы "Rhone Poulenc"; CSR-2 и CSR-7 японской фирмы "Catalysts and Chemical Industries"; американские катализаторы S-200, S-201, S-301, S-50 фирмы "Kaizer Chemicals"; S-100 фирмы "Alcoa Chemical"; R10-11 западногерманской фирмы BASF.

Наибольшую коммерческую известность в этой серии получил катализатор CRS-31 французских фирм "Rhone Poulenc" и "Elf Aquitaine" (нынешнее название Axxens Procatalyse). Опыт его промышленного использования показал высокую стабильность работы в течение длительного времени в присутствии кислорода, высокую активность в реакции Клауса и реакциях гидролиза COS и CS_2 .

В настоящее время на стадии получения серы газоперерабатывающих заводах Республики Узбекистана, ввиду отсутствия отечественных катализаторов, используюткупаемые по импорту катализаторы Клауса. Катализаторы CRS-31, AM, CSR-7, ТОК-3, А-988 и ряд других, предназначенных, в основном, для окисления сероводорода с помощью SO_2 . Некоторые характеристики катализаторов Клауса приведены в таблице 1. Активность контактов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в значительной степени зависит от наличия примесей (активных компонентов) в их составе. Этим объясняется довольно большое число патентов и литературы посвященных применению модифицированного оксида алюминия в процессе Клауса.

В работе [1] процесс окисления сероводорода проводят путем пропускания газовой смеси, включающей сероводород и кислород, над катализатором. Катализатор имеет следующий состав, в пересчете на оксид, мас. %: Fe_2O_3 (36,0-85,0); $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_5$ (14,0-

25,0), силикаты или алюмосиликаты (1,0-40,0). Дополнительно катализатор может содержать по крайней мере одно соединение металла, выбранного из группы: кобальт, марганец, цинк, хром, медь, никель, титан, молибден, вольфрам, ванадий, в пересчете на оксид 0,1-30,0 мас.%. Предпочтительно процесс проводят при температуре 180-300°C путем пропускания

газовой смеси с содержанием сероводорода 0,5-2,5 об. %, SO₂ - не более 0,2 об. %, водяного пара 10-40 об. %, при объемной скорости пропускания газовой смеси 900-1800 час⁻¹, при соотношении O₂/H₂S=0,65-1,0.

Таблица 1.

Физико-химические характеристики катализаторов процесса Клауса

п/п	Наименование параметра	Значение				
		Щелковский катализаторный завод,	Новомичуринский катализаторный завод, марка АК2	CRS-31 Rhone-Poulenc (Axens)	CRS-21 Rhone-Poulenc (Axens)	CSR-7 Rhone-Poulenc (Axens)
1	Внешний вид	Шарик белого цвета	Шарик белого цвета	Цилиндрический	Цилиндрический	Цилиндрический
2	Диаметр, мм	2,8-8,0	2,8-8,0	3,5-4	4-6	4-7
3	Насыпная плотность, г/см ³	0,73-0,78	0,65-0,80	0,95-1,05	0,66-0,76	0,8
5	Удельная поверхность, м ² /г, не менее	270	260	250	220	280
6	Механическая прочность при раздавливании, МПа, не менее	6,0	6,0	9,0	8,0	5,0
7	Общий объем пор, см ³ /г, не менее	0,5	0,5	0,4	0,4	0,32
8	Константа скорости реакции Клауса, не менее, 10 ⁻⁴ моль/(г·сек·ат)	26,0	-	-	-	-
9	Константа скорости реакции гидролиза серо-углерода, не менее, 10 ⁻⁴ моль/(г·сек·ат)	2,0	-	-	-	-
11	Гарантийный срок службы катализатора - не менее	4 лет	-	3 лет	3 лет	3 лет

В настоящее время в России на установках Клауса используются алюмооксидные катализаторы [2]. Однако в период эксплуатации протекает дезактивация катализатора, которую связывают с двумя основными причинами - снижением удельной поверхности за счет термической и гидротермальной деструкции и сульфатацией. Широко применяются катализаторы на основе диоксида титана, обладающие значительно большей стабильностью каталитической активности в гидролизе CS₂ и COS, чем оксид алюминия. Практическое исследование, проведенное на Астраханский ГПЗ, подтвердило, что загрузка в реакторы титанооксидного катализатора не решает проблему конверсии CS₂ и COS.

