UNIVERSUM: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научный журнал
Издается ежемесячно с декабря 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: технические науки

Выпуск: 10(67)

Октябрь 2019

Часть 2

Москва
2019

УДК 62/64+66/69

ББК 3

U55

Главный редактор:

Ахметов Сайранбек Махсутович, д-р техн. наук;

Заместитель главного редактора:

Ахмеднабиев Расул Магомедович, канд. техн. наук;

Члены редакционной коллегии:

Демин Анатолий Владимирович, д-р техн. наук;

Елисеев Дмитрий Викторович, канд. техн. наук;

Звездина Марина Юрьевна, д-р. физ.-мат. наук;

Ким Алексей Юрьевич, д-р техн. наук;

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Манасян Сергей Керопович, д-р техн. наук;

Мартышкин Алексей Иванович, канд. техн. наук;

Романова Алла Александровна, канд. техн. наук;

Серегин Андрей Алексеевич, канд. техн. наук;

Юденков Алексей Витальевич, д-р физ.-мат. наук.

U55 Universum: технические науки: научный журнал. – № 10(67). Часть 2. М., Изд. «МЦНО», 2019. – 92 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/tech/archive/category/1067>

ISSN (печ.версии): 2500-1272

ISSN (эл.версии): 2311-5122

DOI: 10.32743/UniTech.2019.67.10-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 3

© ООО «МЦНО», 2019 г.

Содержание

Химическая технология	5
ГЕКСАМЕТИЛЕНБИС-[(ГЕКСИЛОИЛ)КАРБАМАТ] В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРА РОСТА Холбоев Юсубжон Хакимович Абдурахманов Улугбек Курганбаевич Махсумов Абдухамид Гофурович	5
ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ СУЛЬФИРОВАННОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ХЛОПКОВОГО МАСЛА ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ Очилов Абдурахим Абдурасулович Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович Адизов Бобиржон Замирович	9
РЕАКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДИФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНА-ДИФА Ахмадалиев Махамаджон Ахдалиевич Юсупова Наргиза Адашалиевна	13
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ХЛОПКОВОГО ЛИНТА Мамажонов Гулям Одилжонович Сафаров Тойир Турсунович Мирзакулов Холтура Чориевич Бекназаров Хасан Сойибназарович	17
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ХЛОПКОВОГО ЛИНТА Мамажанов Гуломжон Одилжонович Сафаров Тойир Турсунович Мирзакулов Холтура Чориевич Бекназаров Хасан Сойибназарович	22
ТЕХНОЛОГИИ СУШКИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ Жумаев Ботир Мелибаевич Сафаров Жасур Эсиргапович Султанова Шахноза Абдувахитовна	26
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СИЛЬВИНИТОВ ТЮБЕГАТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ Адилова Мохира Шавкатовна Байраева Дилдора Ашурбаевна Эркаев Актам Улашевич Бухоров Шухрат Буриевич Мавлянов Мухиддин Бахриддин ўгли	30
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ ТЕЧЕНИИ HNO ₃ В ТРУБАХ С КОЛЬЦЕВЫМИ ТУРБУЛИЗАТОРАМИ Усманов Ботир Сотволдиевич Медатов Рустамжон Хошимович Мамажонова Ирода Рахматовна	35
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ Тожиев Панжи Жовлиевич Тураев Хайит Худайназарович Умирова Гулнора Абдурахмановна Нуралиев Гайрат Тураевич	38
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАСКАЗГАН РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН Турсунов Азамжон Салимжон угли Адылов Джалол Камалович Турдиалиев Умид Мухтаралиевич Ахмедов Ровшан Каримович Черниченко Наталья Ивановна Мирзаев Баховуддин Абдураззокович	42

ПРОЦЕССЫ ВЫДЕЛЕНИЙ ЙОДА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ	48
Умбаров Ибрагим Амонович Тураев Хайит Худайназарович, Набиев Дилмурод Абдуалиевич Тураханов Менгкобил Ишбоевич Холтураев Куванч Бахтиёрович	
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО ДЕФОЛИАНТА НА ОСНОВЕ ХЛОРАТА КАЛЬЦИЯ, КАРБАМИДА И ЭТИЛЕНПРОДУЦЕНТОВ	52
Хамдамова Шохида Шерзодовна Карабаева Муслима Ифтихоровна Ибрагимов Фарход Абдулбоки угли Хамдамова Умида Ойбек кизи	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ МЫТОГО ОБОЖЖЕННОГО ФОСФОРНОГО ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ	59
Умаров Шавкат Исомиддинович Нуриддинов Уктам Бахриддинович Усманов Илхам Икрамович Мирзакулов Холтура Чориевич	
ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ТРИКАРБАМИДОХЛОРАТ НАТРИЯ – НИТРАТА МОНОЭТАНОЛАММОНИЯ – ВОДА	66
Тураев Кахрамон Абдигалилович Тогашаров Ахат Салимович Шукуров Жамшид Султонович Тухтаев Сайдирахим	
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ФОСФОЛИПИДНОГО ПАВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ	72
Уринов Собир Насиллоевич Сагдуллаева Дилафруз Саидакбаровна Тураев Аббосхон Сабираханович Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович	
ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНА ИЗ КОРЗИН ПОДСОЛНЕЧНИКА	76
Холдоров Баходир Баратович	
Электротехника	78
УСТРОЙСТВА НАМАГНИЧИВАНИЯ И РАЗМАГНИЧИВАНИЯ РЕЛЬСОВЫХ ПЛЕТЕЙ И ИХ СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	78
Курбанов Жанибек Файзуллаевич Халиков Абдулхак Абдулхаирович Ортиков Мироншоҳ Содикович	
ПАРАМЕТРЫ МАГНЕТИЗМА, НАМАГНИЧИВАНИЯ И РАЗМАГНИЧИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И РЕЛЬСОВЫХ ПЛЕТЕЙ	81
Курбанов Жанибек Файзуллаевич Халиков Абдулхак Абдулхаирович Ортиков Мироншоҳ Содикович	
Энергетика	84
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ СКВАЖИН	84
Ахмедов Мирзаанвар Мохиджонович	

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ГЕКСАМЕТИЛЕНБИС-[(ГЕКСИЛОИЛ) КАРБАМАТ] В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРА РОСТА

Холбоев Юсубжон Хакимович

канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой медицинской химии,
Андижанский государственный медицинский институт,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: holboev70@mail.ru

Абдурахманов Улугбек Курганбаевич

канд. хим. наук, доц. кафедры медицинской химии, Андижанский государственный медицинский институт,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: Chemist_au@list.ru

Махсумов Абдухамид Гофурович

д-р хим. наук, проф., Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abduhamid.mahsumov@mail.ru

GEKSAMETHILEN BIS-[(GEKSILOIL) KARBOMAT] AS A GROWING STIMULANT

Yusubzhon Kholboev

Ph.D. of Chemistry Andijan State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

Ulugbek Abduraxmanov

Kandidat of Chemical Sciences Andijan State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

Abdukhamid Makhsumov

Doctor of Chemical Sciences, professor Tashkent Chemical Technology Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Настоящая статья посвящена к синтезу производных бис-карбамата, стимулятора роста технических культур при различных концентрациях.

ABSTRACT

This proposed article refers to the organic chemical synthesis of the bis-karbomats derivatives as cotton stimulant and vegetable crops.

Ключевые слова: спирт, эфир, кислота, синтез.

Keywords: alcohol, ether, acid, synthesis.

Настоящая статья относится к органическому синтезу, производным бис карбамата, стимулятора роста технических культур при различных концентрациях.

Известен препарат пентахлорфенил-N-метилкарбамата, обладающий антимикробной активностью[1]. Указанное вещество пентахлорфенил-N-ме-

тилкарбамата получают следующим образом: сначала растворяют пентахлорфенол в слишком большом количестве растворителя бензола. Затем нагревают при 40°C в течение 3-4 часов, добавляют опять в избытке Et₃N, потом прибавляют при 30°C метилизоцианат в течение 3 часов, смешивают с гексаном, охлаждают до 5°C, отфильтровывают и сушат. Однако синтез данного карбамата весьма сложен в виду

высокой токсичности участвующего в синтезе метилизоцианата, который обладает низкиоткипящим свойством, а также его труднодоступности и дороговизны, поскольку данный реагент является дефицитным импортным сырьем. Кроме того, синтез карбамата-многостадийный (6 стадий) и длительный процесс (6,5 часов). Далее нагревают с последующим охлаждением и с использованием большого количества бензола и гексана.

Известен патент США[5] по синтезу 1-Р-5-фторурацила, который получают путем взаимодействия 5-фторурацила, растворенного в диметилсульфоксиде, затем прибавляют фенилизотиоцианат, перемешивают, фильтруют, снова фильтруют в горячем спирте и получают продукт 1-фенилмочевин-5-фторурацила с выходом 65%.

Недостатком аналога является низкий выход конечного продукта, многостадийность процесса.

Известен патент ФРГ[4]. Описан способ получения производного карбамата. Получают $(C_2H_5)_2-C_6H_3OH$ в ацетоне, затем добавляют триэтиламин, по каплям добавляют метилизоцианат в ацетоне, перемешивают и охлаждают до минус $25^\circ C$ и получают с выходом 84,5% 3,5-диэтилфенил-N-метилкарбамата, обладающий свойствами инсектицида.

Недостатком аналога является слишком большая сложность технологического процесса (т.е. до минус $25^\circ C$), высокая токсичность, труднодоступность метилизоцианата.

Наиболее близкой по технической сущности является научная статья немецких ученых[3], где описано изучение зависимости пестицидной активности от строения синтезированного карбамата: 4,4,4-трихлор-1-бутин-3-ола и 3-метил-1-пентен-4-ин-3-ола с фенилизотиоцианатом получены карбаматы по общей формуле с выходами 67-86%.

Недостатком прототипа является многостадийность процесса, длительность нагревания смеси (в течение 6 часов) с последующим выдерживанием полученной смеси в течение 24 часов.

Задачей статьи является получение новых соединений при обычных условиях с высоким выходом экологического чистого конечного продукта, проявляющего более высокую биологическую активность в аграрной промышленности.

Поставленная задача решается путем получения гексаметилен бис-[(гексаноил)карбамата] из гексаметилендиизоцианата в бензоле и гексанола спирта. Смесь выдерживают при комнатной температуре ($23-25^\circ C$) 4ч. Добавляют воду. Выпавший белый осадок промывают, хроматографируют, сушат, определяют температуры плавления, выход, брутто формулы. Ростостимулирующую активность на технические культуры повышают до (163,4%) при различных концентрациях на различных культурах (табл.3).

Предполагаемая разработка относится к новым химическим соединениям, в частности гексаметилен бис[(гексаноил)карбаматов] формулы:

$C_6H_{13}OOCNH(CH_2)_6NHCOOC_6H_{13}$, который обладает ростостимулирующей активностью на технические культуры при различных концентрациях.

Задачей предлагаемой статьи является изыскание новых доступных производных гексаметиленбискарбаматов, которые по сравнению с известными соединениями обладают более высокой активностью.

Пример №1. Способ получения гексаметиленбис[(гексаноил)карбамата].

К 20,4 г (0,2моль) гексанола спирта, добавленного в 2,5 мл триэтиламина, при перемешивании по каплям добавляют при комнатной температуре $25^\circ C$ 1,68 г (0,01моль) гексаметилендиизоцианата в 45 мл бензола. Реакционную смесь перемешивают в течение 3,5 ч при $25-26^\circ C$. По истечении времени содержимое колбы переносят в стакан, добавляют 125 мл холодной воды. Выпавший белый осадок промывают и хроматографируют на колонке с Al_2O_3 . После сушки получается белого цвета порошок с выходом 18 г (96,77%).

Таблица 1.

Физико-химические показатели гексаметилен-бис [(гексаноил)карбамата]

Соединение	Выход, %	Т.пл. $^\circ C$	R_f	Мол.вес.	Элементный анализ N, %		Брутто формула
					Выч.	Найд.	
Гексаметилен-бис-[(гексаноил)карбамат]	96,77	260-261	0,74	372,0	7,52	7,31	$C_{20}H_{40}N_2O_4$

Для доказательства строения полученных веществ, кроме элементного анализа, сняты ИК- и ПМР-спектры.

В ИК-спектре гексаметилен-бис[(гексаноил)карбамата] имеется широкая полоса поглощения в области $1430-1376\text{см}^{-1}$, характерная для $NH-CH_2$ -групп, а

полоса в области 1680-1690 см^{-1} соответствует поглощению -C(O)-связи, полоса поглощения в области 3285-3290 см^{-1} указывает на наличие -NH-групп.

Таблица 2.

Спектральные данные гексаметилен-бис[(гексилоил)карбамата]

R	ИК-спектр, всм^{-1}			ПМР-спектр, $\delta\text{м.д.}$		
	-NH-CH ₂ -	-C=O	-NH-	CH ₃ -	-CH ₃ -N	-CH ₂ -
C ₆ H ₁₃ -	1424-1378	1675	3315	2,53	3,27	1,23-1,03

Данные элементного анализа и ИК-, ПМР-спектры подтверждают структурную формулу **гексаметилен-бис[(гексилоил)карбамата]**.

Для выявления ростостимулирующей активности препарата были проведены испытания в лаборатории фитотоксикологии Института химии растительных веществ АН РУЗ.

Были получены 4 препарата с ростостимулирующей активностью. Биотестами служили семена овощных культур и хлопчатника. Представлена простая достаточно точная оценка первичной биологической активности препаратов на семенах вышеуказанных биотестов.

Первичный скрининг проведен по методике Ю.В.Ракитина. Данный метод позволяет довольно

быстро определить степень физиологической активности химических соединений, которая выявляется по стимуляции или торможению всхожести семян растений, а также по изменению длины корней и длины стеблевой части.

Препарат испытан методом замачивания семян в растворах разных концентраций с последующим проращиванием в чашках Петри. Контрольные семена замачивали в дистиллированной воде.

Каждая серия опытов сопровождается контролем. В контрольных вариантах в питательную среду вносят только чистый растворитель. Результаты опытов фиксируют через 3,5,7 и 10 дней после инокуляции (табл.3).

Таблица 3.

№	Опыт		Хлопчатник		
		Конц.,%	Всхож., %	Рост корня, %	Стебля, %
1	Контроль		85,0	100,0	100,0
2	Гексаметилен-бис[(гексилоил)карбамат] $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-(\text{CH}_2)_6-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	Од	90,0	119,3	114,7
		0,01	100,0	ни	102,0
		0,001	100,0	ш	104,7
Рослин(известный)		0,75	85,0	104,6	103,7

Сравнительные испытания также показывают, что испытуемый препарат от 7,5-до 750 раза менее низкой концентрации проявил более высокую ростостимулирующую активность, чем ныне применяемый во многих хозяйствах в Узбекистане «Рослин»[2].

Препарат гексаметилен-бис[(гексилоил)карбамат] на культуре хлопчатника проявил ростовую активность при высокой концентрации. Так, наилучший рост корня (121,3%) и рост стебля (114,7%) выше контроля были при 0,001% концентрации. На культуре огурца биологическая активность проявилась на росте корневой части проростков (103,1%), тогда как стеблевая часть проростков составляла 113,8% выше контроля. При концентрации 0,1% и 0,001% рост корня помидора составил 122,0-109,8%

выше контроля (т.е. при разведении 750 раза). А при концентрации 0,1-0,01% на культуре помидора рост корня составил 122,0-131,7%, а рост стебля составил 127,6-137,8% выше контроля.

Таким образом, испытуемый препарат проявил высокие стимулирующие свойства на культуре хлопчатника, томата, огурца при различных концентрациях.

Выходит, что стимулирующая активность впервые полученного препарата гексаметиленбис-[(гексилоил)карбамат] в несколько десятков раз превосходит стимулирующую активность известных препаратов (при от 7,5-до 750 разведения), т.е. значительно экономичнее, рентабельнее, эффективнее, малотоксичнее и т.д.

Список литературы:

1. Ласкин Б.М., Малин А.С. Способ получения N,N1-(диметиламинометил) мочевины// Патент 2311406 Россия МПК С 07С275/14; заявл.15.12.2005; опубл.27.11.2007.
2. Производные аллилового спирта в качестве ростстимулятора для овощных культур и хлопчатника / Ю.Х. Холбоев и др. // Теория и практика современной науки. – 2018. – № 1 (31). – С. 595-600.
3. N,N1-дизамещенныегексаметилен бис-(нитрозомочевины) // Органическая химия. –1971. – Т. VII. – Вып. 6. – С.1149-1152.
4. HolzemanG., CrassierH., RautenbergW. Производные пиразола // Заявка 102005015253 Германия. МПК8, С 07 Д 401/12, А 61 к 31/33; заявл. 04.04.2005. опубл. 05.10.2006 (нем).
5. Mitsui C., AsoS., NoguchiT., OgawaS. Uretane compound and process for producing polycyclic aliphatic diisocyanate//Патент 6204409 США, МПК 7С07С271/20. заявл.30.03.1999; опуб.20.03.2001.

ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ СУЛЬФИРОВАННОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ХЛОПКОВОГО МАСЛА ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Очилов Абдурахим Абдурасулович

*ст. преподаватель кафедры «Технология нефтегазохимической промышленности»
Бухарского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: ochilov82@mail.ru*

Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович

*д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр. лаборатории коллоидной химии
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: shezodbuxoro@mail.ru*

Адизов Бобиржон Замирович

*канд. техн. наук, докторант лаборатории коллоидной химии
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bobirjon_adizov@mail.ru*

PRODUCTION OF SODIUM SALT OF SULFATED EXTRACTION COTTON OIL FOR DESTRUCTION OF SUSTAINABLE WATER OIL EMULSIONS FORMED FROM HEAVY OILS

Abdurahim Ochilov

*Senior Lecturer of the department "Technology of the oil and gas industry"
of the Bukhara engineering-technological institute,
Uzbekistan, Bukhara*

Saidakbar Abduraximov

*Doctor of technical sciences, professor, chief researcher of the laboratory "Colloid chemistry" of
the Institute of general and inorganic chemistry, Academy of sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Bobirjon Adizov

*Candidate of technical sciences, doctoral candidate of the laboratory "Colloid Chemistry"
of the Institute of general and inorganic chemistry, Academy of sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Тяжелые нефти часто образуют высокоустойчивые водонефтяные эмульсии (ВНЭ), разрушение которых длительное время или практически не происходит из-за высокого содержания асфальтенов, смол, парафинов, церезинов, механических примесей, минеральных солей и др. Применение высокоактивных деэмульгаторов даже с высоким избытком не всегда позволяет разрушить устойчивую ВНЭ. С учетом этого нами на основе технического экстракционного хлопкового масла синтезированы деэмульгаторы.

ABSTRACT

Part of heavy oils formed by highly stable water-in-oil emulsions WOE, long-term destruction or almost no failure occurs due to the high content of asphaltenes, risins, parafins, ceresins, solids, mineral salt, etc. The use highly active demulsifiers, even with a high excess, does not always destroy the stable WOE. Given this, we have synthesized demulsifiers based on technical extraction cottonseed oil.

Ключевые слова: нефтяные эмульсии, высокоустойчивые водонефтяные эмульсии, деэмульгирование, госсипол, хлорофилл, ионоген, сульфогруппу, экстракция, деэмульгатор, щелочная обработка, обезвоживания, обессоливания.

Keywords: oil emulsions, highly stable water-oil emulsions, demulsification, gossypol, chlorophyll, ionogen, sulfo group, extraction, demulsifier, alkaline treatment, dehydration, desalination.

Тяжелые нефти часто образуют высокоустойчивые ВНЭ, разрушение которых длительное время (более 10-12 часов) или практически не происходит из-за высокого содержания асфальтенов, смол, парафинов, церезинов, механических примесей, минеральных солей и др. Эти вещества наряду с образованием ассоциатов и мицелл слипаются в сложные комплексы, которые образуют высокопрочные бронирующие оболочки глобул воды. Применение высокоактивных деэмульгаторов даже с высоким избытком не всегда позволяет разрушить устойчивую ВНЭ [1]. Поэтому в настоящее время ведутся исследования по разработке эффективных деэмульгаторов на основе местных сырьевых ресурсов [2].

В Узбекистане успешно функционируют более 25 крупных масложировых предприятий, где хлопковое масло для технических целей получает методом

экстрагирования углеводородным растворителем. Техническое хлопковое масло наряду с триацилглицеридом содержит госсипол, хлорофилл и их производные, которые имеют определенные поверхностно-активные свойства [4].

Например, общая формула госсипола имеет вид: $C_{30}H_{30}O_8$, в химических реакциях он ведет себя как сильная двухосновная кислота, т. е. полифенол. Госсипол, взаимодействуя со щелочью, например с NaOH, образует феноляты, т. е. госсиполаты натрия, которые, растворяясь в воде, проявляют поверхностно-активные свойства при деэмульгировании ВНЭ тяжелых нефтей [3].

Реакция госсипола и щелочи протекает по следующей схеме:

Как видно, омыление госсипола водным раствором щелочи, например NaOH, позволяет получить ионогенный ПАВ, который имеет хорошую смачивающую и пенообразующую способность.

Развитие производства деэмульгаторов сегодня нацелено на получение ПАВ, содержащих сульфогруппу (SO_2OH) или сульфатную группу (OSO_2OH). С учетом этого нами на основе технического экстракционного хлопкового масла синтезированы деэмульгаторы, содержащие вышеотмеченные серосодержащие группы. На рис. 1 представлена блок-схема получения деэмульгатора, содержащего группу.

Осернение экстракционного хлопкового масла осуществлялось путем обработки его серной кислотой. Сульфированные ПАВ после щелочной обработки проявляют хорошие деэмульгирующие свой-

ства. Это можно получить на основе высокомолекулярных ненасыщенных жирных кислот или оксикислот, а также используя эфиры или алкилированные амиды.

В основном многие деэмульгаторы получают путем сульфирования алкилированных ароматических углеводородов с последующей их нейтрализацией или этерификацией полученных сульфокислот. Удельный расход деэмульгатора является основным технико-экономическим показателем процессов обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий, особенно тяжелых нефтей. Нами изучен данный показатель при разрушении устойчивых ВНЭ, образованных из тяжелых нефтей ОАО «Джаркурганнефт».

Рисунок 1. Блок-схема получения натриевых солей сульфированного хлопкового масла для деэмульгирования устойчивых ВНЭ тяжелых нефтей

Таблица 1.

Показатели остаточного содержания воды в ВНЭ, достигнутые на К-1 (КНР) и СД-1

Наименование деэмульгатора	Расход деэмульгатора, г/т	Исходное содержание воды, %	Остаточное содержание воды в ВНЭ, %
К-1 (КНР) (контроль)	60	31,0	1,5
СД-1	40	30,5	1,0

Из табл. 1. видно, что разработанный сернистый деэмульгатор на основе экстракционного хлопкового масла глубже удаляет воду, чем известный К-1 (КНР).

Удаление минеральных солей на разработанном осерненном деэмульгаторе представляет определенный научно-практический интерес, т. к. способствует предотвращению коррозии оборудования.

На рис. 2 показано изменение остаточного содержания минеральных солей в тяжелых нефтях при их деэмульгировании различными ПАВ.

Рисунок 2. Изменение остаточного содержания механических солей (ОСС) в зависимости от расхода деэмульгаторов (q_д): 1 – для К-1 (КНР); 2 – для разработанного осерненного деэмульгатора (СД-1)

Как видно из рис. 2, с увеличением расхода известного деэмульгатора К-1 (КНР) и разработанного (СД-1) остаточное содержание минеральных солей в тяжелых нефтях снижается по экспоненциальному закону. При этом большее удаление минеральных солей наблюдается при использовании СД-1, чем К-1 (КНР), что можно объяснить природой и химическим составом первого.

Нами изучены основные коллоидно-химические показатели известного и разработанного деэмульгаторов.

Таблица 2.

Показатели известного К-1 и разработанного СД-1 деэмульгаторов

Наименование деэмульгатора	рН	Поверхностное натяжение, дин/см	Моющая способность, %	Пенообразующая способность при 25 °С, см ³
К-1 (КНР) (контроль)	9,1	33	78	22
СД-1	8,3	37	92	28

Из табл. 2 видно, что предлагаемый деэмульгатор по сравнению с известным более активен, т. е. имеет высокое поверхностное натяжение, моющую и пенообразующую способности, что очень важно при разрушении устойчивых ВНЭ, образованных из тяжелых нефтей.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что вместо импортного деэмульгатора К-1 (КНР) можно использовать деэмульгатор на основе технического экстракционного хлопкового масла. Присутствие в нем сернистых соединений, госсипола, хлорофилла и их производных позволяет повысить его деэмульгирующие свойства.

Список литературы:

1. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды. – М.: ТИД Альянс, 2005. 319 с.
2. Оператор обезвоживающей и обессоливающей установки / М.И. Самойлова, А.П. Монтьев, А.И. Кожемяко, И.П. Самойлова. – Тюмень: Тюменский гос. нефтегаз. ун-т, 2010. – 252 с.
3. Очилов А.А., Адизов Б.З., Абдурахимов С.А. Разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий местных нефтей деэмульгаторами серии Д // Химия и химическая технология. – 2010. – № 4. – С. 49-51.
4. Очилов А.А., Адизов Б.З. Интенсификация процесса разрушения устойчивых эмульсий местных нефтей деэмульгатором в сочетании с микроволновым излучением // Химия и химическая технология. – 2010. – № 4. – С. 45-47.

РЕАКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДИФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНА-ДИФА

Ахмадалиев Махамаджон Ахдалиевич

канд. хим. наук, доц. кафедры химии, Ферганский государственный университет,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: axmadaliyev48@mail.ru

Юсупова Наргиза Адашиалиевна

ассистент кафедры общей химии, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: yusupovqm@mail.ru

THE REACTION OF FORMATION OF DIFURFURYLIDENE ACETONE (DIFA)

Mahamadzhon Akhmadaliyev

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Chemistry Chair, Ferghana State University,
Uzbekistan, Ferghana

Nargiza Yusupova

Assistant of "General Chemistry" Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследования реакции конденсации фурфурола с ацетоном и влияющие факторы на процессы образования дифурфурилиденацетона, на основе которых разработана усовершенствованная технология получения мономера ДИФА-М.

ABSTRACT

Reaction for the condensation furfural with acetone DIFA difurfurilidenacetone, explaining the factoris the condensation furfural with acetone DIFA-M.

Ключевые слова: фурфурол, ацетон, конденсация, образование ДИФА, технология получения ДИФА-М, хроматография.

Keywords: furfural, acetone, condensation, obitaemes DIFA, obitaemes texnoloji DIFA-M, hromatografia,

На практике процесс взаимодействия фурфурола с ацетоном используется для получения мономеров ФАМ и ДИФА [1-3]. Полимеры на основе последнего характеризуются высокой термостойкостью и практически универсальной устойчивостью к воздействию различных агрессивных сред. В последнее время материалы, полученные из этих полимеров, находят практическое применение. Так, из олигомера ДИФА получают стеклопластики, углепластики, совмещенные смолы, графитопласты, которые используются для изготовления антифрикционных теплопроводных подшипников скольжения, упорных колец, химически стойких футеровочных плит.

Согласно существующему технологическому режиму мономер ДИФА получают путем дозирования фурфурольно-ацетоновой смеси (в молярном соотношении 2:1) в охлажденный водно-спиртовой раствор гидроксида натрия и получают мономер ДИФА. После нейтрализации образовавшуюся суспензию подают в центрифугу или нутч-фильтр для фильтрации и промывки мономера ДИФА [3].

Промышленное воспроизведение описанного процесса, однако, сопряжено с рядом трудностей. Так, для его проведения требуются большие количества этилового спирта, а также включение в технологическую схему двух реакторов, холодильной установки, центрифуги; продолжительность процесса при этом составляет 34÷35 ч. Все это обуславливает высокую стоимость мономера ДИФА. Внедрению процесса в промышленное производство мешает также большое количество сточных вод (13÷14 т на 1 т готового продукта), а также необходимость регенерации этилового спирта.

Следует учесть, что термостойкость полимерных материалов на основе мономера ФАМ, содержащего 55÷65% МФА (Монофурфурилиденацетон) и 35÷45% (Дифурфурилиденацетон) ДИФА, имеют более низкую термостойкость, чем полимерные материалы на основе мономера ДИФА, в среднем на (60÷80) °С. Поэтому можно было предположить, что полимерные материалы на основе композиций, содержа-

щие 85÷95% ДИФА и 5÷10% МФА, будут незначительно отличаться по теплостойкости от полимеров на основе ДИФА и могут применяться наравне с ними или вместо них. Исходя из этого, авторы данной статьи исследовали влияющие факторы проведения реакции конденсации фурфурола с ацетоном на скорость образования ДИФА и состав получаемых при этом композиций.

Экспериментальная часть.

Для исследования использовали фурфурол: температура кипения 69÷70,5°C при 3866 Па; d_{420}^{20} - 1,1594; n_D^{20} - 1,5252; кислотное число 0,01÷0,02 мг/КОН, а также ацетон: температура кипения 56°C; d_{420}^{20} - 0,7908.

В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную водяной рубашкой, механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и проботборником, загружали 192 г (2 моля) фурфурола, 18 г (1 моль) воды и 58 г (1 моль) ацетона. Полученную смесь перемешивали в течение 3÷5 мин и при температуре 23÷25°C в нее вводили 1,5 мл катализатора 20%-ного водного раствора едкого натра, через 5 мин добавляли еще 0,5 мл этого катализатора. Вследствие протекания экзотермической реакции конденсации фурфурола с ацетоном температура смеси начинала возрастать. При достижении определенной для данного опыта температуры ее стабилизировали путем подачи в рубашку из ультратермостата воды, нагрев до нужной температуры, и в этих условиях проводили конденсацию. Температуру реакционной смеси варьировали в интервале 35÷85 °C.

Периодически отбирали пробы реакционной смеси, разбавляли этиловым спиртом, быстро охлаждали и анализировали их на хроматографе «Цвет 500». Анализ проводили по программному режиму: начальная температура 100°C, конечная 350°C, скорость подъема температуры 34°/мин (колонка длиной 2 м и диаметром 4 мм, наполненная хромосорб-В с 10% силикона Е-301).

В процессе реакции наблюдали за образованием ДИФА и МФА. На рис. 1 представлена кинетика этого процесса для ДИФА при разных температурах синтеза. Скорость образования МФА на разных стадиях процесса неодинакова: на начальной стадии (первые 15÷20 минут) образуется основное его количество (рис. 1, кр. 2), в дальнейшем наблюдается его расходование (рис. 1, кр. 3). Постепенное увеличение скорости образования ДИФА в реакционной смеси происходит с относительно малой скоростью при 35°C → 13 ммоль/мин, а при 55°C это значение достигается всего за 16 ммоль/мин, однако с увеличением температуры реакционной массы от 55° до 85°C наблюдается увеличение скорости образования ДИФА до 32 ммоль/мин. Скорость образования ДИФА прямо пропорциональна температуре процесса, на протяжении всего интервала температуры и увеличения температуры реакционной среды на десять градусов вызывает увеличение содержания ДИФА в конечной смеси на 6÷8%.

Рисунок 1. Влияние температуры на начальную (10÷15 мин.) скорость образования ДИФА (1), МФА (2) и скорость расходования МФА (3)

Вода применяется для частичного отвода тепла, выделяющегося в процессе экзотермической реакции конденсации фурфурола с ацетоном, а также для получения продуктов со стабильными свойствами. Известно, что если в процессе конденсации фурфурола с ацетоном не ввести определенное количество воды, то происходит бурное неуправляемое протекание экзотермической реакции, которое приведет к перебросу реакционной массы. Было исследовано также влияние количества вводимой воды на скорость образования ДИФА при конденсации фурфурола с ацетоном в молярном соотношении 2:1 (рис. 2).

Рисунок 2. Влияние количества воды в реакционной смеси на (20 мин.) начальную скорость образования ДИФА

Проведение процесса конденсации фурфурола с ацетоном без добавления воды обогащает реакционную смесь ДИФА до 92÷95%. Это особенно проявляется при высоких температурах (рис. 3).

С целью получения максимального содержания ДИФА в конечном продукте проводили конденсацию двух молей фурфурола с одним молем ацетона при температуре (30±1)°C в присутствии 6,25 моля гидроксида натрия в водно-спиртовом растворе (рис. 4).

В исследуемых системах как МФА с фурфуролом (рис. 4, кр. 1), так и конденсация 2 моля фурфурола с одним молем ацетона (рис. 4, кр. 2) с увеличением количества спирта скорость образования ДИФА увеличивается. Таким образом, было выяснено, что для усовершенствования технологии получения мономера с максимальным содержанием ДИФА необходимо вести процесс при температуре

(75÷85)°С в присутствии водно-спиртового раствора гидроксида натрия при мольном соотношении фурфурола к ацетону 2:1 соответственно. Процесс конденсации фурфурола с ацетоном проводили в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали фурфурол и ацетон в соотношении 2:1, затем добавляли 3 г 20%-ного спиртового раствора NaOH (в три приема).

Рисунок 3. Влияние температуры реакции на содержание ДИФА в реакционной смеси через 30 мин.: 1 кр. – 1 моль воды; 2 кр. – без воды

Рисунок 4. Скорость образования ДИФА в зависимости от соотношения воды к спирту в присутствии 6,25 ммоль гидроксида натрия при 30°С: I – скорость образования ДИФА в реакции МФА с фурфуролом; II – скорость образования ДИФА в реакции фурфурола с ацетоном

Таблица 1.

Сравнительная характеристика ДИФА и ДИФА-М

п/п №	Наименование показателей	По существующему технологическому процессу получения ДИФА	По новому технологическому процессу получения ДИФА-М
1	Содержание фурфурола, %	отсутствует	отсутствует
2	Содержание ДИФА, %	80-90	92-98
3	Содержание золы, %	0.3÷0.6	0.1÷0.2
4	Температура пл., °С	54÷58	57÷61
5	рН водной вытяжки	5.0÷6,5	7,5÷8,0
6	Внешний вид	Порошок желтого или оранжевого цвета	Иглообразные кристаллы оранжевого цвета
7	Срок хранения, месяц	3÷4	12÷18
8	Растворимость в спирте	Полная	Полная
Расход исходных компонентов на тонну мономера			
9.	Фурфурол 100%-й, кг	897,2	897,2
10.	Ацетон 100%-й, кг	271,0	271,0
11.	Едкий натр 100%-й, кг 95÷100	50÷55	4,0÷4,5
12.	Этанол 100%-й, кг	800÷805	12÷11
13.	Кислота серная 100%-ная для нейтрализации, кг	40÷45	Не нейтрализует
14.	Вода для промывки, кг	12.000÷13.000	Не промывается
15.	Образование сточных вод, кг	13.000÷14.000	200÷210
16.	Общая затрата времени, ч	32÷35	3,5÷4,0
17.	Выход мономера от теоретического, %	75÷90	90÷98

Температуру экзотермической реакции поддерживали на уровне 80÷90°С с помощью водяного

охлаждения и проводили конденсацию в течение 60 минут и сушили при температуре $95 \pm 100^\circ\text{C}$ при остаточном давлении $10,7 \div 13,3$ кПа.

В мономере ДИФА-М содержание основного вещества $92 \div 98\%$, а $2 \div 8\%$ осмолённые часть реакционных массы. Эта смесь условно была названа мономером ДИФА-М, которая была разработана и выпущена опытная партия мономера ДИФА-М. Сравнительная характеристика мономера ДИФА и ДИФА-М приведена в таблице 1.

Таким образом, разработанный принципиально новый технологический процесс получения мономера ДИФА-М и полимерные композиции на его основе имеют высокую теплостойкость, улучшенные адгезионные свойства по отношению к таким наполнителям, как графит, стекло, гравий, песок и др. Полимерные композиции на основе мономера ДИФА-М имеют высокие физико-механические свойства и химическую стойкость (табл. 2).

Таблица 2.

Сравнительные свойства полимербетона и графитопласта на основе ДИФА и ДИФА-М

Тип связующего	Содержа- ние ДИФА, %	Уд. уд. вязкость, КДЖ/м ²	Разрушающее напряже- ние МПА при:		Твердость по Бринеллю, МПа	Теплостой кость по Мартенсу,°С
			изгибе	сжатии		
Полимербетоны						
ДИФА	80±5	2-2,5	23-34	92-120	-	150-180
ДИФА-М	85±5	2-3	30-36	120-130	-	175-200
Графитопласты						
ДИФА	80±5	2-3	30-35	100-120	250-300	230-280
ДИФА-М	85±5	2,5-3,8	34-38	110-130	300-350	250-300

При получении полимербетонов предварительно подогревается масса до температуры $55 \pm 2^\circ\text{C}$ с целью расплавления мономеров ДИФА и ДИФА-М.

Проведенные сравнительные исследования свойств отвержденных образцов полимеров на основе ДИФА и ДИФА-М (табл. 3) показывают, что

они находятся примерно на одинаковом уровне, а результаты испытания графитопласта на стойкость в агрессивных средах в течение 500 часов показали высокую стойкость в испытанной среде 10- и 70%-ного раствора серной кислоты, а также 10- и 40%-ного водного раствора гидроксида натрия.

Таблица 3.

Сравнительные свойства отвержденных и ненаполненных полимеров ДИФА и ДИФА-М

Наименование показателей	ДИФА		ДИФА-М	
	3% БСК	3% SnCl ₂	3% БСК	3% SnCl ₂
Разрушающее напряжение, при сжатии, МПа при стат. изгибе, МПа	69,0 26,9	80,0 24,5	69,4 27,0	100,0 32,0
Уд. ударная вязкость, кДж/м	1,5	1,8	1,8	1,9
Теплостойкость по Мартенсу, К	633	663	650	670
Твердость по Бринеллю, МПа	278	266	258	264,3
КТЛР град. ГОСТ 12020	8,9	9,5	9,1	9,7
H ₂ SO ₄ . 10% водный раствор	хор	хор	хор	хор
H ₂ SO ₄ . 70% водный раствор	хор	удов	хор	хор
NaOH, 10% водный раствор	удов	хор	хор	хор
NaOH, 40% водный раствор	удов	удов	хор	хор

На основании проведенных экспериментальных исследований дало возможности получения моно-

мера ДИФА с заданными составом и получения полимерных композиции на его основе заданными физико-механическими свойствами.

Список литературы:

1. Ахмадалиев М.А., Маматов Ю.М., Кожевников В.С. Способ получения фурфурольно-ацетоновых мономеров: Авт. свид. СССР № 849735, 23.03.1981.
2. Ахмадалиев М.А., Маматов Ю.М. Способ получения Дифурфурилиденацетона: Авт. свид. СССР № 851932, 27.03.1981.
3. Маматов Ю.М. Фурановые смолы, Производство и применение. М.: ОНТИТЭИ микробиопрома, 1974.-с.27.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ХЛОПКОВОГО ЛИНТА**Мамажонов Гулям Одилжонович***преподаватель Наманганского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Наманган***Сафаров Тойир Турсунович***проректор Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Мирзакулов Холтура Чориевич***проф. Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Бекназаров Хасан Сойибназарович***д-р техн. наук, вед. науч. сотр. Ташкентского научно-исследовательского института
химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская область,
Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар***PRODUCTION AND STUDY OF A CELLULOSE ACETATE FROM A COTTON LINT****Gulyam Mamajonov***Lecturer at Namangan State University
Republic of Uzbekistan, Namangan***Toyir Safarov***Vice-rector of the Tashkent Institute of Chemical Technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Kholtura Mirzakulov***Professor of Tashkent Institute of Chemical Technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Hasan Beknazarov***Dr. Tech. Sciences, Leading Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, Shuro-bazar post office***АННОТАЦИЯ**

В статье описывается производство ацетата целлюлозы из химически переработанного лinta. Ацетилирование проводили с использованием непереработанного лinta, время реакции составляло 48 ч, и полученный материал представлял собой диацетат целлюлозы, а для химически переработанного лinta время реакции составляло 24 часа, что приводило к триацетату целлюлозы.

ABSTRACT

The article shows the production of cellulose acetate from chemically processed lint. Acetylation was carried out using an unprocessed lint, the reaction time was 48 hours, and the resulting material was cellulose diacetate, and for a chemically processed lint, the reaction time was 24 hours, which led to cellulose triacetate.

Ключевые слова: ацетаты целлюлозы, серная кислота, диацетат целлюлозы, триацетат целлюлозы.

Keywords: cellulose acetates, sulfuric acid, cellulose diacetate, cellulose triacetate.

Введение. В настоящее время поиск альтернатив для сохранения окружающей среды и агрегирования

стоимости промышленных отходов значительно расширяется. Среди альтернатив можно выделить пере-

работку полимеров. В связи с возможностью энергетического кризиса в ближайшем будущем появились новые предложения по использованию биомассы, такой как хлопковая целлюлоза. Таким образом, необходимо исследовать новые источники для переработки целлюлозы, что увеличивает важность переработки отходов хлопкового линта. Поэтому нами начаты исследовательские работы, направленные на химическую переработку хлопкового линта, для получения ацетата целлюлозы.

Ацетат целлюлозы является одним из наиболее важных производных целлюлозы, которые могут быть получены гомогенными или гетерогенными способами. Разница между ними заключается в том, что в гетерогенном способе используется не набухающий агент, такой как толуол, с получением более кристаллического и менее биоразлагаемого материала, а тот, который получается гомогенным путем. Ацетаты целлюлозы применяются в нескольких областях, например в текстильной и сигаретной промышленности. Они также могут использоваться в форме мембран в нескольких процессах разделения, таких как диализ, гемодиализ и обратный осмос. Настоящая статья посвящена химической переработке хлопкового линта для производства лаков из диацетата целлюлозы.