По мнению авторов работы [3; 4], наиболее доступными и эффективными для обезвреживания газов от сероводорода с получением серы являются железо оксидные катализаторы. Они, как следует из литературных данных, обеспечивают высокую конверсию сероводорода в серу. Усложнение состава

железо оксидного катализатора способствует повышению его селективности и активности при работе в среде водяного пара, углеводородов, диоксида углерода.

Из обзора материалов, приведенных в учебниках, монографиях и научных трудах показана, что эффективность работ установки Клауса зависят от технологических параметров режима и работоспособности катализаторов. В литературе отсутствует систематические данные по синтезу катализаторов, с использованием более дешевого сырья, таких как каолин, бентониты, регенерированные цеолиты, не освещены вопросы, касающиеся причины приводящих к падению активности катализатора и возможности их регенерации, а также не отражены вопросы влияния удельной поверхности носителя на активность катализаторов. Поэтому возникает необходимость глубокого изучения активности, селективности и другие физико-химические характеристики новых разрабатываемых катализаторов для окисления сероводо-

рода до серы. Изучение каталитических свойств катализаторов проводили на проточной установке, которая представлена на рис. 1.

Установка состоит из аппарата Киппа, где синтезируется H_2S ; газометра, где образуется заданная смесь с воздухом, для заданного соотношения

$\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$; газового баллона, заполненный с CO_2 ; реактора для каталитического окисления серосодержащего газа и других вспомогательных приборов. Соотношение $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ в газометре и концентрации компонентного состава смеси до и после реакции определяли на хроматографе с детектором по теплопроводности[5].

РИС. СХЕМА УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

1 - баллон с углекислым газом; 2 - ерленмейер с осушителем CaCl_2 ; 3, 4 - краны тонкой регулировки; 5, 6 - реометры; 7 - смеситель; 8 - реактор; 9 - печь; 10 - карман термометра; 11 - конденсатор; 12 - дьюар со льдом; 13 - газометр; 14 - слой вакуумного масла; 15 - вода; 16 - ерленмейер с водой; 17 - аппарат Киппа; 18 - латр; 19 - потенциометр ПСР; 20 - потенциометр КВП 1.

Концентрацию сероводорода, диоксида серы, оксида углерода определяли на колонке, заполненной с полисорбом-1, а содержанием N_2 и O_2 на колонке, заполненной цеолитом CaX .

Активность катализатора A (%) определяли по степени превращения H_2S в элементарную серу и рассчитывались по формуле:

$$A = \frac{S^1_{\text{H}_2\text{S}} - S^2_{\text{H}_2\text{S}}}{S^1_{\text{H}_2\text{S}}} \times 100 \quad (4)$$

где: $-S^1_{\text{H}_2\text{S}}$ концентрация исходного сероводорода, %

$-S^2_{\text{H}_2\text{S}}$ концентрация сероводорода после реакции, %

Селективность катализатора C (%) оценивалось по степени превращения SO_2 в элементарную серу и рассчитывалась по формуле:

$$C = \frac{S^1_{\text{SO}_2} - S^2_{\text{SO}_2}}{S^1_{\text{SO}_2}} \times 100 \quad (5)$$

где: $-S^1_{\text{SO}_2}$ концентрация исходного SO_2 в газовом составе, %

$-S^2_{\text{SO}_2}$ концентрация SO_2 после реакции, %

В Республике Узбекистан Al_2O_3 и TiO_2 не производится в промышленных условиях, поэтому представляло интерес рассмотреть возможность использования многотоннажных отходов газоперерабатывающей промышленности (отработанный цеолит, катализаторы сероочистки и оксид алюминия), а также местных природных материалов в частности каолин и бентонит для синтеза катализаторов сероочистки природного газа.

Для изучения были взяты из отвала ООО «Шуртаннефтегаз» образцы отработанных цеолитов марки RK-38 с диаметром гранул 3,2 и 1,6 мм.

Кристаллическая структура отработанных цеолитов изучена на приборе Дрон-2 с Co -катодом, со скоростью развертки 2° в минуту и щелях $0,5 \times 1 \times 0,25$. Удаление кокса (1,9-2,6% вес) и отложение органических соединений (2,2-3,1% вес.) проведена на лабораторной опытной установке, выбором условий регенерации (температура, время, объем подаваемого воздуха). Для приготовления катализаторов на окисление сероводорода нами были использованы регенерированные цеолиты марки RK-38.

Регенерированный цеолит пропитывали 1; 3 и 5%-ми водными растворами активного компонента. В качестве активного компонента были использованы соли железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. После пропитки катализатор вы-

сушили и проводили термообработки при температуре 450-500°C в муфельной печи. Результаты испытания цеолитов модифицированных оксидом железа, оксидом никеля и кобальта, а также свежих и регенерированных цеолитов сравнительно с свежим катализатором CRS-31, приведены в табл.1.