Экспериментальная часть. Синтез ацетата целлюлозы. Хлопковый линт ацетилюровали в течение 48 часов 40,00 мл ледяной уксусной кислоты, добавляли к 2 г линта, и эту смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем в систему добавляли раствор, содержащий 0,3 мл H_2SO_4

и 17,5 мл ледяной уксусной кислоты, и перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре. Эту смесь фильтровали, и линт возвращали в колбу. 40 мл ангидрида уксусной кислоты смешивали с фильтратом и затем возвращали в исходную колбу с линтом. Раствор перемешивали в течение 30 мин и оставляли стоять. Через 48 часов в реакционную среду добавляли дистиллированную воду до образования осадка. Смесь фильтровали в вакууме и промывали дистиллированной водой до нейтрального состояния материала. Полученный ацетат целлюлозы сушили в сушильном шкафу в течение 90 мин при 105 °C.

Определение степени замещения. Степень замещения (DS) материала определяли по методике [3], чтобы охарактеризовать его как ацетат целлюлозы. DS – это среднее значение ацетильных групп, которые замещают гидроксильные группы в глюкозидных единицах. DS определяли по реакции омыления следующим образом: 5,00 мл NaOH (0,25 моль/л) и 5,00 мл этанола добавляли к примерно 0,1 г ацетата целлюлозы, затем эту смесь оставляли стоять в течение 24 часов. После этого в систему добавляли 10,00 мл HCl (0,25 моль/л) и оставляли стоять в течение 30 минут. Затем смесь титровали с использованием стандартного 0,25 моль раствора NaOH, беря фенолфталеин в качестве индикатора. Этот опыт был повторен в трех экземплярах.

Для определения процентного содержания ацетильных групп использовали уравнение (1) [4]:

$$\%AG = \frac{[(V_{bi} + V_{bt})\mu_b - V_a \cdot \mu_a]43 \cdot 100}{m_{ca}} \quad (1)$$

где % AG – процентное содержание ацетильных групп; V_{bi} – объем NaOH, добавленный в систему; V_{bt} – объем NaOH, затраченный на титрование; μ_b – концентрация NaOH; V_a – объем HCl, добавленный в систему; μ_a – концентрация HCl; 43 – молярная масса ацетильной группы; m_{ca} – масса образца ацетата целлюлозы.

Эксперименты проводились на FTIR Perkin Elmer Spectrum 1000. Сканирования были собраны для каждого спектра с размером шага 4 cm^{-1} . Для анализа порошкообразные материалы были приготовлены в виде таблеток, их смешивали с KBr в пропорции 1/100 (вес/вес).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Эксперименты по дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились с использованием оборудования Rheometric Scientific DSC-SP. Испытания проводят при скорости нагревания 20 °C/мин в потоке азота (20 cm^3 /мин), от 25 до 400 °C.

Полученные результаты и их обсуждение. Состав и структуру синтезированных ацетилюрованных продуктов изучали ИК-спектроскопическим методом. На рис. 1 показано сравнение ИК-спектров полученного линта и ацетата целлюлозы, полученного из этого материала. На рис. 1 представлена основная

особенность: наличие сильной полосы интенсивности при 1746 cm^{-1} , которая связана с растяжением карбонильной группы ацетата целлюлозы, и последующее снижение интенсивности полосы на 3460 cm^{-1} (ОН-растяжение). Эти изменения доказывают ацетилюрованную материал и полученное производное целлюлозы.

Во время гомогенного ацетилювания из линта было отмечено, что 24 ч реакции было недостаточно для полного растворения этого материала в системе растворителей, таким образом, материал ацетилювали в течение 48 ч. Степень замещения (DS) ацетата целлюлозы составляла $1,98 \pm 0,02$ (31,9% AG), характеризуя его как диацетат целлюлозы. Следовательно, содержание примесей непосредственно влияет на продукт реакции ацетилювания. Когда полученный линт ацетилюют, для получения диацетата целлюлозы необходимо 48 часов. Для получения целлюлозы полученный линт погружают в раствор NaOH, который способствует набуханию волокон в результате реакции мерсеризации, которая также частично удаляет примеси. Впоследствии с помощью раствора этанол/азотная кислота, функция которого заключается в удалении примесей из линта, можно предполо-

жить, что эта процедура приводит к лучшей активированной целлюлозной массе для реакции ацетилирования, поскольку набухание волокон и удаление примесей способствуют лучшему ацетилированию (уксусного ангидрида) для ОН-групп целлюлозы. По этой причине после удаления примесей можно полу-

чить триацетат целлюлозы из линта, используя половину времени, затраченного на реакцию ацетилирования из линта. Подтверждением этих фактов является соотношение между ацетатом целлюлозы неочищенным и очищенным из примесей, которое составляет 1,4.

Рисунок 1. ИК-спектры полученного линта и ацетата целлюлозы

На рис. 2 показаны результаты сканирования DSC диацетата целлюлозы, полученные с помощью линта.

Рисунок 2. Графики DSC целлюлозы и ацетатов целлюлозы очищенного линта АЦ24 и неочищенного линта АЦ48

Графики DSC этих трех образцов представляют эндотермы около 125 °С, что может быть связано с деструкцией этих материалов. АЦ48 был изготовлен из неочищенного материала, который состоял из целлюлозы и примеси. Этот образец представляет собой экзотерму около 210 °С, что может быть связано с явлением кристаллизации; эндотерма – около 265 °С, вероятно, из-за плавления материала, а экзотерма с максимумом около 355 °С в основном должна быть

связана с деструкцией производных ацетилированной целлюлозы. Графики DSC целлюлозы и АЦ48 в основном имеют одинаковые характеристики. Основные различия связаны с расположением эндотермы и экзотермы. В данном случае следующие характеристики наблюдаются для положений максимумов: (I) экзотерма, вероятно, связанная с кристаллизацией, расположенная около 190 °С. Эта эндотерма, которая на 20 °С ниже, чем у АЦ48, означает, что присутствие небольшого количества примесей в

АЦ48 затрудняет процесс кристаллизации; и (II) эндотерма, расположенная около 280 °С, вероятно, связана с плавлением, которое смещено к более высоким температурам по сравнению с соответствующей энтальпией в АЦ48. В этом случае эффект противоположен эффекту, связанному с явлением кристаллизации, то есть примеси являются в основном аморфными материалами, и, следовательно, количество кристаллизующегося материала ниже для образца АЦ48. Таким образом, с процессом плавления также происходит явление деструкции, которое обнаруживается в экспериментах TGA. Кроме того, следует подчеркнуть, что температура плавления диацетата целлюлозы обычно составляет около 230 °С. Ацетат целлюлозы АЦ24 из очищенного линта имеет в качестве основных характеристик экзотерму, расположенную около 190 °С, и эндотерму, которая может быть отнесена к плавлению материала, около 225 °С. Сдвиги эндотерм к более высоким значениям по отношению к ацетату целлюлозы могут быть объяснены остаточным содержанием примесей в АЦ24 и

АЦ48, что приведет к жестким цепям. Более высокое увеличение для АЦ24, который имеет более низкое содержание примесей, чем АЦ48, может быть объяснено лучшей упаковкой цепи из-за более высокой степени замещения (DS), достигнутого во время ацетилирования, что делает возможным образование более совершенных кристаллов. Учитывая отсутствие экзотермы при 355 °С в целлюлозе, экзотерму в этой области фактически следует отнести к присутствию примесей в целлюлозных образцах.

На рис. 3 показаны графики TGA и DTG для ацетатов целлюлозы, полученных из очищенных и неочищенных образцов линта в атмосфере азота.

Можно заметить, что для обоих материалов наблюдается только одна значительная потеря веса, которая происходит между 360 и 330 °С для полученного и очищенного линта соответственно. Разница может быть связана с содержанием примесей, которое ниже для очищенного материала.

Рисунок 3. Графики TGA (a) и DTG (b) ацетата целлюлозы из очищенного АЦ24 и неочищенного АЦ48 линта в атмосфере азота

На рис. 3а можно заметить, что АЦ48 термически менее стабилен, чем ацетат целлюлозы АЦ48. Сначала происходит разложение, около 13%, около 260 °С, а затем основное разложение, около 50%,

происходящее при 345 °С. На рис. 3б можно заметить, что первая деградация материала СА48 фактически представляет собой плечо, что демонстрирует сложность этого материала с точки зрения присутствия примесей.

Рисунок 4. Графики TGA (a) и DTG (b) для триацетата целлюлозы, АЦ24 и АЦ48 в атмосфере кислорода

На рис. 4 представлены графики TGA и DTG для ацетатов целлюлозы АЦ48, АЦ24 и триацетата целлюлозы в атмосфере кислорода. Из рис. 4 можно видеть, что ацетат целлюлозы АЦ48 вновь демонстрирует самую низкую термостабильность со значительной потерей массы, составляющей примерно 65% при температуре около 325 °С. Эта температура на 25 °С ниже, чем температура, наблюдаемая в испытании в атмосфере азота, показанном на рис. 3. Кроме того, около 450 °С наблюдается вторая деструкция, не наблюдаемая в атмосфере азота. Это может быть связано с фрагментацией примесей межъединичных связей с выделением низкомолекулярных соединений в паровую фазу. На рис. 4 также показано, что триацетат целлюлозы обладает более высокой термостабильностью, что может быть связано с промышленным производством этого материала, не подразумевающим процессов разложения, как те, которые используются в настоящей статье, такие как повышенное время реакции целлюлозных образцов. Для ацетата целлюлозы АЦ24, который имеет термическую стабильность, аналогичную термостабильности

триацетата целлюлозы, присутствие этого более совершенного кристалла, о чем свидетельствует более высокая температура плавления (280 °С, рис. 2), среди всех исследованных образцов с помощью ДСК будет обусловлено этим явлением.

Триацетат целлюлозы и АЦ24 также представляют второй процесс окислительной деструкции около 500 °С. В обоих случаях это разложение может быть связано с термическим крекингом карбонильных и карбоксильных групп. Для образца АЦ24 также возможна атрибуция из-за растрескивания и деформации примесей из-за присутствия ароматических колец и метоксильных групп в этой макромолекуле.

Заключение. Было показано производство ацетата целлюлозы из химически переработанного линта. Когда производили ацетилование с использованием непереработанного линта, время реакции составляло 48 ч и полученный материал представлял собой диацетат целлюлозы. Для химически переработанного линта время реакции составляло 24 часа, что приводило к триацетату целлюлозы.

Список литературы:

1. Adsul M.G., Ghule J.E., Shaikh H., Singh R., Bastawde K.B., Gokhale D.V. et al. Enzymatic hydrolysis of delignified bagasse polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*. 2005. Vol. 62. P. 6-10.
2. Castaldi A.P., Rodrigues F.G. & Assunc,ãõ R.M.N. Produç,ãõ e caracterizac,ãõ do acetato de celulose a partir do jornal reciclado. In Livro de Resumos do XVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Brazil: Vic,osa-MG. Cerqueira, D. A., Rodrigues Filho, G., & Meireles, C. S. (2007). Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers*. 2002. Vol. 69. P. 579-582.
3. Kelley S.S., Puleo A.C. & Paul D.R. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *Journal of Membrane Science*. 1989. Vol. 47. P. 301-332.
4. Monteiro D.S., Rodrigues F.G., Assunc,ãõ R.M.N. & Meireles C.S. Production of cellulose diacetate films obtained from recycled newspaper's homogeneous acetylation. In Book of Abstracts, 15th World Forum on Advanced Materials/POLYCHAR 15. Brazil: Bu'zios-RJ. Moraes, R. (2007). Perspectivas 2007 – Celulose e Papel: Setor antecipa metas e sobe no ranking mundial dos produtores de celulose. Available from http://www.quimica.com.br/re-vista/qd457/celulos_papel1.html (accessed 06 Apr 2007).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ХЛОПКОВОГО ЛИНТА**Мамажанов Гуломжон Одилжонович***преподаватель Наманганского государственного университета,
Узбекистан, г. Наманган***Сафаров Тойир Турсунович***проректор Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент***Мирзакулов Холтура Чориевич***профессор Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: khchmirzakulov@mail.ru***Бекназаров Хасан Сойибназарович***д-р техн. наук Ташкентского научно-исследовательского института,
Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский район, п/о Ибрат***RESEARCH ON THE SYNTHESIS OF NITROCELLULOSE FROM THE COTTON LINT****Gulomzhon Mamazhanov***Lecturer at Namangan State University,
Uzbekistan, Namangan***Toir Safarov***Vice-Rector of Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Kholtura Mirzakulov***Professor of Tashkent Chemical Technology Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Hasan Beknazarov***Leading Researcher of Tashkent Research Institute of Chemical Technology Uzbekistan,
Tashkent region, Tashkent district, post office Ibrat***АННОТАЦИЯ**

Изучен процесс нитрирования хлопковой целлюлозы на основе низко концентрированной азотной кислоты и подобран растворитель на основе имеющих сырьевых ресурсов АО «Фаргоназот». Установлены оптимальные технологические и кинетические параметры процесса получения нитроцеллюлозы.

ABSTRACT

The process of nitrating cotton cellulose on the basis of low concentrated nitric acid was studied and a solvent was selected based on the raw materials of JSC Fargonaazot. The optimal technological and kinetic parameters of the process of obtaining nitrocellulose are established.

Ключевые слова: целлюлоза, хлопковый лент, нитроцеллюлоза, коллоксилин, азотная кислота.

Keywords: cellulose, cotton lint, nitrocellulose, colloxylin, nitric acid.

Введение. Повышенный интерес к производным целлюлозы в последнее время, обусловлен не только наличием доступных возобновляемых источников сырья, но и несомненным прогрессом в химии и технологии искусственных полимеров. Наряду с

традиционными направлениями применения нитроцеллюлозы в качестве компонента, например, лакокрасочных материалов, клеев, этролов, порохов, в последние годы значительные успехи наблюдаются в области использования нитроцеллюлозы в

производстве нанотекстурованных материалов, оптически прозрачных пленок, в качестве биологических мембран, детекторов ионизирующих излучений, тест-диагностикомов различных заболеваний, компонентов композиционных составов, работающих в условиях таких неблагоприятных факторов, как повышенная температура, УФ- и γ -излучения. Нитроцеллюлоза с лимитированным содержанием примесей используется в составах для склейки изделий и элементов электронной техники, нитролаков специального назначения [1-4].

Организация производства лаков и красок позволит обеспечить промышленные предприятия необходимой продукцией, вовлечь в промышленное производство диацетилцеллюлозу и нитроцеллюлозу, использовать местное сырье, обеспечить создание новых рабочих мест.

Данный проект направлен на освоение технологии лаков и красок на АО «Farg'onaazot».

Таким образом, освоение производства нитро- и ацетатных лаков и красок на основе диацетилцеллюлозы и нитроцеллюлозы является весьма актуальным и перспективным. Проблем со сбытом продукции на внутреннем и внешнем рынках не возникнет, наоборот увеличится экспортный потенциал химической промышленности Республики.

Экспериментальная часть. Подготовка целлюлозы к нитрованию заключается в сушке целлюлозы до влажности не более 5 % и её механическом разрыхлении для придания целлюлозе однородности по величине частиц с целью обеспечения лучшей смачиваемости кислотной смесью и для равномерности нитрования. Разрыхление целлюлозы в лабораторных условиях проводили в размельчителе тканей РТ-1.

Кислотная смесь, используемая для получения НЦ должна иметь следующий состав:

- азотная кислота от 20,0 до 22,5 %,
- серная кислота от 58,5 до 60,3 %,
- вода от 18,0 до 20,0 %,
- окислы азота от 0,43 до 1,1 %,
- плотность РКС от 1,67 до 1,683 г/см³.

Результаты и их обсуждение. Целью работы является на основе проведенных ранее теоретических и прикладных исследований отработка в опытно-промышленных условиях оптимальных технологических параметров производства лаков и красок нитро-, ацетатных и смол полученных хлорированием кубовых отходов производства ацетилена, проведение

опытно-промышленных испытаний и освоения технологии нитро- и ацетатных лаков и красочных материалов на основе диацетатцеллюлозы и нитроцеллюлозы на АО «Farg'onaazot».

Освоение данной технологии позволит получить лаки и лакокрасочные материалы с заданными механическими свойствами. Это в свою очередь даст возможность обеспечить промышленные предприятия быстро сохнущими лакокрасочными материалами, увеличить экспортный потенциал Республики и выпускать продукцию с высокой добавленной стоимостью из местного сырья.

При выполнении работы предусматривается разработка исходных данных для проектирования промышленной установки по получению нитро- и ацетатных лаков из коллоксилина, диацетатацеллюлозы и нитроцеллюлозы, которые производятся на АО «Farg'onaazot», постоянного технологического регламента производства лаков и красок, отработка оптимальных технологических параметров процесса, проведение технико-экономических расчётов.

Суть работы явилось исследование синтеза нитроцеллюлозы из хлопкового линта по следующей схеме.

Линия производства нитроцеллюлозы предлагается при использовании хлопкового линта, целлюлоза содержащего материала или неочищенной целлюлозы (рис. 1.).

Процесс изготовления нитроцеллюлозы из целлюлозосодержащего материала, в том числе из хлопкового линта, посредством предлагаемой технологической линии осуществляется следующим образом. Хлопковый линт из бункера-дозатора (1) поочередно через заданные промежутки времени выгружается в один из нитраторов (2), предварительно заполненный нитросмесью. По истечении заданного промежутка времени содержимое нитратора самотеком выгружается в промежуточный реактор (3). Из реактора (3) нитромасса непрерывно поступает в центроосевой патрубок роторно-пульсационного аппарата (4) и под действием центробежной силы, развиваемой лопастями диска РПА, последовательно проходит через прорези ротора и статора. Вращение ротора РПА приводит к быстрому чередованию совмещений и несовмещений прорезей ротора и статора. При этом частицы нецеллюлозных примесей линта испытывают воздействие высокочастотных пульсаций и гидравлические удары, а также сдвиговые усилия в зазоре между ротором и статором, что приводит к их диспергированию с образованием более мелких частиц с развитой удельной поверхностью.

Рисунок 1. Технологическая линия производства нитроцеллюлозы из неочищенной целлюлозы, хлопкового линта или целлюлоза содержащего материала. 1 – бункер-дозатор целлюлозосодержащего материала.

2 – нитратор. 3 – промежуточный реактор. 4 – роторно-пульсационный аппарат. 5 – непрерывно-действующая кислотоотжимочная фильтрующая центрифуга и смывной аппарат. К – регулирующий кран массопровод

Дисперсные частицы примесей благодаря развитой удельной поверхности быстрее подвергаются полной химической деструкции с образованием низкомолекулярных водорастворимых продуктов, воды и углекислоты на стадии стабилизации НЦ, что в конечном итоге позволяет получить высококачественную нитроцеллюлозу промышленных марок из дешевых целлюлозосодержащих материалов (хлопкового линта, льняного волокна). Подтверждением этого являются, например, показатели качества лакового коллоксилина, получаемого переработкой хлопкового линта 2 сорта I типа (зрелость 84,2%, длина волокна 13-16 мм, засоренность 5,6%, содержание целых семян 0,18%, влажность 3,2%) с использованием линии-прототипа и предлагаемой линии (таблица 1) по следующим технологическим режимам:

- нитрация: состав нитросмеси, %: HNO_3 22,8, вода 16,1; H_2SO_4 - остальное; температура нитросмеси перед загрузкой линта 32°C, модуль нитрации 1:38, продолжительность нитрации 40 мин;

- стабилизация: варка при 98°C и начальной концентрации перекиси водорода 0,4% в течение 6 час; автоклавирование при 139°C и концентрации азотной кислоты 0,2% в течение 1,5 ч; холодные промывки.

Воздействие пульсаций, гидравлические удары и сдвиговые усилия, возникающие между ротором и статором, ускоряют химическое взаимодействие нитросмеси с веществом частиц примесей, что также

благоприятно сказывается на последующих процессах химической деструкции и растворения нецеллюлозных примесей на стадии стабилизации НЦ. Далее нитромасса выводится из РПА через радиальный патрубок и с помощью регулирующего крана К, установленного на нагнетательном трубопроводе РПА, разделяется на два потока. Первый поток нитромассы подается в непрерывнодействующую фильтрующую кислотоотжимочную центрифугу (5), а второй поток возвращается в промежуточный реактор (3). Нитромасса циркулирует по контуру реактор (3) - РПА (4) - реактор (3), и частицы нецеллюлозных примесей подвергаются неоднократному воздействию поля РПА. Вместо одной непрерывнодействующей центрифуги (5) могут быть использованы параллельно установленные центрифуги периодического действия, причем количество таких центрифуг должно быть достаточным для обеспечения непрерывной работы роторно-пульсационного аппарата (4).