Из таблицы видно, что при введении активного компонента железа от 1 до 5%, активность катализатора сравнительно со свежим и регенерированным цеолитом увеличивается и оптимальным количеством концентрации вводимого железа является до 3%. При введении активного компонента кобальта (от 1 до 5%), активность уменьшается, чем свежего и регенерированного цеолита. Из таблицы также видно, что при введении активного компонента ни-

келя от 1 до 3% активность и селективность катализатора сначала увеличивается, а при повышении концентрации до 5% -активность падает. Это может быть связано с уменьшением объема пор и активных центров за счет блокировки вводимого активного компонента.

Однако, химизм превращений, протекающих в процессе нанесения ионов переходных металлов на отработанный цеолит, практически не изучен.

Методом дифференциального термического анализа и ИКС показано, что пропитка RK-38 солями ионов переходных металлов сопровождается частичным разрушением кристаллической решетки цеолита, прогрессирующее при переходе от нанесенного кобальта к никелю и далее к железу.

Таблица 1.

Активность и селективность катализаторов на основе регенерированного цеолита при окисление сероводорода. (O_2 : $H_2=0,5$; $T=250$ °C; $C_{H_2S}=3,3\%$)

Образцы катализаторов	Активность, в %	Селективность, в %
1. Свежий цеолит RK-38	75-77	80-82
2. Регенерированный цеолит RK-38	73-74	80-81
3. Реген. цеолит RK-38+1% Fe_2O_3	76-78	82-83
4. Реген.цеолит RK-38+3% Fe_2O_3	83-85	88-89
5. Реген.цеолит RK-38+5% Fe_2O_3	80-81	86-87
6. Реген.цеолит RK-38+1% NiO	73-74	89-90
7. Реген.цеолит RK-38+3% NiO	70-72	87-88
8 Реген.цеолит RK-38+5% NiO.	66-67	80-81
9. Реген.цеолит RK-38+1% CoO	72-73	78-80
10. Реген.цеолит RK-38+3% CoO	74-75	79-81
11. Реген.цеолит RK-38+5% CoO	70-71	78-79
12.CRS-31 свежий	96,6	92-94

Рентгенографическим установлен факт увеличения степени аморфизации цеолитной структуры с ростом концентрации пропиточных растворов. При этом катионы железа вытесняют не только обменные катионы, но и затрагивают структурные катионы алюминия, расположенные по краям зерен цеолита. При прокаливании до 500 °C еще больше меняется структура образца. Вследствие необратимой фиксации обменных катионов железа и их постепенной миграции в малые полости цеолита CaA, происходит некоторое смещение рефлексов от $Ca_6(AlSiO_4)_{12} \cdot 30 H_2O$ и $(NaAlSiO_4)_{12} \cdot 27 H_2O$ в рентгенограммах.

Появление зародышей фаз Fe_2O_3 ($d=2,95$; $2,52$ и $2,09$ Å) и $CaCO_3$ ($d=3,03$; $1,87$ и $3,85$ Å) на их фоне свидетельствует о достаточно высокой дисерсности активного компонента на поверхности носителя и раздельном термическом разложении гидратирован-

ных соединений железа и кальция в составе гидрогеля обволакивающего кристаллы цеолита. Кроме того, значительная часть гидроксидов железа и кальция локализуется на поверхности гранул RK-38 и в промежутках между ними в виде пылевидного налета или чешуек. Хотя расслоение фаз в гидрогеле, происходит менее отчетливо из-за не слишком сильного различия ионных радиусов Fe^{3+} ($0,67$ Å), Al^{3+} ($0,57$ Å) и Ca^{2+} ($1,06$ Å). В дифтограммах катализаторов с высокой концентрацией железа, прокаленных при 550 °C, уже отчетливо идентифицируются зародыши мелкокристаллических фаз Fe_2O_3 , $CaCO_3$ и SiO_2 . Согласно дифрактограммам, наименьшее разрушение цеолитного каркаса наблюдается для системы CoO/RK-38, а NiO/RK-38 занимает промежуточное положение[6].

Также представляло интерес рассмотреть возможность использования местных природных мате-

риалов в частности каолина. Поэтому для приготовления таких носителей был использован Ангренский каолин и его смесь с гидроксидом алюминия. Сперва в лабораторных условиях разработан технология получения носителя Г-25 (цилиндрические гранулы диаметром 4 мм, длина 5-7 мм) на основе каолина и гидроксида алюминия. В качестве исходного сырья использован обогащенный каолин -Ангренского месторождения (Ту 12.УзССР 1-89 ГОСТ 21286-82). Ангренский каолин использовали в виде порошка, с химическим составом, масс. % в пересчете на оксиды: SiO_2 - 60,5, Al_2O_3 - 22,5-28,6, Fe_2O_3 - 2,4, TiO_2 - 0,5, CaO - 0,9, MgO - 0,1, K_2O - 1,0, Na_2O - 0,1, H_2O - 12,0. Каолин является источником SiO_2 , а также дополнительным источником Al_2O_3 и Fe_2O_3 в составе катализатора.

Физико-химические свойства синтезированных носителей приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, физико-химические свойства носитель Г-25 (смесь 50% Al_2O_3 + 50% Каолин) обладают достаточно развитой удельной поверхностью, механической прочностью и водопоглощением. Для повышения активности, селективности и коксоустойчивости, получаемых катализаторов, носитель Г-25 пропитывали различными водными растворами, содержащий активные компоненты, таких как $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

При неоднократной пропиткой и прокалкой получили катализаторы с содержанием 1, 3, 5 и 10% активного компонента и изучали каталитические свойства их в реакции окисления сероводорода до серы кислородом воздуха.

Полученные данные представлены в табл.3

Таблица 2.

Физико-химические характеристики носителей

№	Носитель и его состав	Насыпная плотность, кг/дм ³	Механическая прочность, кг/гранул	Водопоглощение, %	Удельная поверхность, м ² /г
1	Al_2O_3	0,49	1,7	72,0	280,0
2	Каолин	0,70	12,8	42,2	42,0
3	Al_2O_3 -50% Каолин-50%	0,69	14,3	44,6	189,0

Изучение каталитических свойств проводили на лабораторной проточной установке при температуре 250 °С, объемной скорости 4300 ч⁻¹, концентрация сероводорода 3-4 об.%, соотношение O_2 : H_2S = 0,5, CO_2 - 78 об. %.

Полученные данные показывает, что при нанесении активных компонентов Fe_2O_3 и CoO на носитель Г-25, активность катализатора по окислению сероводорода до серы повышается сравнительно к исходному, в пределах 12-15%, а снижение активности в

течение (60 минут) времени не наблюдается. Полученные результаты показывает, что нанесение активных компонентов (Fe_2O_3 и CoO) на носитель Г-25, позволяет получение и применение катализаторов для окисления серосодержащих газов регенерации.

Исходя из полученных данных видно, что активные компоненты сильно влияют на активность катализатора и тем самым, выбором оптимальных количеств активного компонента, можно получить катализаторы сероочистки с высокой активностью и селективностью.

Таблица 3.

Активности катализаторов на носителе Г-25 с различными активными компонентами

Катализаторы		Активность катализаторов в %, по времен, мин			
		10	15	30	60
1. Исходный Г-25		80,2	80,2	80,1	80,1
2. Г-25 с активным компонентом Fe_2O_3	1 %	94,5	94,5	94,3	94,3
	5%	96,2	96,1	96,0	96,0
	10%	95,0	94,8	94,5	94,5
3. Г-25 с активным компонентом CoO	1%	91,3	90,1	90,0	89,6
	5%	94,8	92,6	91,1	90,9
	10%	92,0	90,4	89,6	89,5

Список литературы:

1. Патент РФ RU2632014C1. 10.02.2017. Процесс окисления сероводорода//Патент России № RU2016127910A. 2017./ Сакаева Н.С., Кильдяшев С.П.
2. Голубева И.А. Анализ производства серы методом Клауса на нефтегазовых предприятиях России, нерешенные проблемы. //Нефтегазохимия.-2017.-№3.-С.5-12.
3. Амиргюлян Т.Г. Окисление сероводорода природного газа на железоокисных катализаторах. // Изв.Высш.Учеб.Завед. Нефть и Газ. -1981.-№8.-С.45-49.