Для обеспечения непрерывности работы РПА и кислотоотжимочной центрифуги и неоднократной обработки нитромассы в РПА число нитраторов (2), содержимое которых поочередно выгружается в реактор (3), должно быть четыре-шесть (в зависимости от марки НЦ). При пуске в работу предлагаемой линии реактор (3) должен быть предварительно заполнен нитросмесью в количестве, равном объему двух-трех нитраторов. На фильтрующем сите вращающе-

гося ротора центрифуги (5) НЦ отделяется от большей части ОНС, и полученный на сите слой НЦ выводится в смывной аппарат, размещенный в камере центрифуги. Потоком транспортной кислоты нитроцеллюлоза переносится из смывного аппарата центрифуги (5) в вытеснитель.

Заключение. Реализация данного технологического решения, которое разработано в составе Инновационного проекта, позволит создать производство лакового коллоксилина на основе хлопковой целлюлозы путем нитрирования. Разработанная технология защищена патентом Республики Узбекистан.

Результаты проведенных исследований явились научной основой для создания технологии получения

коллоксилина низко концентрированной азотной кислоты.

Изучен процесс нитрирования хлопковой целлюлозы на основе низко концентрированной азотной кислоты и подобран растворитель на основе имеющих сырьевых ресурсов АО «Фаргоназот». Установлены оптимальные технологические и кинетические параметры процесса получения нитроцеллюлозы. Показано, что основываясь на 58% концентрированной азотной кислоте, приготавливая реакционно-кислотную смесь (РКС), увеличивая время нитрирования до 45 – 50 минут, температуру нитрирования до 42°C можно получить лаковый коллоксилин.

Список литературы:

1. Завадский, А. Е. Рентгенографический метод определения степени кристалличности целлюлозных материалов различной анизотропии /А. Е. Завадский // Хим. волокна. – 2004. – № 6. – С. 28 – 31.
2. Завадский, А. Е. Анализ гетерогенности сухих целлюлозных волокон методом малоугловой рентгеновской дифракции /А. Е. Завадский // Хим. волокна. – 2012. – № 6. – С. 62 – 65.
3. Ugo, B. Preliminary Characterization of Propellants Based on p(GA/BAMO) and pAMMO Binders /Barbieri Ugo, Polacco Giovanni, Paesano Emanuelle and Massimi Roberto // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2009. – Vol. 34, Issue 5. – P. 427 – 435.
4. Михайлов, Ю. М. Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства /Ю. М. Михайлов, Э. Р. Бадамшина. – М. : ГосНИП «Расчет», 2008. – 66 с.

ТЕХНОЛОГИИ СУШКИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Жумаев Ботир Мелибаевич

*соискатель, Ташкентский государственный технический университет,
Узбекистан, г. Ташкент*

Сафаров Жасур Эсирганович

*д-р техн. наук, Ташкентский государственный технический университет,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: jasursafarov@yahoo.com*

Султанова Шахноза Абдувахитовна

*доц., PhD, Ташкентский государственный технический университет,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sh.sultanova@yahoo.com*

DRYING TECHNOLOGIES BY RESULTS OF QUALITATIVE INDICATORS OF FINISHED PRODUCTS

Botir Jumayev

*researcher, Tashkent state technical university,
Uzbekistan, Tashkent*

Jasur Safarov

*Doct. tech. science, Tashkent state technical university
Uzbekistan, Tashkent*

Sultanova Shaxnoza Abduvaxitovna

*dosent, Tashkent state technical university,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены технологии сушки по результатам качественных показателей готовой продукции. Проведен выбор сортов инжира и яблок для осуществления промышленной сушки. Получены зависимости массовой доли влаги от времени сушки в образцах высушиваемых инжира и яблок. При работе ИК конвейерной сушилки в процессе прохождения поддона через восходящий и нисходящий участки камеры, где установлены токопроводящие шины, электроконтакты замыкают электрическую цепь, вследствие чего подается напряжение на инфракрасные излучатели. ИК-лучи высокой интенсивности ($q_{изл} = 1,05 - 2,5 \text{ кВт} / \text{м}^2$), отражаясь от поверхности рефлектора, направлены на слой высушиваемого продукта, который подвергается (до глубины 5-15 мм) кратковременной высокотемпературной обработке в сочетании с наложением конвективного теплообмена. Постоянно находясь в режиме движения, продукт на всех поддонах усушивается равномерно.

ABSTRACT

The article discusses drying technologies based on the results of quality indicators of the finished product. Varieties of figs and apples for industrial drying were selected. The dependences of the mass fraction of moisture on the drying time in the samples of dried figs and apples are obtained. During the operation of the IR conveyor dryer, during the passage of the pallet through the ascending and descending sections of the chamber where the conductive buses are installed, the electric contactors close the electric circuit, as a result of which voltage is applied to the infrared emitters. High Intensity IR ($q_{изл} = 1,05 - 2,5 \text{ kW} / \text{m}^2$), being reflected from the reflector surface, they are directed to a layer of the dried product, which is subjected (to a depth of 5-15 mm) to short-term high-temperature processing in combination with the application of convective heat transfer. Constantly in the driving mode, the product is dried evenly on all pallets.

Ключевые слова: качество, сушка, тепло, инфракрасное излучение.

Keywords: quality, drying, heat, infrared radiation.

В связи с ростом спроса на сушеные натуральные овощи и фрукты в настоящее время общее представление о процессе их сушки получило заметное развитие. Сушка как процесс тепломассообмена рассматривается в широком плане закономерностей физико-химического, химического, биохимического превращений [1; 2].

Предполагается, что потери сахаров при сушке возникают благодаря ферментативным превращениям, частично неферментативным процессам. К неферментативным относятся реакции меланоидинообразования и карамелизации сахаров, уменьшающих их массовую долю в конечном продукте. Исследова-

ния количественных изменений исходных компонентов в сушеных овощах проведены в лаборатории Института химии растительных веществ АН РУз.

Конвективная сушка инжира с ИК предварительной обработкой способствует получению готового продукта с максимальным содержанием моно- и дисахаридов по истечении 5-часового процесса сушки, которая составляет 72,3%. Массовая доля сахаров в образцах сушеного инжира, полученного сушкой с применением СВЧ и ИК-СВЧ предварительных обработок, соответственно составляет 61,6 и 61,2%, а также без предварительной обработки – 49,6%, кривые которых представлены на рисунке 1.

Рисунок 1. Графики зависимости содержания массовой доли сахаров от времени сушки в образцах сушеного инжира (форма нарезки – стружка)

Результаты анализа изменений показателей массовой доли сахаров в образцах сушеного инжира также подтверждают преимущества конвективной сушки с предварительной обработкой в электромагнитном поле ИК-диапазона.

Необходимо выбрать оптимальную технологию из рассмотренных четырех вариантов. Рассматриваемая технология сушки включает два этапа: А, В. Полученный результат обозначим F. Математически это можно выразить в виде следующего уравнения:

$$A+B=F_1 \quad (1)$$

где А – процесс подготовки материала к сушке; В – процесс сушки (в нашем случае ИК-вакуумная сушка).

Включаем в эту схему предварительную обработку С. С представляет собой кратковременную обработку материала с импульсным энергоподводом ИК-диапазона (соответственно Е – предварительная обработка в электромагнитном поле СВЧ-диапазона, СЕ – предварительная обработка в электромагнитном поле ИК-СВЧ-диапазона). Тогда для процесса сушки получим еще 3 разных технологических процесса:

$$A+C+B=F_2 \quad (2)$$

$$A+E+B=F_3 \quad (3)$$

$$A+CE+B=F_4 \quad (4)$$

Если процессы $A=\text{const}$ и $B=\text{const}$, т. е. неизменяемые для всех случаев, то придется выбрать оптимальную технологию, исходя из результата и подставляя только один критерий – качество продукта.

Используя самый простой метод – сравнение в оптимизации процесса сушки для всех выбранных овощей, получили оптимальную вторую технологию, результат которой обозначен как F_2 . Это сушка с предварительной обработкой в электромагнитном поле ИК-диапазона.

Для сравнительного анализа были выбраны образцы сушеных овощей с оптимальными показателями массовой доли влаги и сахаров и содержанием витаминов, высушенные в течение 5 часов с предварительной обработкой в электромагнитном поле ИК-, СВЧ- и ИК-СВЧ-диапазонов, и образцы, высушенные в ИК-вакуумной установке в течение 6 часов без предварительной обработки.

Таблица 1.

Экспериментально полученные результаты при сушке инжира

Полученные результаты	Конечная влажность	Сахара
F ₁	21,1	49,6
F ₂	13,8	72,3
F ₃	20,9	61,6
F ₄	18,9	61,2

В таблице 1 представлены результаты исследования органолептических показателей – внешнего вида, цвета и консистенции образцов инжира. Данные таблицы подтверждают преимущества совмещенного с ИК-предварительной обработкой способа сушки инжира.

На основе результатов исследований разработаны принципиальные технологические схемы сушильных установок для реализации режима регулирования мощности теплоисточника, основной задачей которого является обеспечение подачи тепла в сушильную камеру в том количестве, сколько требуется последнего для процесса сушки и компенсации тепловых потерь сушильной камеры (через ограждающие элементы), а также уносимых отработанным сушильным агентом (т. е. сбросового тепла).

При работе ИК-конвейерной сушилки в процессе прохождения поддона через восходящий и нисходящий участки камеры, где установлены токопроводящие шины, электроконтакты замыкают электрическую цепь, вследствие чего подается напряжение на инфракрасные излучатели. ИК-лучи высокой интенсивности ($q_{\text{изл}} = 1,05 - 2,5 \text{ кВт/м}^2$), отражаясь от поверхности рефлектора, направлены на слой высушиваемого продукта, который подвергается (до глубины 5-15 мм) кратковременной высокотемпературной обработке в сочетании с наложением конвективного теплообмена. Постоянно находясь в режиме движения, продукт на всех поддонах усушивается равномерно.

Для правильного подбора расстояния между поверхностью рефлектора и слоя высушиваемого продукта при проведении лабораторных исследований в 2017 году разработчиками составлено техническое задание лабораторного макета сушильной установки, произведен расчет материала и комплектующих изделий, а также изготовлен лабораторный макет сушильной установки (рис. 2-3).

При разработке технологических схем ИК-конвейерных сушильных установок учтена возможность комбинированного использования энергии Солнца и традиционных источников тепла, а также применения осциллирующего режима сушки.

Рисунок 2. Лабораторная сушильная установка

Рисунок 3. Общий вид лабораторной сушильной установки

Для ИК-конвейерной сушильной установки процесс сушки предусматривается вести дополнительным генерированием энергии солнечного излучения

путем регенерации сушильного агента между стенкой сушильной камеры и светопрозрачной оболочкой, а также с использованием регенеративных теплообменных устройств.

Так как задачей исследований является обеспечение равномерности сушки продукта в устойчивом конвективном режиме с использованием солнечной

энергии и частичной регенерацией отходящего сбросового тепла, поставленная задача исследования решается следующим образом.

Из приведенных выше анализов можно сделать вывод, что конвективная сушка с ИК-предварительной обработкой позволяет сократить время сушки примерно на 60 мин и снизить температуру процесса с 100 до 80°C, тем самым экономить затраты энергии.

Список литературы:

1. Пути разработки инновационных технологий объемной переработки сельхозпродуктов / К.Т. Норкулова, З.С. Искандаров, Ж.Э. Сафаров, Б.М. Жумаев // Междунар. симпозиум «Микроорганизмы и биосфера» Microbios- (25-27 ноября 2015 г. Ташкент). – Ташкент, 2015. – С. 267-268.
2. Сафаров Ж.Э., Жумаев Б.М. Мева-сабзавотларни куришиш технологияси // «Машинасозлик техникаси ва технологияси холати ва келгуси тараққиёти» мавзусидаги Республика миқдосидаги анжуман. – Тошкент, 2016. 87-89 б.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СИЛЬВИНИТОВ ТЮБЕГАТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Адилова Мохира Шавкатовна

доцент, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент

Байраева Дилдора Ашурбаевна

соискатель, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент

Эркаев Ақтам Улашевич

профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент

Бухоров Шухрат Буриевич

доцент, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент

Мавлянов Мухиддин Бахриддин ўғли

ассистент, Янгийерский филиал Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент

INTENSIFICATION OF TECHNOLOGIES OF FLOTATION ENRICHMENT OF SILVINITES OF TUBEGATAN DEPOSIT

Mohira Adilova

assistant professor of Tashkent Chemical Technology Institute
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st.,32

Dildora Bayraeva

assistant professor of Tashkent Chemical Technology Institute
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st.,32

Aktam Erkayev

professor of Tashkent Chemical Technology Institute
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st.,32

Bukhorov Shukhrat

assistant professor of Tashkent Chemical Technology Institute
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st.,32

Mavlyanov Muhiddin

assistant, Yangier Branch Tashkent Chemical Technology Institute
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st.,32

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются вопросы использования новых флотореагентов из местного сырья в процессе извлечения хлорида калия из низкосортного сильвинита при флотационном способе обогащения. На основе проведенных исследований показано, что импортные флотореагенты - жидкий парафин и терпеновое масло минимум на 50% можно заменить флотореагентами из местных материалов.

ABSTRACT

The article discusses the use of new flotation reagents from local raw materials in the process of extracting potassium chloride from low-grade sylvinite during flotation enrichment. Based on the studies, it was shown that imported flotation reagents - liquid paraffin and terpene oil can be replaced by at least 50% flotation reagents from local materials.

Ключевые слова: сильвинит, хлорид калия, флотация, флотореагент.

Keywords: sylvinite, potassium chloride, flotation, flotation reagent.

Большое значение в жизнедеятельности растений принадлежит калию. Калий — макроэлемент, без которого невозможно нормальное развитие растений. В присутствии калия усиливается образование сахаров в растениях. Кроме того, он способствует синтезу белковых веществ.

Калийные соли — основное минеральное богатство Узбекистана, важнейший экспортный товар. Дехканабадский завод является единственным производителем KCl в Республике Узбекистан. Сырьем для получения хлорида калия служат сильвинитовые руды месторождения Тюбегатан. Истощение месторождения приводит к снижению качества исходного сырья, увеличению содержания примесей NaCl и $MgCl_2$ и глинистого шлама (водонерастворимых веществ $K[AlSi_3O_8]$, Fe_2O_3 , $Ca(Mg(CO_3)_2)$, $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, $Mg(CO_3)_2$, гидрослюда), а следовательно, к увеличению много тоннажного отхода — NaCl [1].

Наличие запасов калийных солей и потребность в калийных удобрениях обуславливают необходимость переработки руды. Стратегия развития минерально-сырьевой базы калийной промышленности заключается не только в наращивании разведанных запасов, но и во внедрении новых технологий добычи и переработки калийных солей.

Поэтому весьма актуальной задачей является разработка ресурсосберегающих технологий переработки калийных солей. Повышение эффективности работы горнообогатительного комплекса определя-

ется не только уровнем развития техники и технологии переработки минерального сырья, но и степенью подготовки квалифицированных трудовых ресурсов.

В настоящее время модернизации действующих производств удобрений и адаптации их к новым видам сырья придается важное значение. Основным методом получения хлорида калия на отечественных и зарубежных предприятиях является флотационное обогащение сильвинитовых руд [2].

Флотореагенты, используемые для производства калийных удобрений, ООО «Дехканабадский калийный завод» закупает за валюту из-за рубежа, что приводит к повышению себестоимости продукции. Снизить себестоимость калийных удобрений возможно за счет использования вместо импортных местные сырьевые материалы для производства флотореагентов с получением большой прибыли [3].

С целью изучения влияния новых флотореагентов из местного сырья на процесс извлечения хлорида калия из низкосортного сильвинита (таблица 1) при флотационном способе обогащения в лабораторных условиях были проведены исследования по изучению влияния состава композиций флотореагентов проведено с заменой терпенового масла и жидкого парафина на эфирноальдегидную фракцию и пиролизный дистиллят соответственно.

С этой целью были приготовлены составы композиций флотореагентов из местного сырья Ф-1 — Ф-8 (таблица 2) и изучены их пенообразующие и флотационные способности (таблица 3).

Таблица 1.

Минералогический состав исходного сырья

№	Сильвинитовая руда, мм	Массовая доля компонентов, %			
		KCl	NaCl	н.о.	H ₂ O
1.	-1,60+1,25	9,42	83,17	5,01	0,14
2.	-1,25+1,00	10,32	75,73	12,56	0,15

По результатам опытов самый высокий показатель пенообразования показали композиции флотореагентов Ф-2, Ф-3, Ф-6, Ф-7, в которых устойчивость пены составила 0,8-10мм/мин.

Процесс флотации проводили с помощью лабораторной установки XFD серии на одножелебчатой флотационной машине, при скоростях скребка 30,20 г/мин и крыльчатки 30-20 г/мин и 0-2800 г/мин соответственно со значениями интенсивности 30, 40, 50 Вт/см². Флотомашину XFD может быть использована как при основной флотации, так и при перерешетке.

Соотношение Т:Ж сильвинита к маточному раствору составило 1:3.

Первая и вторая стадия обесшламливания объединяются и вместе подаются в бак смешивания флотомашин перед флотацией, затем самотеком направляются на флотацию. В бак флотомашин смешивания добавляется депрессор шламов, собиратель сильвина добавляется в питательный карман основной флотации. Время перемешивания длилось 3 минуты. Полученную пенную суспензию отфильтровывали и отделяли концентрат от жидкой фазы.

Таблица 2.

Состав композиций флотореагентов с добавками компонентов местного происхождения

Марки композиций	Наименование компонентов, отн. %					
	Амин	Пенообразователь		Усилитель пены		Солиная кислота
		Терпеновое масло	Эфирноал-дегидная фракция	Жидкий парафин	Пирролиновый дистиллят	
Ф - 1	100	100	-	100	-	100
Ф - 2	100	50	50	100	-	100
Ф - 3	100	-	100	100	-	100
Ф - 4	100	-	100 +50	100	-	100
Ф - 5	50	100	-	50	50	100
Ф - 6	50	50	50	50	50	100
Ф - 7	-	-	100	-	100	100
Ф - 8	-	-	100	-	100 +50	100

После сушки концентрата определялся выход продукта (таблица 3).

Таблица 3.

Основные показатели технологической схемы одностадийной флотационной переработки сильвинита при измельчении до - 1,60 + 1,25 мм:

Опыт	Показатель		Единица измерения	Руда	Готовая продукция	Хвосты
Ф-1	Количество		г	300	9,26	52,70
	Содержание	KCl	%	9,42	75,95	3,85
		н.о.	%	5,01	3,5	
		Вода	%	0,15	2,0	9,87
	Технологическое извлечение KCl		%	100	25,0	7,18
Ф-2	Количество		г	300	10,47	53,34
	Содержание	KCl	%	9,42	76,77	3,91
		н.о.	%	5,01	2,9	
		Вода	%	0,15	2	10,21
	Технологическое извлечение KCl		%	100	28,44	7,38
Ф-3	Количество		г	300	8,96	50,50
	Содержание	KCl	%	9,42	71,99	4,06
		н.о.	%	5,01	3,6	
		Вода	%	0,15	2	8,68
	Технологическое извлечение KCl		%	100	22,82	7,26
Ф-4	Количество		г	300	10,6	52,91
	Содержание	KCl	%	9,42	73,44	3,9
		н.о.	%	5,01	3,5	
		Вода	%	0,15	2	9,96
	Технологическое извлечение KCl		%	100	27,54	7,30
Ф-5	Количество		г	300	8,85	51,40
	Содержание	KCl	%	9,42	72,56	4,16
		н.о.	%	5,01	3,65	
		Вода	%	0,15	1,52	9,68
	Технологическое извлечение KCl		%	100	22,70	7,56
Ф-6	Количество		г	300	10,40	52,50
	Содержание	KCl	%	9,42	73,81	4,06
		н.о.	%	5,01	3,94	
		Вода	%	0,15	1,33	10,44
			%	100	27,16	7,54

	Технологическое извлечение KCl					
Ф-7	Количество		г	300	8,90	51,10
	Содержание	KCl	%	9,42	70,76	3,99
		н.о.	%	5,01	3,46	
		Вода	%	0,15	1,23	10,35
	Технологическое извлечение KCl		%	100	22,28	7,21
Ф-8	Количество		г	300	10,90	50,94
	Содержание	KCl	%	9,42	74,24	4,36
		н.о.	%	5,01	3,14	
		Вода	%	0,15	1,64	9,65
	Технологическое извлечение KCl		%	100	28,63	7,86

Как показали результаты, при полной замене терпенового масла на эфирноальдегидную фракцию (композиции Ф-3, Ф-4) содержание KCl в концентрате снижается на 1,5-2,5%, а выход повышается на

2-3%. При замене жидкого парафина на пиролизный дистиллят (композиция Ф-5) содержание хлорида калия и технологический выход снижается от 75,95 и 25,0 до 72,56 и 22,10% соответственно.

Рисунок 1. Рентгенограмма исходной сильвинитовой руды месторождения Тюбегатан (а) и продукционного хлорида калия (б)

Но при 100%-ной замене терпенового масла и 150%-ной добавке пиролизного дистиллята, несмотря на снижение содержания KCl в продукт на 1,7%, выход продукта увеличивается на 3,63%.

В ходе экспериментов нами были использованы образцы низкосортных сильвинитов Тюбегатанского месторождения. Для исследования фракционного состава сильвинитовых руд и продукционного хлорида

калия компоненты подвергли рентгенографическому анализу (рисунок 1, таблица 4).

Таблица 4.

Рентгенограммы фракционного состава сильвинитовых руд и производственного хлорида калия

№	2 θ , град.	d, Å	I, мА	I/I ₀ , %
фракция с диаметром частиц 1,60-1,25 мм				
1	31.8169	2.81028	9623	100
2	45.5634	1.98930	2253	23
3	56.5733	1.62551	425	4
4	66.3295	1.40810	569	6
5	75.3774	1.25996	420	4
фракция с диаметром частиц 1,00-0,50 мм				
1	28.3520	3.14535	350	4
2	31.7389	2.81701	9875	100
3	45.4748	1.99297	2849	29
4	56.4942	1.62759	608	6
5	66.2595	1.40942	661	7
1	2	3	4	5
6	75.3066	1.26096	529	5
фракция с диаметром частиц -0,10 мм				
1	20.9340	4.24012	404	4
2	25.5003	3.49026	718	6
3	28.3997	3.14017	607	5
4	31.7418	2.81675	11523	100
5	35.8996	2.49948	3592	31
6	45.4878	1.99243	2677	23
7	56.5128	1.62710	554	5
8	66.2453	1.40969	1270	11
9	75.3093	1.26093	674	6
10	76.0355	1.25068	359	3
производственный хлорид калия				
1	28.5894	3.11977	4138	100
2	31.7200	2.81864	140	3
3	31.9403	2.79970	2622	63
4	40.7696	2.21145	856	21
5	45.6582	1.98539	423	10
6	50.4183	1.80854	163	4
7	58.8836	1.56712	446	11
8	66.3800	1.40715	153	4
9	66.6261	1.40255	521	13
10	73.9260	1.28106	186	4

Результаты рентгенографического анализа образцов низкосортных сильвинитов Тюбегатанского месторождения и производственного хлорида калия показывают, что они состоят в основном из NaCl, KCl и CaSO₄.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что импортные флотореагенты - жидкий парафин и терпеновое масло хотя бы на 50% можно заменить на флотореагенты из местных материалов и даже можно выбрать флотореагентный режим для получения продукта с диаметром частиц $\geq 1\div 1,25$ мм.

Список литературы:

1. Ибрагимов Г.И., Эркаев А.У., Якубов Р.Я., Туробжонов С.М. Калий хлорид технологияси. – Т.: 2010. – 200 б.
2. Адилова М.Ш., Бойтўраев Р.М., Байраева Д.А., Эркаев А.У. Махаллий хом ашёлар асосидаги флотореагент-композицияларни флотация жараёнига таъсири. Материалы международной научно-технической конференции по теме: “Ресурсо- и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные материалы”. – Ташкент, 2013, С. 18-19
3. Богданов О.С. Теория и технология флотации руд. 2-е изд. — М.: Недра, 1990. — 363 с.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ ТЕЧЕНИИ HNO_3 В ТРУБАХ С КОЛЬЦЕВЫМИ ТУРБУЛИЗАТОРАМИ

Усманов Ботир Сотволдиевич

заведующий кафедрой «Технология пищевых продуктов», Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: rustam_m9090@mail.ru

Медатов Рустамжон Хошимович

ассистент, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: rustam_m9090@mail.ru

Мамажонов Ирода Рахматовна

ассистент, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: rustam_m9090@mail.ru

HEAT EXCHANGE INTENSIFICATION OF FLOWING HNO_3 IN TUBES WITH RING TURBULIZERS

Botir Usmanov

Head of department of «Food technology», Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Rustamjon Medatov

assistant, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Iroda Mamajonova

assistant, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

В данной работе приведены исследование по интенсивности теплообмена при нагреве HNO_3 в аппарате с кольцевыми турбулизаторами и по гидравлическому сопротивлению для вышеупомянутых труб.

ABSTRACT

The article deals with research for heat transfer rate during heating process of HNO_3 in an apparatus with ring turbulizers and for the hydraulic resistance for the above pipes.

Ключевые слова: HNO_3 , кольцевые турбулизаторы, гидравлическое сопротивление, теплообмен.

Keywords: HNO_3 ; ring turbulizers; hydraulic resistance; heat transfer.

Анализ теплообменных аппаратов показывает, что надежность их эксплуатации в условиях использования в качестве охлаждающего агента речных вод Центральной Азии не очень высока. Это обусловлено содержанием примесей и жесткостью воды, которая достигает 10 мг·экв/л [1].

Естественно, эксплуатация в таких условиях ведет к росту термического сопротивления. Термическое сопротивление стенки можно снизить путем уменьшения толщины стенки и увеличением коэф-

фициента теплопроводности материала. Интенсифицировать теплообмен можно путем перемешивания жидкости и увеличения скорости движения [2]. Известно, что даже небольшой рост толщины накали всего на 1 мм эквивалентен сопротивлению 40 мм материала стенки [3].

Существуют также способы интенсификации теплообмена путем оребрения труб, установкой лопаточных завихрителей, прерывистых шиновых завихрителей различной формы. [4].

Кирпиков В.Г. с сотрудниками предлагает турбулизировать пристенный, вязкий слой путем применения кольцевого канала типа диффузор-конфузор, Гомелаури В.И. – путем создания искусственной шероховатости, Дзюбенко Б.В. – применением витых труб, Калинин Э.К. с сотрудниками – путем использования накатанных труб с дискретными или спиральными канавками [5]. Кроме вышеприведенных методов, также можно использовать турбулизирующие вставки в виде диафрагм, располагающиеся на определенном расстоянии одна от другой. Характер-

ной особенностью таких турбулизаторов является переход к турбулентному режиму при $Re=140$. Вставки в виде дисков с определенным шагом по воздействию на поток близки к диафрагмам. Спиральные вставки из тонких лент при низких значениях Re позволяют повысить коэффициент теплоотдачи в 2-3 раза.

Исходя из физико-механических и диффузионно-тепловых свойств нагреваемой жидкости, а также ее высокую коррозионную активность выбран метод интенсификации теплообмена путем нанесения чередующихся плавно очерченных кольцевых выступов на внутреннюю поверхность трубы.

Рисунок 1. Зависимость интенсивности теплообмена при нагреве HNO_3 в аппарате с кольцевыми турбулизаторами

Опыты по интенсификации теплообмена проведены на гладкой ($d=25 \times 2 \text{ мм}$) и накатанных трубах из нержавеющей стали X18H10T с $d/D=0,89 \div 0,97$ и $t/D=0,5$, числах Рейнольдса $Re=8000 \div 38000$.

Исследования по теплоотдаче при течении HNO_3 внутри гладкой трубы показали, что данные коррелируют с данными других авторов и хорошо описываются известной формулировкой для расчета Nu в турбулентной области и течения жидкостей [2].

Рисунок 2. Изменение гидравлического сопротивления в трубах с кольцевыми турбулизаторами при нагреве HNO_3

Результаты по нагреву HNO_3 с помощью насыщенного водяного пара давлением $P=3$ атм. на накатанных трубах обрабатывались в виде функции

$Nu=f(Re)$ и $\zeta=f(Re)$, а обобщение – по формуле $Nu/Nu_{г\text{л}}$ [5].

На рис. 1 приведены результаты по интенсивности теплообмена при нагреве HNO_3 в гладких трубах, в трубах с кольцевыми турбулизаторами в виде плавно очерченных диафрагм. С повышением скорости нагреваемой жидкости независимо от величины d/D происходит повышение интенсивности теплообмена. Так, в гладкой трубе с увеличением скорости потока с $Re=8000$ до $Re=38000$ величина Nu возрастает с 48,7 до 169. Аналогичная закономерность сохраняется и для всех изученных труб с различными шагом расположения кольцевых канавок. Сравнение данных, полученных на гладкой и накатанных трубах показывает существенную интенсификацию теплообмена. Так, при $Re=18000$ для гладкой трубы значения $Nu=93$, для трубы $d/D=0,97$ $Nu=151,5$, для $d/D=0,95$ $Nu=186$, для $d/D=0,93$ $Nu=220$ и для $d/D=0,89$ соответственно $Nu=270$. Рост интенсификации теплообмена для трубы с $d/D=0,97$ по сравнению с гладкой составил 1,63, для $d/D=0,95$ – 2 раза и соответственно для $d/D=0,89$ – 2,9 раза.

Исследования по гидравлическому сопротивлению для вышеупомянутых труб проиллюстрированы на рис.2. Как видно из графика, с ростом скорости потока наблюдается небольшое увеличение гидравлического сопротивления. В диапазоне $Re=(8\div38)\cdot10^4$ для трубы $d/D=0,97$ значение гидравлического сопротивления с 1,65 выросло до 1,85. Такой характер зависимости от Re зафиксирован для всех труб. При повышении скорости потока в 5 раз, гидравлическое сопротивление увеличилось на 11÷12%.

Интенсификация теплообмена при помощи кольцевых канавок с плавно очерченными диафрагмами основана на образовании турбулентных вихрей в пристенной области, вследствие искусственно созданных плавных выступов. При этом, термическое сопротивление стенки существенно уменьшается, а это ведет к росту интенсивности теплообмена.

Список литературы:

1. Ермаков В.И., Шейн В.С. Ремонт и монтаж химического оборудования. – Л.: Химия, 1981. – 367 с.
2. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. – М.: Энергия, 1977. – 344 с.
3. Петухов Б.С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. – М.: Энергия, 1987. – 411 с.
4. Бажан П.И., Каневец Г.Е., Селиверстов В.М. Справочник по теплообменным аппаратам. – М.: Машиностроение, 1989. – 366 с.
5. Поникаров И.Ш. и др. Машины и аппараты химических производств. – М.: Машиностроение, 1989. – 368 с.
6. Калинин Э.К., Дрейцер Г.А., Ярхо С.А. Интенсификация теплообмена в каналах. – М.: Машиностроение, 1981. – 205 с.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Тожиев Панжи Жовлиевич

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

Тураев Хайит Худайназарович

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

Умирова Гулнора Абдурахмановна

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Нуралиев Гайрат Тураевич

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

STUDYING THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYETHYLENE FILLED WITH DISPERSION FILLERS

Panji Tojiyev

Senior Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Hayit Turaev

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

Gulnora Umirova

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Gairat Nuraliev

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В статье показано, что после проведенного сравнительного анализа дифракционных спектров полученных композитов, отличающихся типом наполнителей, следует, что чем больше межслоевое расстояние в модифицированном наполнителе и выше концентрация малеинизированного полиэтилена, введенного извне в состав композита на основе полиэтилена, тем выше степень эксфолиации слоистого алюмосиликата.

ABSTRACT

The article shows a comparative analysis of the diffraction spectra of the obtained composites, which differ in the type of fillers, it follows that the greater the interlayer distance in the modified fillers and the higher the concentration of maleized polyethylene introduced externally into the composite based on polyethylene, the higher the degree of exfoliation of the layered aluminosilicate.

Ключевые слова: полиэтилен, дисперсный вермикулит, базальт, рентгеноструктурный анализ, эксфолиация, интерколиация.

Keywords: polyethylene, dispersed vermiculite, basalt, X-ray diffraction analysis, exfoliation, intercolation.

Введение. Полиолефины являются наиболее крупнотоннажными, доступными и востребованными из всего ассортимента выпускаемых промышленностью

полимеров. Поэтому поиск технических решений, направленных на упрощение переработки полиолефинов и создание новых типов композиционных материалов на их основе, является актуальной задачей.

Природные слоистые силикаты, обычно используемые в нанокompозитах в качестве наномерных частиц, принадлежат к структурному семейству типа 2:1. Пространственное изображение структуры слоистых силикатов представлено на рисунке 1 [2, с. 140-142].

Рисунок 1. Пространственное изображение структуры 2:1 глинистых минералов

В слоистых силикатах типа 2:1 октаэдрическая сетка заключена между двумя сетками кремнекислородных тетраэдров. Главные элементы структуры – кремнекислородный ион SiO_4 и алюмокислородный ион $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ [3, с. 102]. Особый интерес для получения нанокompозитов представляют минералы, способные к разбуханию [1, с. 104]. Одними из представителей смектитов являются базальт (БТ) и вермикулит (ВК), главная особенность которых заключается в способности к адсорбции различных ионов (в основном катионов), а также к ионному обмену. Межслоевое пространство образуется однотипными поверхностями сеток кремнекислородных тетраэдров, которые удерживаются дисперсионными и электростатическими силами, возникающими между отрицательными зарядами противоположащих слоев и межслоевыми катионами.

В межслоевом пространстве слоистых силикатов (СС) сосредоточено до 80% гидратированных межслоевых катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.), обуславливающих компенсацию отрицательного заряда слоя, молекул воды, препятствующих коллапсу слоев.

Остальные межслоевые катионы (до 20%) сосредоточены на участках некомпенсированных зарядов, образующихся за счет обрыва кремне- и алюмокислородных сеток.

Обсуждение полученных результатов. На основании результатов проведенного сравнительного анализа дифракционных спектров полученных композитов, отличающихся типом наполнителей, следует, что чем больше межслоевое расстояние в модифицированном наполнителе и выше концентрация малеминиризованного полиэтилена (ПЭМА), введенного извне в состав композита на основе полиэтилена (ПЭВП), тем выше степень эксфолиации слоистого алюмосиликата. При этом выявлено, что степень эксфолиации слоистого алюмосиликата также зависит от продолжительности смешения компонентов и вязкости расплава смеси. В целом из серии полученных полимерных композитов к нанокompозитам, в составе которых доля интеркалированных или эксфолированных частиц слоистого алюмосиликата превалирует, относятся: ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК и ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ

б

Рисунок 2. Дифрактограммы композитов ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК (а), ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ (б)

Таблица 1.

Данные дифрактограммы композитов ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК

T/P	2 theta – Угол сканирования	d – Межплоскостное расстояние	I – Интенсивность пика	FWHM – интегральная ширина рефлексов
1	8.2000	10.77381	373	0.4778
2	8.6800	10.17907	380	0.5700
3	20.9670	4.23353	475	0.5584
4	23.2833	3.81734	65	0.5400
5	26.2444	3.39296	436	0.8992

Таблица 2.

Данные дифрактограммы композитов ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ

T/P	2 theta – Угол сканирования	d – Межплоскостное расстояние	I – Интенсивность пика	FWHM – интегральная ширина рефлексов
1	6.0250	14.65735	223	0.3461
2	8.5571	10.32499	233	0.4642
3	12.2120	7.24183	776	0.3481
4	24.8731	3.57683	531	0.2863
5	26.4590	3.36593	270	0.3871

Для экспериментального исследования размеров, формы, фрактальности частиц, их закона распределения часто применяют метод рентгенофазового анализа (метод Дебая-Шеррера) ввиду его высокой информативности. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) (размеры нанокристаллитов) определяют, используя классическую формулу Дебая-Шеррера:

$$D_p = K\lambda / (B \cos \theta)$$

D_p – средний размер кристаллитов (nm), K – константа Шеррера. K меняется от 0,68 до 2,08. $K = 0,94$ для сферических кристаллитов с кубической симметрией, λ – длина волн рентгеновских лучей. $\text{Cu K}\alpha = 1.54178 \text{ \AA}$, B – FWHM (Full Width at Half Maximum) интегральная ширина рефлексов на дифрактограмме, $\cos \theta$ – косинус угла дифракции рентгеновских лучей.

Таблица 3.

Данные результаты композитов ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/ВК расчетов размера наночастиц по уравнению Дебая-Шеррера

2 theta – Угол сканирования	FWHM – интегральная ширина рефлексов	D_p (nm) – средний размер кристаллитов	D_p (nm) средний
1	0.478	17.42	15.61
2	0.57	14.61	
3	0.5584	15.12	
4	0.54	15.70	
5	0.56	15.23	

Таблица 4.

Данные результаты композитов ПЭВП/ПЭМА/ТЭАС/БТ расчетов размера наночастиц по уравнению Дебая-Шеррера

2 theta – угол сканирования	FWHM B _{size} (°)	Dr (nm) – средний размер кристаллитов	Dr (nm) средний
1	6.025	0.3461	24.03
2	8.5571	0.4642	17.94
3	12.212	0.3481	23.99
4	24.8731	0.2868	29.65
5	26.459	0.3871	22.04

23.53

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, размер частиц во всех композиционных материалах был найден в наномасштабе (табл. 3-4).

ВЫВОДЫ. Доказана возможность использования дисперсного вермикулита и базальта в качестве

наполнителей для полиэтиленовой матрицы. При этом выявлено, что степень эксфолиации слоистого алюмосиликата также зависит от продолжительности смешения компонентов и вязкости расплава смеси.

Список литературы:

1. Трофимов С.Я., Соколова Т.А. Минеральные компоненты почв // Тула: Гриф и К, 2007. – С. 104.
2. Henini M., Quantum Dot Nanostructures. *Materials Today*. 2002. V. 48. P. 140-142.
3. Kiviranta L., Kumpulainen S., Quality Control and Characterization of Bentonite Materials. *Posiva OY*. 2011. P.102.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАСКАЗГАН РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Турсунов Азамжон Салимжон угли

*младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tursunov-farpi@mail.ru*

Адылов Джалол Камалович

*канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Навоийское отделение АН РУз,
Узбекистан, г. Новои*

Турдиалиев Умид Мухтаралиевич

*д-р техн. наук, ректор, Андижанский машиностроительный институт,
Узбекистан, г. Андижан*

Ахмедов Ровшан Каримович

*кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент*

Черниченко Наталья Ивановна

*ст. науч. сотр., Навоийское отделение АН РУз,
Узбекистан, г. Новои*

Мирзаев Баховуддин Абдураззокович

*стажер-исследователь, Навоийское отделение АН РУз,
Узбекистан, г. Новои*

RESEARCH OF THE FLOTATION TREATMENT PROCESS OF GRAPHITE ORE OF THE TASKAZGAN DEPOSIT OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Salimjon ugli Tursunov Azamjon

*Junior scientific staff-researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent*

Djalol Adilov

*Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow, Navoi branch of the Academy of Sciences of Uzbekistan;
Uzbekistan, Novoi*

Umid Turdialiev

*Doctor of Technical Sciences, Rector Andijan Engineering Institute,
Uzbekistan, Andijan*

Rovshan Akhmedov

*PhD in Chemistry, Senior Research Fellow, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent*

Natalya Chernichenko

*Senior Research Fellow, Navoi branch of the Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Novoi*

Bakhovuddin Mirzaev

*research intern, Navoi branch of the Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Novoi*

АННОТАЦИЯ

Проведены исследования предоставленных образцов графитовых руд Тасказганского месторождения Бухарской области. Изучен химический состав графитовой руды, методы обогащения руд и способ флотации с целью получения графитового концентрата и обеспечения промышленности Республики Узбекистан импортозамещающим высококачественным графитовым сырьём. Экспериментальным путём подобран оптимальный рецептурный состав реагентов с целью получения высококачественного графитового концентрата, который в настоящее время в Республику Узбекистан импортируется из-за рубежа. Результаты исследований приведены в виде таблиц, рисунков и ИК – спектров графитовой руды и графитового концентрата.

ABSTRACT

Studies of the provided samples of graphite ores of the Tazkazgan deposit of the Bukhara region were carried out. The chemical composition of graphite ore, ore dressing methods, and flotation methods were studied in order to obtain graphite concentrate and provide the industry of the Republic of Uzbekistan with import-substituting high-quality graphite raw materials. Experimentally, we selected the optimal formulation of the reagents in order to obtain high-quality graphite concentrate, which is currently imported to the Republic of Uzbekistan from abroad. The research results are presented in the form of tables, figures, and IR spectra of graphite ore and graphite concentrate.

Ключевые слова. Графитовая руда, рудное тело, месторождение, собиратель, пенообразователь, графитовый концентрат.

Keywords: Graphite ore, ore body, deposit, collector, foaming agent, graphite concentrate.

Месторождение Тасказган находится в Пешкунском районе Бухарской области, в 9 км от пос. Джангельды, в 80-90 км от ж/д линии Навои-Учкудук и расположено в западной части хр. Кульджуктау. Оно приурочено к юго-западному крылу Бельтауской антиклинали, осложненному мультисегментным прогибом, прорванным габброидным массивом. На контакте с вмещающими Бельтауский интрузив осадочно-метаморфическими, существенно карбонатными породами силура, развиты зоны брекчирования и графитизации (рис.1).