4. Норчаев И.Х. Проблемы разработки и оценки каталитических свойств катализаторов на основе отходов нефтегазовой промышленности для процессов получения товарной серы из газов регенерации // Технологии переработки местного сырья и продуктов: тезисы докл. Республиканской научно-технической конференции. - Ташкент. -2012,-С.151-153.
5. Шерматов Б.Э. Окисление серосодержащих газов регенерации диэтанолamina на различных носителях (Собщение № 1) // Узбекский журнал нефти и газа. -2004.-№ 4. -С. 30-32.
6. Кадыров И.А. Исследование процесса происходящих при нанесении никеля и молибдена на регенерированный цеолит СаА //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. -2002. -№2.- С.72-Б

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АЦИЛИРОВАНИЕ АМИДОВ ХИНАЗОЛИН-4-ИЛ-2-ТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Якубов Убайдулло Мажитович

ст. науч. сотр., Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ubaydullo13@mail.ru

Пирназарова Насиба Боймановна

PhD-докторант Каршинского Государственного Университета,
Узбекистан, г. Карши

Элмурадов Бурхон Жураевич

ст. науч. сотр., Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

ACYLATION OF AMIDES OF QUINAZOLINE-4-IL-2-THIOCARBOXYLIC ACID

Ubaydullo M. Yakubov

senior scientific researcher, Acad. S.Yu. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances,
Academy Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Nasiba B. Pirnazarova

PhD doctoral candidate, Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Burkhon Zh. Elmuradov

senior scientific researcher, Acad. S.Yu. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances,
Academy Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Реакция анилида хиначолон-4-ил-2-тиокарбонической кислоты с ацетил- и бензоилхлоридами при низкой температуре в пиридине идет селективно по экзоциклическому атому азота, а при ацилировании теоамидиевых солей (натриевая, калиевая) реакция идет по более поляризуемому и мягкому S-центру. Состав и структура конечных продуктов были изучены с помощью ИК- и Масс-спектрокопии.

ABSTRACT

The reaction of anilide quinazolon-4-yl-2-thiocarboxylic acid with acetyl and benzoyl chlorides at a low temperature in pyridine proceeds selectively at the exocyclic nitrogen atom, and during acylation of thioamidium salts (sodium, potassium), the reaction proceeds at a more polarized and soft S-center. The composition and structure of the final products were studied using chemical analysis, IR and Mass- spectroscopy.

Ключевые слова: хиначолон-4-он, ацетил- и бензоилхлорид, анилид и морфолид хиначолон-4-ил-2-тиокарбонической кислоты, биологическая активность, ИК-, Масс- спектры.

Keywords: quinazolon-4-one, acetyl- and benzoyl chloride, anilide and morpholide of quinazolon-4-yl-2-thiocarboxylic acid, biological activity, IR, Mass spectra.

Введение

Среды гетероциклических теоамидов найдены вещества, обладающие противотуберкулезной активностью. Так, соединение - производные амида хинолин-4-тиокарбонических кислот активны в качестве

противотуберкулезных средств, в частности, против *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv [1]. Замещенные пиазинкарботеоамиды были синтезированы авторами работ [2, 3] показывающие высокую противоту-

беркулезную активность против *Mycobacterium tuberculosis*. Гетероциклические тиамиды, а также их фармацевтические приемлемые соли являются потенциальными противовирусными и антибактериальными препаратами [4]. Также среди тиамидов найдены инсектициды, фунгициды, пестициды, гербициды, акарициды, нематоды. Соединения-производные дифенила, содержащие 3-(1-пиридил)-1,2,4-триазольный или 3-(1-пиразолил)-1,2,4-триазольные фрагменты и тиамидную группу, запатентованы как инсектициды [5], а замещенные арилурацилы- как гербициды [6].

Методика исследования

ИК-спектры синтезированных соединений снимали на фурье-спектрометре Perkin Elmer-2000 в таблетках с KBr, масс-спектры снимались на приборе MS-30 (Kratos).

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (Чехия) в системе бензол : ацетон 1:1, проявление в УФ свете, пары иода. Температура плавления всех синтезированных веществ определена на приборе "BOETIUS".

Реакция анилида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты с ацетилхлоридом

0,28 г (1 ммоль) анилида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты (**1**) и 3 мл пиридина выливали в колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. После полного растворения вещества в пиридине по каплям добавляли 0,16 г (0,14 мл, 2 ммоль) ацетилхлорида, при этом реакционную смесь охлаждали льдом и перемешивали в течение 4 ч. Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии. Полученный осадок отфильтровали и промывали небольшим количеством (10 мл) дистиллированной воды и сушили. Получили вещество **2** в количестве 0,2 г, выход 62%. $R_f = 0,92$ (бензол: ацетон = 1: 1), т. пл. = 288-291 °C (спирт).

ИК-спектр: 1708 ва 1668 ($\nu_{C=O}$), 1559 ($\nu_{C=N}$), 3153(ν_{NH}) cm^{-1} .