Всего выявлено около 100 графитовых тел. Большая часть основных графитовых рудных тел, представляющих промышленную ценность, сосредоточена в юго-восточной части месторождения (рудные тела № 3, 8, 9, 30), на северо-западе выделено два крупных тела - № 88 и залежь "Меридиональная". Мелкие тела распределены на месторождении равномерно.

Схематическая геологическая карта месторождения графита Тасказган

Рисунок 1. Схема геологической карты месторождения Тасказган

Протяженность промышленных рудных тел в юго-восточной части месторождения Тасказган составляет 470-840 м, в северо-западной части – 175 и 450 м. В зависимости от содержания углерода графитовые руды условно разделены на убогие с содержанием графитного углерода 5-10% (составляют 30% от общего объема руд), бедные -10-20% (40%), средние -20-30% (20%), богатые - более 30% (10%). Содержание свободного углерода колеблется от 3,1 до 48,5 %. Графит мелкочешуйчатый. Высокая дисперсность, жирность и отсутствие твердых включений в зольной части концентрата выгодно отличают

его от графита других месторождений стран СНГ [1,2].

По составу рудные тела Тасказгана – это сложный комплекс минеральных ассоциаций. Основную массу руды представляет графит в различных соотношениях с каолином, хлоритом, серпентинитом [1,3].

Общие перспективные запасы определены в 25 млн. т руды. [1]

Нами был изучен химический состав (табл.1) предоставленных образцов графитовой руды Тасказганского месторождения Бухарской области (рис.2).

Таблица 1.

Химический состав графитовой руды месторождения Тасказган

Химическое вещество	C	Co	Cu	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃
Содержание химического вещества в %	12 – 51,8	0,009	0,08	33,6 - 35,2	5,3 - 6,1	3,8 - 8,8	9,15 - 12,64

Рисунок 2. Графитовая руда Тасказганского месторождения

Изучив мировой опыт обогащения графитовых руд, нами был выбран пенно-воздушный способ флотации, так как он является наиболее приемлемым и распространенным в мире, и с его помощью ежегодно обогащают 1 млрд. тонн горной массы - более 20 типов руд. [4,5]. Другие методы обогащения отличаются тем, что условия работы являются вредными для здоровья, дорогизной, малой эффективностью, большой энергоёмкостью и потерей части графита [3,4,5].

За последнее время в мире было предложено большое количество реагентов для флотации графита, являющихся, в основном, отходами и побочными продуктами нефтеперерабатывающей промышленности и предприятий органического синтеза. Значительное внимание при подборе новых реагентов уделяется их стоимости, экологической безопасности и эффективности действия при флотации труднообогащаемых типов руд. Предлагаемые реагенты, как правило, обладают высокими собирательными и селективными свойствами по отношению к графиту. Состав практически всех предлагаемых реагентов очень сложен, в них входят самые разнообразные органические соединения как аполярного, так и гетерополярного строения. Для флотации графитовых руд месторождения Тасказган экспериментальным путём был

подобран оптимальный состав флотореагентов. Для процесса флотации использовались различные собиратели: керосин (КЕ), трансформаторное масло (ТМ), индукционное масло (ИМ), отработанное машинное масло (ОММ) и вспениватели: ПТ – 2, ПТ – 4, Т – 92, СУ, УГК представляющие собой органические поверхностно-активные вещества (ПАВ), способствующие сохранению дисперсности воздушных пузырьков и увеличению устойчивости пены.

Для работы использовалась лабораторная флотационная машина ФМЛ (рис.3).

Рисунок 3. Флотомашинка ФМЛ

Порядок выполнения экспериментальной работы при обогащении графитовой руды на флотационной машине ФМЛ:

В камеру флотомашинки залить воду, добавить собиратель и перемешивать в течение заданного времени, затем засыпать в камеру флотомашинки измельчённую графитовую руду и перемешать, добавить пенообразователь. После активации пульпы с реагентами приступить к сбору пены при помощи пеноотсосника в отдельный приемник. Уровень пульпы в камере поддерживать добавлением воды. Флотацию вести до полного исчезновения минерализованной пены или в течение заданного времени.

Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние собирателей и вспенивателей на флотационное обогащение графитовой руды месторождения Тасказган Бухарской области

№	Наименование собиранителя	Количество соби- ранителя		Наименование и количество вспенивателя		Получено графита из 50 г руды		Пустая порода из 50 г руды	
		капля	г	капля	г	г	%	г	%
ПТ-2									
1	КЕ	4	0.016	10	0.202	29.8	59.6	17.2	34.4
2	КЕ	4	0.016	10	0.202	25.4	50.8	21.9	43.8
3	ТМ	4	0.017	10	0.202	30.9	61.8	16.9	33.8
4	ИМ	4	0.025	10	0.202	28.7	57.4	17.0	34.0
5	ОММ	4	0.100	10	0.202	29.1	58.2	16.2	32.4
6	КЕ	1	0.004	4	0.080	21.7	43.4	26.7	53.4
7	КЕ	1	0.004	5	0.101	20.4	40.8	28.9	57.8
Т-92									
8	КЕ	1	0.004	4	0.090	25.2	50.4	22.0	44.0
9	ТМ	1	0.004	4	0.090	25.0	50.0	23.8	47.6
10	ИМ	1	0.006	4	0.090	23.6	47.2	25.2	50.4
11	ОММ	1	0.025	4	0.090	24.9	49.8	22.8	45.6
ПТ-4									
12	КЕ	4	0.016	10	0.202	26.3	52.6	22.5	45.0
13	ТМ	4	0.016	10	0.202	25.4	50.8	21.9	43.8
14	ИМ	4	0.016	10	0.202	24.7	57.4	18.8	37.6
15	ОММ	4	0.016	10	0.202	25.1	50.2	23.8	47.6
СУ									
16	КЕ	1	0.004	9	0.200	23.6	47.2	24.1	48.2
17	ТМ	1	0.004	9	0.200	22.9	45.8	24.8	49.6
18	ИМ	1	0.006	9	0.200	20.4	40.8	27.3	54.6
19	ОММ	1	0.025	9	0.200	23.1	46.2	25.1	50.2
UGK									
20	КЕ	4	0.016	5	0.120	24.000	48.0	22.1	44.2
21	-	-	-	1	0.024	37.800	75.6	9.6	19.2

Из полученных экспериментальных данных следует, что наиболее оптимальным и экономически выгодным является способ обогащения с одним флотореагентом - местным пенообразователем UGK, который показал наилучшие результаты в ходе экспериментальных исследований. Установлено, что при введении в пульпу собирателя (керосин), а затем после активации пульпы при добавлении пенообразователя UGK, пены собралось на поверхности значительно меньше, чем в сравнении с другими пенообразователями. Был проведён эксперимент флотационного обогащения графитовой руды с пенообразователем UGK без применения собирателя, который показал положительный эффект по количеству пены и выходу графитового концентрата, из чего следует, что собиратель в данном случае проявлял себя как пеногаситель.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- при флотационном обогащении, где сочетание флотореагентов: КЕ (4 капли) + вспениватель ПТ - 2 (10 капель) расход пенообразователя ПТ-2 составил от 2.5 – 3.0 кг/т, а расход собирателя (керосина) 0.5 кг/т.

- при флотационном обогащении, где используется только один местный, пенообразователь UGK расход его составил от 0.70 – 0.85 кг/т, при этом нужно учитывать, что флотация ведётся при помощи одного пенообразователя UGK без собирателя. Это дает нам право назвать его универсальным местным реагентом.

Использование данной технологии и местного реагента даёт возможность экономии финансовых затрат на химические реагенты, сокращается время флотации, уменьшает затраты на использование энергоресурсов, уменьшает трудоёмкость технологического процесса.

В ходе экспериментов были использованы современные методы исследования образцов, такие как электронная микроскопия (рис.3,4), ИК – спектральный анализ (рис.5,6).

Рисунок 3. Графитовая руда

Снимки проводились на микроскоп серии LEICA DM.

На снимке наблюдаются вкрапления, что говорит о том, что данный образец графитовой руды состоит из графита кварца, железа, алюминия и других балластных примесей.

Рисунок 4. Графитовый концентрат

На рисунке 4 изображен снимок образца графитового концентрата, на котором наблюдается значительное уменьшение количества вкраплений, что говорит о том, что в концентрате визуальное преобладает графит, а количество балластных примесей сократилось.

Рисунок 5. ИК - спектр графитовой руды

На рис. 5 представлен ИК – спектр графитовой руды Тасказганского месторождения для которого характерны следующие частотные области поглоще-

ния: кислородные соединения – ОН (полосы в области 3433,50 – 3432,94 cm^{-1}) и С-О (полосы 1030,9 – 1020,4 cm^{-1}); ароматические соединения – С=С (полосы 1639,36 - 1632,12; 875,32 cm^{-1}).

Рисунок 6. ИК – спектр образца графитового концентрата

Представленные в данной статье результаты научно - исследовательской работ позволяют сделать следующие выводы:

- методом пенно-воздушной флотации достигается наибольший выход графитового концентрата из графитовой руды;
- при использовании пенно-воздушного способа флотации в сочетании с эффективным местным

пенообразователем UGK для обогащения Тасказганских графитовых руд можно получить графитовый концентрат с содержанием графита более 90%;

- наибольший выход графитового концентрата получен, при использовании одного пенообразователя UGK, который выполняет функции собирателя и пенообразователя.

Список литературы:

1. Минерально-сырьевые ресурсы Узбекистана (часть 2). Т., Фан, 1977, 553 с.101-104.
2. Статья Хамидов Р.А. «Графитовые руды Узбекистана и пути их промышленного использования». Журнал «Геология и минеральные ресурсы». № 2, 2011 г. с.34-40.
3. Минеральная сырьевая база строительных материалов Уз ССР // Ташкент 1967 г. под руководством Е.И.Семечкиной.
4. Статья В.И. Брагина, И.И. Бакшеева «Разработка технологии обогащения графитовых руд» научно-технический журнал «Горный информационно - аналитический бюллетень» № 9 стр.133-137 изд. ЗАО «Горная книга» М 2012 г.
5. Абдурахманов Э.А., Донияров Н.А. Курс лекций по предмету «Технология обогащения нерудных полезных ископаемых. Навои – 2008 г. стр. 144.

ПРОЦЕССЫ ВЫДЕЛЕНИЙ ЙОДА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ**Умбаров Ибрагим Амонович**

д-р техн. наук, доц., Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: i_umbarov@mail.ru

Тураев Хайит Худайназарович,

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

Набиев Дилмурод Абдуалиевич

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

Тураханов Менгкобил Ишбоевич

преподаватель, Термезский филиал Ташкентского государственного технического университета
им. И. Каримова,
Республика Узбекистан, г. Термез

Холтураев Куванч Бахтиёрлович

студент 3 курса химического факультета Термезского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Термез

PROCESSES OF ISOLATION OF IODINE FROM CONCENTRATES**Ibragim Umbarov**

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Hayit Turaev

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

Dilmurod Nabiev

Lecturer Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Mengkobil Turakhanov

Lecturer at Termez branch of Tashkent State Technical University named after I. Karimov,
Uzbekistan, Termez

Kuvanch Kholturaev

3-year student of the Faculty of Chemistry, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В статье получены и обобщены данные по технологическим характеристикам различных методов получения йода из йодсодержащих вод. Сравнивались многие способы выделения йода из концентратов, и усовершенствована технологическая линия извлечения йода путем широкого использования прямоточных колонн с насадками из колец Рашига для десорбции и абсорбции йода. Для выделения йода из концентратов в качестве окислителя применены растворы гипохлорита кальция и перекиси водорода.

ABSTRACT

The article received and compiled data on the technological characteristics of different methods of obtaining iodine from the iodine-containing water. We compared the number of ways of allocation of elemental iodine concentrates and refined production line of iodine extraction by making full use once-through a packed column of Raschig rings for desorption and absorption of iodine. For isolation of elemental iodine as an oxidizing agent concentrates used in solutions of calcium hypochlorite and hydrogen peroxide.

Ключевые слова: гидротермальные воды, попутные нефтяные воды, среда, содержание, минерализация, воздушная десорбция, йод, автоматизация.

Keywords: hydrothermal waters, associated petroleum waters, medium, content, mineralization, air-desorption, iodine, automation.

Введение. В природе широко распространены подземные многокомпонентные растворы солей, в которых основным компонентом (до 90% от суммы солей) является хлористый натрий [1]. Воды, как правило, являются щелочными, содержат незначительное количество бикарбонатов щелочноземельных элементов, а концентрация брома и йода позволяет организовать их промышленное извлечение [2]. Известно, что значительная часть йодобромных предприятий, добывающих подземное гидроминеральное сырье для переработки его с целью получения йода и брома, не перерабатывает отработанные воды на предмет извлечения других компонентов, особенно таких, как хлористый натрий, вода [3-4].

Экспериментальная часть. Целью исследования является усовершенствование способа выделения элементного йода из концентратов и технологическая линия извлечения йода.

Поставленная задача решается следующим образом: выбор и применение рациональной схемы концентрирования воды и рассолов (кратность, стадийность); рациональное сочетание и взаимосвязанность процес-

сов концентрирования, кристаллизации соли и извлечения компонентов; оптимальный подбор химических реагентов при осуществлении технологических процессов; подготовка воды и утилизация побочных продуктов с получением товарной продукции.

Ход исследования. К абсорбенту, находящемуся в кристаллизаторе, подается концентрированная серная кислота до pH=3.5 и окислитель. Для выделения элементного йода из абсорбентов пригодны все известные окислители (двухромовокислый калий, хлорат калия, перекись водорода, гипохлорит кальция, перманганат калия и нитрит натрия). Выделение элементного йода из концентратов проводилось по схеме, приведенной на рис. 1-2, в табл. 1.

Результаты и их обсуждение. Представляет интерес контроль полноты осаждения йода из абсорбента при различных значениях pH. Нами были получены данные о потенциале окисления иодид-ионов при различных значениях pH. Для этого использовались абсорбенты различной концентрации, причем независимо от концентрации окислительные потенциалы менялись лишь от значений pH-раствора. Полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 3.

Рисунок 1. Принципиальная схема осаждения йода из абсорбента

Таблица 1.

Данные потенциметрического титрования абсорбента

№	Концентрация абсорбентов, г/л	Объем, мл	pH	ϕ , В	Вес осадка йода, г	Остаточная концентрация йода в абсорбенте, г/л	Содержание йода в абсорбенте, %	Окраска раствора абсорбента
1	12	50	5	0,509	0,308	3,556	29,0	Темно-красная
2	-//-	-//-	4,5	0,515	0,396	3,207	26,7	
3	-//-	-//-	4,0	0,521	0,472	2,710	22,5	
4	-//-	-//-	3,5	0,544	0,580	1,600	13,3	Красная
5	-//-	-//-	3,2	0,558	0,787	0,795	6,62	
6	-//-	-//-	3,0	0,567	0,863	0,285	2,37	Бледно-желтая
7	-//-	-//-	2,9	0,569	0,871	0,278'	2,31	
8	-//-	-//-	2,6	0,576	0,811	0,410	3,41	Желто-красная
9	-//-	-//-	2,3	0,584	0,748	0,530	4,41	Красная
10	-//-	-//-	2	0,590	0,655	0,889	7,30

Рисунок 2. Зависимость влияния растворов pH-среды на потенциал

Рисунок 3. Данные растворимости йода в кислой среде абсорбента

При этом остаточная концентрация йода в растворе была минимальной при значениях pH в интервале 4-2,9, то есть этот интервал является оптимальным для осаждения йода. Данные о растворимости йода приведены на рис. 3.

По литературным данным [4] и учитывая растворимость йода в воде, остаточную концентрацию йода в абсорбенте следовало бы определять равной 0,63-0,58 г/л, но, как следует из полученных нами данных (рис. 3.), возможно снижение остаточной концентрации йода до 0,2 г/л, что существенно повышает выход йода. В этом заключается усовершенствование процесса осаждения йода из абсорбента.

Кроме того, полученные данные позволяют контролировать процесс окисления йодид-ионов как в процессе выделения йода из абсорбента, так и в процессе его получения путем контроля потенциала окисления йодид-ионов (0,569), что дает возможность автоматизировать процесс производства йода.

Для выделения элементарного йода из концентратов пригодны почти все известные окислители, но

практическое применение нашли только два: перекись водорода и нитрит натрия, причем единственным недостатком окислителя нитрита натрия является его сравнительная дороговизна.

После выделения элементарного йода из концентратов по схеме, приведенной в табл. 1, дальнейшую технологическую очистку йодной пасты проводили следующим образом: кристаллы фильтруются через нутч-фильтр и промываются водой. Количество воды равно массе промываемых кристаллов. Фильтрат и промывная вода подаются на линии насоса буровой воды (поз. 5).

Далее отфильтрованный и промытый йод в виде йода-пасты накапливается в полиэтиленовом мешке и периодически очищается путем его плавки под концентрированной серной кислотой либо сублимированием.

Физико-химические характеристики предложенных и использованных реагентов приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Использованные реагенты при выделении йода воздушно-десорбционным способом

№	Наименование	ГОСТ, ТУ	Состав
1	Йодсодержащая исходная вода	Не имеет	Содержание $J_2 = 21,32$ мг/л, pH=6-7
2	Кислота серная	ГОСТ 3118-77	$H_2SO_4=94\%=1,84$ г/см ³
3	Хлор жидкий	ГОСТ 2263-79	Содерж. Cl=99,8%
4	Едкий натрий	ГОСТ 11078-78	Содерж. NaOH=95%
5	Оксид кальция	ТУО.18-75-75	Содерж. CaO=75%

Очищенный кристаллический йод, содержащий основного вещества не менее 99,5% и соответствующей требованиям ГОСТа 4159-79, принимается в приемники йода, представляющие собой цилиндр из фторопласта (D=150-300 мм, H=200-300мм), закрытые с торцов фторопластовыми листами. После остывания плавки йод измельчается механическим путем и засыпается как готовый продукт в стеклянную емкость с полиэтиленовым вкладышем.

Степень выхода йода по стадиям.

Степень десорбции – 94%

Степень абсорбции – 99,5%

Степень выделения из абсорбента – 91,6%

При очистке – 85,9%

Выход йода в готовый продукт (общий выход) – 77%.

Выводы. Нами была усовершенствована технологическая линия извлечения йода путем широкого использования прямоточных колонн с насадками из колец Рашига для десорбции и абсорбции йода. Кроме того, в качестве окислителя нами был применен раствор гипохлорита кальция и перекиси водорода. Данные показали возможность замены более агрессивного хлора на более доступные и менее агрессивные окислители – гипохлорит кальция и перекись водорода.

Список литературы:

1. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1995. – С. 290-309.
2. Носкова Г.Н. Определение различных форм йодсодержащих соединений в водах вольтамперометрическими методами: Дис. канд. хим. наук: 02.00.02. – Томск, 2004. – 177 с.
3. Умбаров И.А., Тураев Х.Х. Исследование кинетики окисления йодид-ионов в гидротермальных водах различными окислителями // Узбекский химический журнал. – 2015. – № 6. – С. 12-16.
4. Умбаров И.А., Тураев Х.Х. Исследование процесса осаждения йода из раствора абсорбента с потенциометрическим титрованием // Вестник ТашГТУ. – 2015. – № 4. – С. 151-156.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО ДЕФОЛИАНТА НА ОСНОВЕ ХЛОРАТА КАЛЬЦИЯ, КАРБАМИДА И ЭТИЛЕНПРОДУЦЕНТОВ

Хамдамова Шохид Шерзодовна

*д-р технических наук, декан Химико-технологического факультета
Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: hamdamova79@mail.ru*

Карабаева Муслима Ифтихоровна

*ассистент кафедры «Химическая технология» Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана*

Ибрагимов Фарход Абдулбоки угли

*магистрант, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана*

Хамдамова Умида Ойбек кизи

*студент Химико-технологического факультета, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана*

THE STUDY OF THE PROCESS OF PRODUCING LIQUID DEFOLIANT BASED ON CALCIUM CHLORATE, CARBAMIDE AND ETHYLENE PRODUCERS

Shokhida Khamdamova

*Doctor of Technical Science, Dean of Chemistry-Technology Department, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana*

Muslima Karabayeva

*Assistant of "Chemical Technology" Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana*

Farhod Ibragimov

*Master's Degree Student, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana*

Umida Khamdamova

*Student of Chemistry-Technology Department, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana*

АННОТАЦИЯ

Для физико-химического обоснования процесса получения комплекснодействующего дефолианта исследовано взаимное поведение компонентов в сложных водных системах с участием хлората и хлорида кальция, карбамида, этанола и нитрата моноэтаноламмония визуальным-политермическим методом. На основе полученных данных построены их политермические диаграммы растворимости и выявлен высаливающий характер действия компонентов друг на друга с ростом температуры и концентрации компонентов системы. Определены температуры кристаллизации и составы твердых фаз двойных и тройных эвтектических точек системы. Определены оптимальные показатели синтеза раствора нитрата моноэтаноламмония и физико-химическим обоснованием показана возможность получения нового комплекснодействующего дефолианта на основе хлората кальция, карбамида и этиленпроducers.

ABSTRACT

For the physical-chemical substantiation of the process of obtaining a complex-acting defoliant, the mutual behavior of components in complex aqueous systems with the participation of calcium chlorate and calcium chloride, carbamide, ethanol and monoethanolammonium nitrate has been studied using a visual-polythermal method. Based on the obtained

data, their polythermal solubility diagrams have been constructed and the salting out nature of the action of the components on each other with increasing temperature and concentration of system components has been revealed. The crystallization temperatures and solid phase compositions of binary and triple eutectic points of the system are determined. Optimal synthesis parameters of monoethanolammonium nitrate solution are determined, and the physicochemical substantiation shows the possibility of obtaining a new complex-acting defoliant based on calcium chlorate, carbamide and ethylene producers.

Ключевые слова: политерма, диаграмма, хлориды, хлораты кальция, растворимость, температура кристаллизации, карбамид, этанол, нитрат моноэтаноламмония.

Keywords: polytherm; diagram; chlorides; calcium chlorates; solubility; crystallization temperature; urea; ethanol; monoethanolammonium nitrate.

Одним из важных и актуальных вопросов в области химии технологии дефолиантов является проблема получения комплексных дефолиантов, содержащих в своем составе питательные и этиленпродуцирующие компоненты, при которых можно получить хорошие эффекты при дефолиации.

Для разработки технологии получения нового жидкого хлорат кальциевого дефолианта с комплекснодействующими элементами необходимы данные по взаимодействию компонентов в системе и влиянию состава компонентов на физико-химические свойства раствора дефолианта.

Для исследований использовали хлорат кальциевый дефолиант полученный конверсией раствора хлорида кальция с хлоратом натрия при эквимолярном соотношении компонентов [1,2], карбамид и моноэтаноламин марки «хч», 96,0%-ный этиловый спирт и 52%-ную азотную кислоту, нитрат моноэтаноламмония (НМЭА), синтезированный взаимодействием 52%-ной азотной кислоты и моноэтаноламина при мольном соотношении компонентов 1:1. В результате получен раствор концентрацией 68,0%, со значением pH = 5,6.

С целью выявления химического взаимодействия компонентов (добавок) в составе хлората кальциевого дефолианта нами изучена растворимость в системе $[82,98\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 17,02\% \text{CaCl}_2] - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ от $-28,0$ до $60,0^\circ\text{C}$, являющейся одной из внутренних диагональных сечений четверной системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$, визуально-политермическим методом. Бинарная система $[82,98\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 17,02\% \text{CaCl}_2] - \text{H}_2\text{O}$ характеризуется наличием ветвей кристаллизации льда и шестиводного хлористого кальция, которые пересекаются в криогидратной точке соответствующей $26,5\%$ $[82,98\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 17,02\% \text{CaCl}_2]$ при $-9,6^\circ\text{C}$. Результаты по изучению растворимости системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ полностью соответствуют литературным данным, эвтектическая точка которой соответствует значению температуры $-11,2^\circ\text{C}$ при $32,2\%$ ном содержании карбамида [3]. На основе данных бинарных систем и политермических разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы на прямоугольном треугольнике (рис.1).

Рисунок 1. Диаграмма растворимости системы $[82,98\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 17,02\% \text{CaCl}_2] - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$

Данная система относится к системе сложного типа. Поверхность ликвидуса характеризуется наличием полей кристаллизации льда, карбамида, шестиводного хлорида кальция и соединения состава $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оно было выделено из предполагаемой области кристаллизации и идентифицировано методами химического и физико-химического анализа, данные которых согласуются с данными авторов [4, 5 с.280-282], и подтверждают образование соединения. По диаграмме растворимости видно, что начиная с 12,4%-ной добавки карбамида, в системе начинает кристаллизаться $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ совместно со льдом и шестиводным хлоридом кальция. Это продолжается до 37,5%-ного содержания карбамида в системе. Температурный интервал существования соединения соответствует $-26,2 \div -28,0^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение содержания карбамида в системе приводит к переходу фазы в область кристаллизации карбамида.

Для дальнейших исследований была выбрана оптимальная концентрация карбамида в составе хлорат кальциевого дефолианта в количестве 10,0%, где сохраняется индивидуальность физиологического действия и физико-химических свойств компонентов в составе дефолианта. В результате образуется водный раствор содержащий 35,0% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 7,0% CaCl_2 и 10,0% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Из литературы известно, если дефолианты активно ингибируют действие индолил уксусной кислоты в растениях (к ним относится хлорат кальция), но слабо влияют на продуцирование этилена, то к дефолиантам следует добавлять активный продуцент или стимулятор образования эндогенного этилена. Поэтому, для физико-химического обоснования процесса получения комплекснодействующего дефоли-

анта с этиленпродуцентом мы изучили растворимость системы $[67,3\%\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 13,5\%\text{CaCl}_2 + 19,2\%\text{CO}(\text{NH}_2)_2] - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ от $-56,0^\circ\text{C}$ до -10°C , а также процесс нейтрализации азотной кислоты моноэтаноламином для получения концентрированного раствора нитрата моноэтаноламмония.

На основе полученных данных по растворимости построена политерма растворимости системы, поверхность ликвидуса которой разделена на четыре поля кристаллизации, соответствующие льду, ди- и моногидратному этанолу и карбамиду (рис. 2). Система простого эвтонического типа. На основе диаграммы растворимости и проведенных многолетних агрохимических испытаний физиологической активности этанола в растворах дефолиантов выявлено, что для образования дефолилирующего раствора с хорошими физико-химическими свойствами и оптимальным количеством действующих физиологически активных веществ следует добавлять до 5,0% этиленпродуцента в виде этанола.

Учеными выявлена физиологическая активность этаноламинов на различных технических культурах в виде стимуляторов и этиленпродуцентов [6, с.12-13]. Моноэтаноламин является одним из широко применяемых компонентов в составе стимуляторов. Однако вследствие высокого значения pH моноэтаноламина создаются неудобства при его совместном применении с солями кальция, так как при малейшем введении в раствор хлорат-хлорид кальциевого дефолианта начинается образование OH-содержащих соединений кальция в системе [7,8]. Поэтому для предотвращения образования малорастворимых соединений кальция, сохранения стабильности хлорат иона в составе дефолианта рекомендовано применение слабокислого нитрата моноэтаноламмония.

Рисунок 2. Политермическая диаграмма растворимости системы $[67,3\%\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 13,5\%\text{CaCl}_2 + 19,2\%\text{CO}(\text{NH}_2)_2] - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$

Для выявления поведения нитрата моноэтаноламмония в водной системе состоящей из хлората и хлорида кальция изучена система $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, шестью внутренними разрезами от $-52,0$ до 40°C . Бинарная система

$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ характеризуется наличием ветвей кристаллизации льда и НМЭА пересекающихся в криогидратной точке при $-24,6^\circ\text{C}$, где концентрация нитрата моноэтаноламмония составляет 56,0%.

Рисунок 3. Политерма растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

На основе данных бинарных и политермических разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (рис.3), на поверхности ликвидуса которой разграничены поля кристаллизации льда, шести-, четырех и двухводного хлората кальция и НМЭА. На политермической диаграмме состояния системы нанесены изотермические кривые растворимости через

каждые 10°C в интервале температур $-40\div 40^\circ\text{C}$. Построены проекции политерм системы на боковые водные стороны хлорат кальция – вода и нитрат моноэтаноламмония – вода.

Поля сходятся в одной тройной неинвариантной точке совместного существования трех различных твердых фаз, характеристики которых даны в таблице 1.

Таблица 1.

Двойные и тройные точки системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, %			Т _{кр} , °C	Твердая фаза
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$	H_2O		
62,0	-	38,0	-6,8	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
59,4	9,8	30,8	0,4	То же
21,0	23,4	18,0	18,0	-/-
54,0	25,0	21,0	26,0	-/-
55,0	-	45,0	-27,2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
52,5	8,8	38,7	-24,7	То же
51,0	12,8	36,2	-23,2	-/-
44,0	29,0	27,0	-16,0	-/-
41,0	37,0	22,0	-12,0	-/-
46,0	-	54,0	-40,3	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
43,0	16,0	41,0	-45,0	-/-
40,0	23,0	37,0	-47,2	-/-
36,0	31,0	33,0	-52,0	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$
32,0	38,0	30,0	-34,0	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$

24,0	49,0	27,0	-17,0	То же
24,0	41,0	35,0	-39,0	Лед+ $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$
10,2	50,4	39,4	-30,0	То же
4,0	54,0	42,0	-26,2	-//-
-	56,0	44,0	-24,6	-//-

Система простого эвтонического типа и в ней не наблюдается образование ни твердых растворов, ни новых химических соединений. Как видно из диаграммы растворимости и данных таблиц, в интервале температур $-6,8\div 26,0^\circ\text{C}$ в системе кристаллизуются двухводный и четырехводный хлорат кальция, при $-27,2\div -12,0^\circ\text{C}$ четырех- и шестиводный хлорат кальция, при $-40,3\div -17,0^\circ\text{C}$ совместно кристаллизуются лед, шестиводный хлорат кальция и НМЭА, а при $-52,0\div -24,6^\circ\text{C}$ система характеризуется наличием льда и НМЭА. Исходя из физико-химических свойств НМЭА в растворе хлорат-хлорид кальциевого дефолианта а также его физиологической активности на растениях рекомендуемая норма НМЭА в составе раствора дефолианта составляет до 3,0%.

Для обоснования процесса получения нитрата моноэтаноламмония нами изучен процесс нейтрализации 52%-ного раствора азотной кислоты моноэтаноламином. При этом, в результате взаимодействия азотной кислоты с моноэтаноламином образуется 68,0%-ный насыщенный раствор нитрата моноэтаноламмония со значением pH 5,7-5,8 и температурой

кристаллизации $-3,5^\circ\text{C}$. Исследованиями установлено, что в процессе нейтрализации повышается температура и значения pH вновь образующихся растворов. При этом, чем больше скорость подачи моноэтаноламина, тем больше повышение температуры раствора и степени разложения этаноламина. Максимальное разложение этаноламина наблюдается при скорости подачи моноэтаноламина $0,30\text{ дм}^3/\text{с}$. Повышение температуры раствора также приводит к потере моноэтаноламина. Так, при 40°C и скорости подачи моноэтаноламина $0,20\text{ дм}^3/\text{с}$ разложение моноэтаноламина составляет 2,442%. При 20 и 30°C этот показатель 0,198%; 1,594% (табл.2).

Из результатов этих исследований следует, что для получения насыщенного раствора нитрата моноэтаноламмония целесообразно аммонизировать 52%-ный раствор азотной кислоты со скоростью подачи этаноламина $0,15\text{-}0,20\text{ дм}^3/\text{с}$ при интенсивном перемешивании при 20°C , где потеря моноэтаноламина минимальна и не превышает 0,198%.

Таблица 2.

Зависимость потери моноэтаноламина от скорости подачи моноэтаноламина при нейтрализации 52%-ного раствора азотной кислоты

Скорость подачи моноэтаноламина, $\text{дм}^3/\text{с}$	Температура, $^\circ\text{C}$	Степень разложения моноэтаноламина, % (отн.)
1	2	3
0,01	20	0,010
0,05	“	0,038
0,10	“	0,095
0,15	“	0,173
0,20	“	0,198
0,25	“	0,239
0,30	“	0,304
0,01	30	0,887
0,05	“	1,221
0,10	“	1,280
0,15	“	1,392
0,20	“	1,594
0,25	“	1,912
0,30	“	2,896
0,01	40	1,108
0,05	“	1,521
0,10	“	1,920
0,15	“	2,192
0,20	“	2,442
0,25	“	2,912
0,30	“	3,396

Изучено взаимодействие компонентов и физико-химические свойства растворов в системе $[\text{52,0\%HNO}_3 + \text{48,0\%H}_2\text{O}] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$. Определены

температуры кристаллизации, вязкость, плотность и pH растворов в зависимости от содержания компо-

нентов. На основе полученных данных (табл. 3) построена диаграмма «состав-свойство» системы $[52,0\% \text{HNO}_3 + 48,0\% \text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ (рис.4).

Таблица 4.

Температура кристаллизации, вязкость, плотность и pH растворов системы $[52,0\% \text{HNO}_3 + 48,0\% \text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

СОДЕРЖАНИЕ КОМПОНЕНТОВ, %		Темп-ра крист., °C	Вязкость, (η), мм ² /с	Плотность, (d), кг/м ³	pH
$[52\% \text{HNO}_3 + 48\% \text{H}_2\text{O}]$	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$				
100,0	-	-17,8	1,88	1328,0	0,21
96,0	4,0	-19,0	3,05	1175,0	0,50
90,0	10,0	-24,8	4,22	909,40	0,62
84,0	16,0*	-36,0	5,28	753,12	0,94
80,0	20,0	-20,2	8,14	765,80	2,30
72,0	28,0	-4,0	12,03	792,00	3,84
60,0	40,0	-0,2	15,56	800,61	5,48
53,0	47,0	-1,0	16,20	811,83	5,60
46,0	54,0	-8,0	16,18	820,00	6,78
40,0	60,0*	-21,0	15,77	824,76	7,44
36,0	64,0	-6,0	15,18	830,54	7,80
32,0	68,0	-3,2	14,02	838,01	8,25

Рисунок 4. Зависимость изменения температуры кристаллизации (1), pH среды (2), вязкости (3) и плотности (4) растворов системы $[52\% \text{HNO}_3 + 48\% \text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ от содержания компонентов

Согласно приведенным данным система характеризуется наличием трех ветвей кристаллизации с явными изломами на кривой растворимости (рис.4, кривая 1). Кристаллизация льда на кривой растворимости системы продолжается до 16,0%-ного содержания моноэтаноламина при $-36,0^\circ\text{C}$. С этой точки начинаются ветвь кристаллизации соединения $\text{HNO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, которая продолжается до 60,0%-ного содержания моноэтаноламина. Начиная с $-21,0^\circ\text{C}$ при концентрации моноэтаноламина выше 60,0% в системе кристаллизуется чистый моноэтаноламин.

Анализ кривой «состав - pH» показывает, что с увеличением концентрации моноэтаноламина значения pH растворов постепенно повышается (рис.4, кривая 2). В области кристаллизации льда pH растворов азотной кислоты с моноэтаноламином повышаются с 0,21 до 0,94. Соединение $\text{HNO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ кристаллизуются в области pH 0,96-7,44. Области кристаллизации моноэтаноламина соответствует раствор с высоким значением pH среды выше 7,44.

Значения вязкости растворов исследуемой системы повышаются с 1,88 до 14,02 мм²/с, в двойных точках, отвечающих кристаллизации льда с нитратом моноэтаноламмония и нитрата моноэтаноламмония с

моноэтаноламином, имеются изломы, которые характеризуются значениями 5,28 и 15,77 мм²/с соответственно.

На диаграмме «состав-плотность» данной системы с повышением концентрации моноэтаноламина наблюдается понижение значений плотности вновь образующихся растворов. Из полученных результатов следует, что при нейтрализации 52%-ного раствора азотной кислоты моноэтаноламином до мольного соотношения компонентов 1:1 образуется 68,0%-ный раствор нитрата моноэтаноламмония характеризующийся хорошими физико-химическими свойствами.

Таким образом, на основе проведенных исследований изучено взаимное влияние и получены данные по растворимости компонентов в сложных водных

системах с участием хлората и хлорида кальция, карбамида, этанола и нитрата моноэтаноламмония. Выявлено высаливающее действие компонентов друг на друга с ростом температуры и концентрации. Физико-химическое исследование компонентов в сложных системах показало возможность получения комплекснодействующего препарата, где сохраняются индивидуальность всех компонентов, их физико-химические и физиологические действия на растения. Данные полученные по изучению взаимного влияния компонентов и основных реологических свойств, вновь образующихся растворов будут являться основой для дальнейшей разработки принципиальной технологической схемы получения нового дефолианта.

Список литературы:

1. Хамдамова Ш.Ш., Тухтаев С. Изучение кинетики процесса конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия/Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. 2017. № 8(41). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5041>.
2. Хамдамова Ш.Ш. Разработка технологии получения комплекснодействующего хлораткальцийсодержащего дефолианта с использованием промышленных отходов. Автореф. дис....докт.наук. Ташкент, 2018. 61с.
3. Мельник Б.Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. Графики и номограммы. Изд.2-е перераб. и доп.: М.Химия, 1975. 544 с. Стр.195.
4. Тухтаев С., Кучаров Х., Юсупов А. Политерма растворимости системы мочевины - /52,0% хлорат кальция – 48% хлорид кальция/ - вода. Журн. неорг. химии. -1990. Т.34. вып.11. С. 2980-2982.
5. Кучаров Х. Физико-химические исследования и разработка технологии малотоксичных дефолиантов хлопчатника: дис....докт.техн.наук. Ташкент, 1993. 350 с.
6. Хамдамова Ш.Ш., Тухтаев С.Т., Мирсалимова С.Р., Аскарова М.К. Комплекснодействующие дефолианты. Т.: Навруз, 2017. -186с.
7. Хайдаров Г.Ш, Кучаров Х., Тухтаев С. Политерма растворимости системы $Mg(ClO_3)_2 - HOCH_2CH_2.NH_2 - H_2O$ // Узб. хим. журн.-1998.-№1.-С.26-28.
8. Эргашев Д.А. Получение комплекснодействующего дефолианта на основе хлоратов и физиологически активных соединений.: Автореф.дис....доктора философии. – Ташкент, 2017. -50с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ МЫТОГО ОБОЖЖЕННОГО ФОСКОНЦЕНТРАТА ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Умаров Шавкат Исомиддинович

*ст. преподаватель Джизакского государственного педагогического института,
Республика Узбекистан, г. Джизак
E-mail: <mailto:sherzod0108@mail.ru>*

Нуриддинов Уктам Бахриддинович

*преподаватель Джизакского государственного педагогического института,
Республика Узбекистан, г. Джизак*

Усманов Илхам Икрамович

*ст. науч. сотр. Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Мирзакулов Холтура Чориевич

*проф. Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru*

RESEARCH OF THE PROCESS OF ENRICHMENT WASHED BURNED PHOSCONCENTRATE OF CENTRAL KYZYLKUM EXTRACTION PHOSPHORIC ACID

Shavkat Umarov

*senior teacher of Jizak State pedagogical institute,
Republic of Uzbekistan, Jizak*

Uktam Nuriddinov

*teacher of Jizak State pedagogical institute,
Republic of Uzbekistan, Jizak*

Ilham Usmanov

*senior scientific employee of Tashkent institute of chemical technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Kholtura Mirzakulov

*professor of Tashkent institute of chemical technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований по обогащению мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов экстракционной фосфорной кислотой. Исследовано влияние соотношения фоссырья – ЭФК – от 1:3 до 1:8 на состав сгущенного осадка и суспензии и показано, что с увеличением доли ЭФК при обогащении в сгущенном осадке снижается содержание $P_2O_{5\text{общ}}$ и CaO. Кальциевый модуль при этом повышается с 1,51 до 1,98. Оптимальным соотношением является 1:6, при котором не наблюдается извлечение P_2O_5 в раствор обогащения, а содержание CaO максимально. Разработана технологическая схема обогащения фосфорита ЭФК и переработки растворов обогащения.

ABSTRACT

Results of researches on enrichment washed burnt phosconcentrate of the Central Kyzylkum with extraction phosphoric acid are presented. Parity influence phosraw materials is investigated: EPA ratio from 1:3 to 1:8 on the composition of the condensed deposit and suspension was studied, and it was shown that with an increase in the proportion of EPA during enrichment in the condensed precipitate, the $P_2O_{5\text{total}}$ and CaO content decreases. The calcium module increases from 1.51 to 1.98. The optimum ratio is 1:6, at which P_2O_5 extraction into the enrichment solution is not observed, and

the CaO content is maximum. Development technological scheme of enrichment of phosphorite EPA and processing of enrichment solutions.

Ключевые слова: мытый обожженный фосконцентрат, экстракционная фосфорная кислота, сгущенный осадок, декантация, кальциевый модуль.

Keywords: washed burnt phosconcentrate, extraction phosphoric acid, the condensed deposit, decantation, calcium module.

Фосфорная промышленность Узбекистана базируется на переработке местных фосфоритов Центральных Кызылкумов [2; 9]. На предприятия поступает мытый обожженный фосконцентрат (МОФК) Центральных Кызылкумов (ЦК) с содержанием P_2O_5 не менее 26,0% P_2O_5 [13]. Отличительной особенностью МОФК от других видов фосфатного сырья является высокий кальциевый модуль (1,9-2,1) и наличие в его составе до 17% свободного оксида кальция. При производстве экстракционной фосфорной кислоты свободный оксид кальция способствует повышению температуры процесса разложения в экстракторе до 95-100°C и выше, что активизирует коррозионную способность фосфорной кислоты и приводит к образованию агломератов полугидрата сульфата кальция, забивающих экстрактор [3].