Масс-спектр (m/z , %): 322 (M^+ , 19), 279 ($M^+ - 43$, 39), 160 ($M^+ - 162$, 25), 146 ($M^+ - 176$, 100), 119 ($M^+ - 203$, 95).

Реакция анилида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты с бензоилхлоридом

0,28 г (1 ммоль) анилида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты (**1**) и 3 мл пиридина выливали в колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. После полного растворения вещества в пиридине по каплям добавляли 0,28 г (0,24 мл, 2 ммоль) бензоилхлорида, при этом реакционную смесь охлаждали льдом и перемешивали в течение 4 ч. Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии. Полученный осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством (10 мл) дистиллированной воды и сушили. Получили вещество **3** в количестве 0,24 г, выход 64%. $R_f = 0,95$ (бензол: ацетон = 1: 1), т. пл. = 222-225 °C (спирт).

ИК-спектр: 1699 ва 1673($\nu_{C=O}$), 1602 ($\nu_{C=N}$), 3125(ν_{NH}) cm^{-1} .

Масс-спектр (m/z , %): 385 (M^+ , 15), 279 ($M^+ - 106$, 87), 160 ($M^+ - 225$, 37), 145 ($M^+ - 240$, 31), 119 ($M^+ - 266$, 100).

Получение натриевой (4) и калиевых (5) солей анилина хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты

0,28 г (1 ммоль) анилида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты (**1**) разместили в колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, вливали в нее 25 мл абсолютного этанола и нагревали на водяной бане до полного растворения вещества. Затем в колбу добавляли раствор 0,04 г (1 ммоль) NaOH или 0,06 г (1 ммоль) KOH в 5 мл абсолютного спирта. Продолжали реакцию перемешиванием при комнатной температуре. Образовавшиеся осадки отфильтровали, промыли небольшим количеством (2 мл) спирта и высушили. Были получены соединения **4** и **5** в количестве 0,28 г (**4**), выход 90,0%, температура плавления = >350 °C, $R_f = 0,85$ (бензол: ацетон = 1: 1). Выход вещества **5** составляет 0,3 г, 94%, т. пл. = >350 °C, $R_f = 0,85$ (бензол: ацетон 1: 1).

Получение натриевой (7) и калиевых (8) солей морфолида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты

Поместили 0,28 г (1 ммоль) морфолида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты (**6**) и 25 мл абсолютного этанола в колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой и нагревали на водяной бане до полного растворения вещества. Затем в колбу добавляли раствор 0,04 г (1 ммоль) NaOH или 0,06 г (1 ммоль) KOH в 5 мл абсолютного спирта. Продолжали реакцию перемешиванием при комнатной температуре. Образовавшиеся осадки отфильтровали, промыли небольшим количеством (2 мл) спирта и высушили. Были получены вещества **7**, **8** в количестве 0,26 г **7**, выход 89,5%, температура плавления = >350 °C, $R_f = 0,78$ (бензол: ацетон = 1: 1). Выход вещества **8** составляет 0,29 г, (93,0%), т. пл. = >350 °C, $R_f = 0,78$ (бензол: ацетон 1: 1).

Реакции натриевой и калиевой солей анилина хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты с ацетилхлоридом

а) В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, добавляли 0,15 г (0,5 ммоль) **4**, 15 мл абсолютного бензола и нагревали на водяной бане до полного растворения вещества **4**. Затем нагревание прекращали и в реакционную смесь добавляли 0,08 г (0,07 мл, 1 ммоль) ацетилхлорида. Далее реакцию продолжали перемешиванием при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли и высушили. Было получено вещество **9** в количестве 0,12 г, выход 75,0%, т. пл. = 232-234 °C, $R_f = 0,87$ (бензол: ацетон 1: 1).

б) Опыт с соединением **5** проводили как описано выше: 0,16 г (0,5 ммоль) **5** и 0,08 г (0,07 мл 1 ммоль) ацетилхлорида, получили вещество **9**, 0,13 г, выход 81,0%.

Ацильный продукт, полученный способом **б**, не давал депрессию в температуре плавления с веществом, полученным способом **а**.

Реакции натриевой и калиевых солей анилина хи-назолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты с бензоилхлоридом

а) В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, добавляли 0,15 г (0,5 ммоль) 4, 15 мл абсолютного бензола и нагревали на водяной бане до полного растворения. Затем нагревание прекращали и в реакционную смесь добавляли 0,14 г (0,12 мл, 1 ммоль) бензоилхлорида. Реакцию продолжали перемешиванием при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли и высушили. Было получено вещество 10 в количестве 0,15 г, выход 78,9%, т. пл. = 212-214 °С, R_f = 0,89 (бензол: ацетон 1: 1).

б) Опыт с 5 проводили как описано выше: 0,16 г (0,5 ммоль) 5 и 0,14 г (0,12 мл, 1 ммоль) бензоилхлорида. Соединения 10 была получена в количестве 0,16 г, выход 81,5%.

Результаты исследования и их обсуждения.

Производные хиназолина имеют большое значение, как с практической, так и с теоретической точки зрения. Среди них выявлены биологически активные вещества для сельского хозяйства (фунгициды, бактерициды и стимуляторы роста растений) [7]. С другой стороны тиамины хиназолинового ряда содержат в своей молекуле несколько активных центров. Наличие в положении 2 C=S группы, атомов азота в

положениях 1, 3 и экзоциклической амидной группы, карбонильной группы при C-4 и бензольного кольца дает возможность провести их реакции с электрофильными или нуклеофильным реагентами с затрагиванием одного или нескольких реакционных центров. Поэтому изучение реакций амидов хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты с неорганическими аминами, хлорангидридами органических кислот, и алкилгалогенидами, выявление закономерностей протекания реакций является актуальной проблемой.

В отличие от простых тиаминов в молекуле изучаемых нами соединений кроме тиаминой группы присутствует пиримидиновое кольцо, которое может служить как дополнительный центр атаки. Поэтому эти амиды интересны как с теоретической, так и с практической точек зрения для изучения факторов, влияющих на направление реакции.

Мы изучили реакцию анилида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты с ацетил- и бензоилхлоридами в присутствии пиридина. В результате установлено, что реакция идет по атому азота тиаминой части. По-видимому, такое направление реакции обусловлено «жесткостью» молекул ацетил- и бензоилхлоридов, которые атакуют экзоциклический атом азота, являющийся «жестким» центром молекулы. Полученные данные хорошо согласуются с принципами жестких, мягких кислот и оснований (ЖМКО).

Протекание реакции в этом направлении подтверждено изучением ИК- и масс-спектров полученных соединений. Так, в ИК-спектре соединения 2 полосы поглощения карбонильной группы наблюдаются в области 1668 и 1708 cm^{-1} , полосы поглощения N^3H -группы- при 3153 cm^{-1} , валентные колебания C=N и C=S проявляются при 1559, 1320 cm^{-1} соответственно. В масс-спектре его присутствует пик молекулярного иона с m/z 322 (M^+) и соответствующие фрагментные ионы (m/z , %): 280 ($M^+ - [CH_2=C=O]$, 39), 160 ($M^+ - [CO, -C_6H_4N-COCH_3]$, 25), 146 ($M^+ - [176]$, 100), 119 ($M^+ - [203]$, 95), что подтверждает предложенную структуру. В ИК-спектре соединения 3 имеются полосы поглощения в области 1673 и 1699 ($\nu_{C=O}$), 1602 ($\nu_{C=N}$), 3125 (ν_{NH}) cm^{-1} , 1303 ($\nu_{C=S}$). Масс-спектр его характеризуется наличием пика молекулярного иона с m/z 385 (M^+) и фрагментных ионов, возникающих при распаде M^+ (m/z , %):

280 ($M^+ - [COC_6H_5-NC_6H_5]$, 87), 160 ($M^+ - [CO, -C_6H_4N-COC_6H_5]$, 37), 145 ($M^+ - [240]$, 31), 119 ($M^+ [266]$, 100).

Представлял интерес получение солей амидов хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты, поскольку по теоретическим соображениям металл в них координируется с более полярным атомом серы, что может привести к S-ацилпродуктам при проведении реакции ацилирования. Учитывая это, мы синтезировали Na- и K- соли анилида и морфолида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты и изучили их реакцию с ацетил- и бензоилхлоридами. При этом предполагалось, что реакция может идти по S-, N-1, N-3, $N_{экзо}$ - центрам.

Проведение реакции анилида и морфолида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты с NaOH и KOH в этаноле при комнатной температуре дает с высокими выходами Na- и K- соли анилида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты (4, 5). Они имеют высокую температуру плавления и хорошо растворимы в воде.

Морфолид хиразолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты (6) также образует соль (7, 8). При образовании соли в этом случае тиоморфолидной остаток из-

за отсутствия атома водорода не может участвовать, вследствие чего металл координируется по $C^4=O$ группе или $NH-3$.

Ацилирование солей 4, 5 ацетил- и бензоилхлоридами проведено в бензоле; при этом получены α -

хиразолон-4-ил-2-S-ацитлиотиоимины 9, 10 с высокими (81,0%, 81,5%) выходами:

Исследование структуры продуктов ацилирования 4, 5 показывает, что реакция идет по атому серы, что обусловлено термодинамической контролируемостью реакции; при ацилировании более жесткий центр- N-атом в реакции не участвует.

Полученные соединения 9, 10 отличаются по R_f и температуре плавления, а также спектральным характеристикам от продуктов ацилирования 2 и 3.

Физико-химические константы полученных новых соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Некоторые физико-химические константы продуктов реакций тиоамидов хиразолонового ряда с органическими хлорангидридами

Исходное соединение	Реагент	Продукт реакции	Выход, (%)	Тпл., °C	R_f^* «Silufol-UV-254» (бензол:ацетон= 1:1)	Брутто формула
1	CH_3COCl	2	62	288-291	0,92	$C_{17}H_{13}N_3O_2S$
1	C_6H_5COCl	3	64	222-225	0,95	$C_{22}H_{15}N_3O_2S$
1	NaOH	4	90	>350	0,85	$C_{15}H_{10}N_3OSNa$
1	KOH	5	94	>350	0,85	$C_{15}H_{10}N_3OSK$
6	NaOH	7	89,5	>350	0,78	$C_{13}H_{13}N_3O_2SNa$
6	KOH	8	93	>350	0,78	$C_{13}H_{13}N_3O_2SK$
4	CH_3COCl	9	75	232-234	0,87	$C_{15}H_{12}N_4O$
4	C_6H_5COCl	10	78,9	212-214	0,89	$C_{13}H_{14}N_4O_2$
5	CH_3COCl	9	81	232-234	0,87	$C_{17}H_{13}N_3O_2S$
5	C_6H_5COCl	10	81,5	212-214	0,89	$C_{22}H_{15}N_3O_2S$

Таким образом, реакция ацилирования анилида хиразолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты в нейтральной среде приводит к ацильным продуктам по относительно жесткому центру (экзоциклический

N-атом). В противоположность этому реакция ацилирования солей нами дает ацилированные продукты по S-атому.

Список литературы:

1. Medvecry R., Hornarova M., Odlerova Z., Erforchung neuer Antituberculotica. III. Syntheze und antimykobakteriella Activitit halogensubstituierter Thioamide der chinolinkarbonsaure / Acta fac.pharm.Univ.Comenianaе. -1989 (1991). –Bd.43. – S. 15-31.
2. Hartl J., Dolezal M., Krnikova J., Lycka A., Odlerova Z. / Synthesis and antituberculosic properties of some substituted pyrazine carbothioamides // Coll. Czech. Chem. Communs. -1996. –V.61. -№7. –P. 1102-1108.
3. Hartl J., Dolezal M., Krnikova J., Lycka A., Odlerova Z. / Synthesis and antituberculosic activity of 5-alkyl-6-chloro-2-pyrazinecarboxamides and corresponding thioamides // Coll. Czech. Chem. Communs. -1996. –V.61. -№7. – P. 1109-1114.
4. Пат. № 6927229 США, МПК⁷ C07D 413/10 Difluorothioacetamides of oxazolidinones as antibacterial agents/ Hester Jackson B. (Jr.), Adams W.I., Stevens J.Ch., Gordeev M.F., Singh U., Scott C. -№10/462412: Заявл. 16.06.03. Оpubл. 09.08.05, НПК 514/376. -5с.
5. Пат. № 6608093 США, МПК⁷ A61N 43/653 Pesticidal 1-polyarylpyrazoles / Huang Jamin., Huber S.K. - №10/152806: Заявл. 23.05.02. Оpubл. 19.08.03, НПК 514/340. -5с.
6. Заявка №2002100904/04 РФ, МПК⁷ A01N 43/54, C07C 255/12. Замещенные гербицидные фенилурацилы / Андрэ Р., Шварц Х.Г., Древес М.В., Дамен П., Фойхт Д., Понтцен Р. -№2002100904/04: Заяв. 05.06.00, Оpubл.20.09.03. -8с.
7. Шахидоятов Х.М. Хиразолон-4 и их биологическая активность. Ташкент: ФАН, 1988. С. 3-4.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 8(74)
Август 2020

Часть 2

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+