Исследованиям процессов обогащения фосфоритов ЦК посвящено множество публикаций [1; 8; 11; 12]. Все работы в основном проводились с фосфатной рудой, использованием минеральных и органических кислот, образованием многотоннажных растворов обогащения и не нашли применения в промышленных условиях. Поэтому наши исследования направлены на обогащение МОФК, поставляемые объемы которого в несколько раз меньше добываемой руды.

Для исследований использовали МОФК состава (масс. %): 26,20 P_2O_5 , 57,70 $CaO_{\text{общ.}}$, 17,02 $CaO_{\text{св.}}$, кальциевый модуль 2,202 и экстракционную фосфорную кислоту состава (масс. %): P_2O_5 – 17,98; CaO – 0,31; MgO – 1,12; Fe_2O_3 – 0,93; Al_2O_3 – 1,36; SO_3 – 2,32; F – 1,25. Процесс обогащения проводили при 25°C и продолжительности выщелачивания 30 минут. Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами [7; 8; 14].

Проведенные ранее исследования показали возможность обогащения МОФК растворами ЭФК при соотношении МОФК:ЭФК = 1:(5-8) и получении обогащенного фосконцентрата с кальциевым модулем 1,6 [5; 6; 10]. Для разделения жидкой и твердой фаз использована фильтрация. Процесс фильтрации больших объемов пульпы обогащения весьма затруднительный. Поэтому дальнейшие исследования проводили в условиях, близких к промышленным, с использованием для разделения фаз метода декантации. Исследовано влияние соотношения МОФК:ЭФК от 1:3 до 1:8 на процесс обогащения с разделением пульпы обогащения на сгущенный осадок крупной фракции МОФК и суспензию ЭФК и мелких частиц методом декантации. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние соотношения МОФК:ЭФК на химический состав сгущенного осадка

№	МОФК:ЭФК	Состав сгущенного осадка, масс. %					
		P_2O_5 общ.	P_2O_5 водн.	CaO	MgO	H_2O	CaO/P_2O_5
1	1:3,0	26,22	7,60	28,12	0,61	29,88	1,51
2	1:4,0	25,27	8,84	24,91	0,66	32,85	1,52
3	1:5,0	24,79	9,62	23,51	0,72	34,37	1,55
4	1:6,0	24,75	9,86	23,97	0,80	34,90	1,61
5	1:7,0	24,20	9,91	25,01	0,90	37,61	1,75
6	1:8,0	22,70	9,95	25,25	1,02	43,30	1,98

Увеличение доли экстракционной фосфорной кислоты приводит к снижению P_2O_5 с 26,22% до 22,70% в сгущенном осадке. При этом водная форма P_2O_5 повышается с 7,60% до 9,95%, а содержание CaO с 28,12% снижается до 23,51-23,97% при соотношении МОФК:ЭФК 1:(5-6) и затем повышается до 25,25% при соотношении 1:8.

В таблице 2 приведены данные изменения состава суспензии в зависимости от изменения соотношения МОФК:ЭФК.

Содержание общей формы P_2O_5 повышается с 17,69% при соотношении МОФК:ЭФК = 1:3 до 18,62% при соотношении МОФК:ЭФК = 1:6 и затем снижается до 17,81% соотношении МОФК:ЭФК = 1:8. При этом содержание $CaO_{\text{общ.}}$ снижается с 9,15% до 4,96%. Причем при соотношении

Таблица 2.

Влияние соотношения МОФК:ЭФК на химический состав суспензии

№	МОФК:ЭФК	Состав суспензии, масс. %				
		P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ водн.	CaO	MgO	H ₂ O
1	1:3,0	17,69	14,23	9,15	0,68	54,50
2	1:4,0	18,17	15,36	7,96	0,49	61,47
3	1:5,0	18,28	15,91	6,87	0,37	62,10
4	1:6,0	18,62	16,08	7,81	0,28	56,95
5	1:7,0	18,07	16,39	6,07	0,23	57,49
6	1:8,0	17,81	17,23	4,96	0,20	61,17

МОФК:ЭФК от 1:4 до 1:6 содержание CaO практически не изменяется и составляет 6,73-7,96%. Снижение CaO при соотношениях 1:7 и меньше объясняется разубоживанием раствора. Это подтверждается и снижением CaO в составе жидкой фазы, полученной после фильтрации суспензии (табл. 3).

Увеличение содержания P₂O₅общ. в жидкой фазе при соотношениях МОФК:ЭФК свыше 1:6 объясняется разложением МОФК с выделением в раствор фосфорной кислоты. Оптимальным параметром обогащения МОФК экстракционной фосфорной кислотой является соотношение МОФК:ЭФК = 1:6. При этом не наблюдается извлечения P₂O₅ в растворы обогащения, а содержание CaO максимальное.

Таблица 3.

Влияние соотношения МОФК:ЭФК на химический состав осветленной жидкой фазы суспензии

№	МОФК:ЭФК	Состав осветленной жидкой фазы, масс. %			
		P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ водн.	CaO	MgO
1	1:6,0	17,67	17,30	2,44	0,30
2	1:7,0	18,31	17,59	1,88	0,21
3	1:8,0	19,00	17,88	1,35	0,12

Изучены реологические свойства суспензии и осветленной части суспензии после обогащения МОФК экстракционной фосфорной кислотой и де-

кантации. Для исследования использовали суспензию, полученную при соотношении МОФК:ЭФК = 1:6. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Влияние температуры на изменения плотности и вязкости суспензии и осветленной части суспензии при обогащении МОФК экстракционной фосфорной кислотой

№	Раствор обогащения	Плотность, г/см ³				Вязкость, сПа			
		20°C	40°C	60°C	80°C	20°C	40°C	60°C	80°C
1	Суспензия	1,322	1,308	1,295	1,283	5,072	3,190	2,020	1,540
2	Осветленная часть суспензии	1,240	1,232	1,225	1,218	3,010	1,980	1,490	1,210

Из таблицы видно, что плотность осветленной части с повышением температуры снижается с 1,240 г/см³ при 20°C до 1,218 г/см³ при 80°C. Зависимость изменения плотности от температуры имеет прямолинейный характер. Аналогичная закономерность наблюдаются и для суспензии. Плотность суспензии в интервале температур 20-80°C изменяется от 1,322 г/см³ до 1,283 г/см³.

Вязкости осветленной жидкой фазы и суспензии изменяются от 3,010

сПа до 1,210 сПа и от 5,072 сПа и от 5,072 сПа до 1,540 сПа соответственно.

Таким образом, полученные результаты показывают принципиальную возможность обогащения МОФК растворами экстракционной фосфорной кислоты до кальциевого модуля 1,610 в сгущенной части обогащения и разделение жидкой и твердой фаз декантацией.

На основе результатов фосфорнокислотного обогащения МОФК Центральных Кызылкумов разработана принципиальная технологическая схема обогащения и переработки полученного фосконцентрата на экстракционную фосфорную кислоту. Сущность технологического процесса заключается в выщелачивании оксида кальция МОФК Центральных Кызылкумов растворами фосфорной кислоты с получением сгущенного влажного фосконцентрата и раствора обогащения в виде суспензии из экстракционной фосфорной кислоты, мелких частиц МОФК и образующегося дикальцийфосфата. Разделение проводят методом декантации, жидкую фазу перерабатывают на аммофосфат, одинарные фосфорные удобрения или соли фосфорной кислоты технического и кормового назначения. Твердую фазу разлагают серной кислотой в присутствии оборотной фосфорной кислоты с получением продукционной

экстракционной фосфорной кислоты, которую направляют на обогащение новой порции МОФК Центральных Кызылкумов.

Принципиальная технологическая схема фосфорнокислотного обогащения МОФК Центральных

Кызылкумов и переработки фосконцентрата на экстракционную фосфорную кислоту представлена на рисунке 1.

Рисунок 1. Технологическая схема фосфорнокислотного обогащения МОФК и переработки на экстракционную фосфорную кислоту

МОФК пневмотранспортом загружается в приемный бункер дозатора (поз. 2) и поступает в реактор-выщелачиватель (поз. 1), куда одновременно через расходомер поступает производственная экстракционная фосфорная кислота. Из реактора-выщелачивателя пульпа поступает в отстойник (поз. 3) и разделяется на жидкую фазу – суспензию, состоящую из экстракционной фосфорной кислоты, мелких частиц МОФК и дикальцийфосфата, и сгущенную влажную твердую фазу – обогащенный фосконцентрат. Жидкая фаза направляется на переработку, а твердая фаза поступает в экстрактор (поз. 4) на разложение смесью серной и оборотной фосфорной кислот. Образующаяся пульпа подается на вакуумно-фильтровальную установку, разделяется на жидкую – производственную экстракционную фосфорную кислоту – и твердую фазу. Твердая фаза – фосфогипс – промывается водой и выгружается в отвал.

Часть производственной экстракционной фосфорной кислоты и промывные воды в виде оборотной экстракционной фосфорной кислоты возвращаются в экстрактор. Производственная экстракционная фосфорная кислота подается в реактор-выщелачиватель для обогащения МОФК Центральных Кызылкумов.

На рисунке 2 представлена блок-схема фосфорнокислотного обогащения МОФК Центральных Кызылкумов, получения из него экстракционной фосфорной кислоты и дальнейшей переработки растворов обогащения.

На рисунке 3 представлена схема материальных потоков обогащения МОФК экстракционной фосфорной кислотой и материальный баланс с применением фильтрации, а на рисунке 4 – схема материальных потоков и материальный баланс обогащения МОФК экстракционной фосфорной кислотой с концентрацией 18% P_2O_5 с применением для разделения жидкой и твердой фаз обогащения метода декантации.

Для обогащения 1000 кг МОФК необходимо 6000 кг ЭФК ($T:Ж = 1:6$). В результате выщелачивания свободного оксида кальция и разделения жидкой и твердой фаз методом декантации образуется 5760 кг суспензии, содержащей 19,98% $P_2O_{5обш.}$ В виде ЭФК, растворенного монокальцийфосфата и мелких частиц фосфорита и 1237 кг сгущенного осадка, содержащего 24,14% $P_2O_{5обш.}$ В виде крупных частиц фосфорита, ЭФК и растворенного монокальцийфосфата. Влажная твердая фаза сгущенного осадка содержит 33,97% CaO и 33,97% $P_2O_{5обш.}$ и имеет кальциевый модуль 1,6039.

Рисунок 2. Блок-схема фосфорнокислотного обогащения МОФК, получения экстракционной фосфорной кислоты и переработки растворов обогащения

Рисунок 3. Схема потоков и материальный баланс обогащения МОФК экстракционной фосфорной кислотой с применением фильтрации

Рисунок 4. Схема потоков и материальный баланс обогащения МОНФК экстракционной фосфорной кислотой с применением декантации

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность обогащения МОНФК Центральных Кызылкумов экстракционной фосфорной кислотой в производственных условиях с получением частично обессульфаченной и обесфто-

ренной экстракционной фосфорной кислоты с улучшенными технологическими показателями, которую можно перерабатывать на концентрированные фосфорсодержащие удобрения и соли фосфорной кислоты технического назначения и кормовой чистоты.

Список литературы:

1. Азотнокислотное обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов / З.К. Дехканов, Ш.С. Намазов, Б.Э. Султанов и др. // Химическая технология. Контроль и управление. – 2011. – № 4. – С. 5-11.
2. Беглов Б.М., Намазов Ш.С. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их переработка. – Ташкент: Ин-т общ. и неорг. химии АН РУз, 2013. – 460 с.
3. Волинскова Н.В. Разработка и усовершенствование технологии производства фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов: Дисс. ... д-ра техн. наук. – Ташкент, 2019. – 196 с.
4. Дехканов З.К. Разработка технологии азотнокислотного обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов с участием этанола: Дисс. ... канд. техн. наук. – Ташкент: Ин-т общ. и неорг. химии АН РУз, 2016. – 193 с.
5. Исследование процесса переработки фосфорнокислых растворов обогащения фосконцентрата Центральных Кызылкумов / Ш.И. Умаров, Г.Э. Меликулова, И.И. Усманов, Х.Ч. Мирзакулов // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – 2018. – № 6 (51) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6088> (дата обращения: 12.06.2019).
6. Исследование процесса снижения кальциевого модуля в мытом обожженном фосконцентрате Центральных Кызылкумов / Х.Ч. Мирзакулов, Ш.И. Умаров, А.У. Насриддинов, И.И. Усманов // Узбекский химический журнал. – 2015. – № 6. – С. 42-46.
7. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. – М.: Госхимиздат, 1982. – 352 с.
8. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М. Винник, Л.Н. Урбанов и др. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
9. Мирзакулов Х.Ч. Физико-химические основы и технология переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов. – Ташкент, 2019. – 416 с.
10. Обогащение мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов растворами фосфорной кислоты / Х.Ч. Мирзакулов, А.У. Насриддинов, Ш.И. Умаров и др. // Узбекский химический журнал. – 2016. – № 2. – С. 62-65.
11. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов концентрированной азотной кислотой / Б.Э. Султанов, З.М. Турсунова, А.У. Эркаев и др. // Узбекский химический журнал. – 2002. – № 3. – С. 3-7.

12. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов растворами уксусной кислоты / У.М. Турдалиев, А.Р. Сейтназаров, Ш.С. Намазов и др. // Химия и химическая технология. – 2012. – № 2. – С. 12-18.
13. O'z DSt 2825:2014. Фосфоритная продукция Ташкура. Общие технические условия. – Ташкент, 2014. – 7 с.
14. Шварценбах Х.Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ТРИКАРБАМИДОХЛОРАТ НАТРИЯ – НИТРАТА МОНОЭТАНОЛАММОНИЯ – ВОДА

Тураев Кахрамон Абдижалилович

*стажёр-следователь, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент*

Тогашаров Ахат Салимович

*д-р техн. наук, главный научный сотрудник
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент*

Шукуров Жамшид Султонович

*д-р хим. наук, главный научный сотрудник
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент*

Тухтаев Сайдирахал

*д-р хим. наук, академик, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ionxahat@mail.ru*

THE STUDY OF SOLUBILITY AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE SYSTEM THREEUREACHLORATE SODIUM – NITRATA MONOETHANOLAMMONIUM – WATER

Kahramon Turaev

*trainee investigator
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Akhat Toghasharov

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

Jamshid Shukurov

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

Saydiaral Tukhtayev

*Doctor of Science, academician,
Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Исследована растворимость компонентов в системе $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ визуально-политермическим методом. Система изучена с помощью десяти внутренних разрезов, на основе которых построена политермическая диаграмма растворимости системы. Поверхность ликвидуса политермической диаграммы растворимости системы разделяется на поля кристаллизации льда, карбамида, трикарбаминохлората натрия, нитрата моноэтаноламмония и соединения состава $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$. Изучена зависимость изменения физико-химических свойств растворов от состава компонентов системы $[\text{70}\% \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{30}\% \text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$ методом растворимости, плотности и вязкости. Построена диаграмма «состав-свойства» данной системы. На диаграмме «состав-свойства» наблюдаются три излома, соответствующих двойным точкам совместной кристаллизации трех различных твердых фаз - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$ и

$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$. Изучением диаграммы растворимости и реологических свойств растворов системы $[\text{70\%NaClO}_3\cdot\text{3CO}(\text{NH}_2)_2+\text{30\%H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$, нами установлено образование нового соединения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$. Соединение выделено в кристаллическом состоянии из предполагаемой области ее кристаллизации и идентифицировано химическим и физико-химическими методами анализа.

Полученные данные по растворимости компонентов в изученной системе могут служить научной основой при получении нового комплексно действующего препарата на основе трикарбамидохлората натрия и нитрата моноэтаноламмония.

ABSTRACT

Solubility of components in the system $\text{NaClO}_3\cdot\text{3CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ visually polythermal method. The system was studied using ten internal cuts, on which is built polytermic solubility diagram of the system. The surface of the liquidus polythermal solubility diagram of the system is divided into fields of ice crystallization, urea, sodium trikarbamidohlorata, nitrata monoetanolammoniya and compound composition $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$. The dependence of changes in physical and chemical properties of solutions of the composition of the components of the system $[\text{70\% NaClO}_3\cdot\text{3CO}(\text{NH}_2)_2+\text{30\%H}_2\text{O}]\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$ by solubility, density and viscosity. The diagram "structure-property" of the system. The diagram "structure-properties" observed three break corresponding to double the points co-crystallization of three different solid phases - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$ and $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$. The study charts the solubility and rheological properties of the system solutions $[\text{70\%NaClO}_3\cdot\text{3CO}(\text{NH}_2)_2+\text{30\%H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$, we have established the formation of a new compound $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$. The compound isolated in the crystalline state of the intended its crystallization and identified the chemical and physico-chemical methods of analysis.

The data on the components of the solubility in the studied system can serve as the scientific basis for the preparation of a new complex of active drug based on sodium trikarbamidohlorata and nitrata monoetanolammoniya.

Ключевые слова: политерма, растворимость, поля кристаллизации, двойные и тройные узловые точки, трикарбамидохлорат натрия, нитрата моноэтаноламмония, дефолианты.

Keywords: polytherma, solubility, crystallization area, double and triple main points, threeureachlorate sodium, nitrata monoethanolammonium, defoliant.

В данном сообщении приводятся результаты исследования растворимости водной системы, состоящей из трикарбамидохлората натрия и нитрата моноэтаноламмония в широком температурном и концентрационном интервале, которые отсутствуют в литературе, но имеют определенный научный и практический интерес в области получения полифункциональнодействующих дефолиантов.

В связи с этим, нами впервые была изучена система $\text{NaClO}_3\cdot\text{3CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Для исследований были использованы трикарбамидохлорат натрия, который синтезирован путём введения в плав карбамида хлората натрия при мольном соотношении 3:1. После образования гомогенного расплава исходных компонентов, охлаждением выделяли кристаллы соединения $\text{NaClO}_3\cdot\text{3CO}(\text{NH}_2)_2$.

Для идентификации полученного нового соединения были использованы химический и физико-химический методы анализа. При количественном химическом анализе жидких и твердых фаз, содержание хлорат-иона определяли объемным перманганатометрическим методом [1], натрий - методом пламенной фотометрии [2], содержание хлор-иона методом Мора [3], элементный анализ на углерод, азот, водород проводили согласно методики [4]. Термический анализ исследуемых новых фаз проводили на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей [5].

Растворимость в системе $\text{NaClO}_3\cdot\text{3CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, являющейся боковой стороной системы $\text{NaClO}_3\cdot\text{3CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ изучена в интервале температур от $-18,0$ до 86°C . На кривых растворимости системы установлены ветви кристаллизации льда, карбамида, трикарбамидохлората натрия. Полученные

результаты согласуются с литературными данными приведенными в работе [6].

Нитрата моноэтаноламмония синтезировали на основе моноэтаноламина и 57,87% ной азотной кислоты, взятых при мольном соотношении 1:1. Растворимость в воде бинарной системы $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ изучена нами в интервале температур от $-38,0$ до 0°C . Растворимость в воде системы $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ характеризуется наличием двух ветвей кристаллизации льда и $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$. Первая ветвь кристаллизации отвечает кристаллизации льда, а вторая - $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$. Эвтектическая точка системы соответствует температуре $-38,0^\circ\text{C}$, концентрации 61,1% $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$ и 38,9% H_2O .

Растворимость системы $\text{NaClO}_3\cdot\text{3CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ изучена с помощью десяти внутренних разрезов. На основе результатов изучения бинарных систем и внутренних разрезов построена полная политермическая диаграмма данной системы в интервале температур от $-42,0$ до 70°C .

На фазовой диаграмме растворимости системы $\text{NaClO}_3\cdot\text{3CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ разграничены поля кристаллизации: льда, карбамида, трикарбамидохлората натрия, нитрата моноэтаноламмония и соединения состава $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$. Указанные поля сходятся в двух тройных узловых точках системы, для которых определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации, которые приведены в таблице 1 и рис.1.

Рисунок 1. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Таблица 1.

Двойные и тройные точки системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, %			Температура кристалл., °C	Твердая фаза
$\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$	H_2O		
46,0	-	54,0	-18,0	Лед+ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
39,6	13,9	46,5	-21,0	То же
23,1	43,0	36,9	-31,0	-//-
21,1	52,8	26,1	-34,8	Лед+ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$
19,2	52,6	28,2	-34,0	Лед+ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$
12,9	52,4	34,7	-32,4	То же
6,4	56,2	37,4	-33,6	-//-
4,4	62,2	33,4	-42,0	Лед+ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3 + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$
-	61,1	38,9	-38,0	Лед+ $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$
3,5	67,8	28,7	-32,4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3 + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$
2,6	78,1	19,3	-18,7	То же
9,4	84,7	5,9	-13,2	-//-
37,6	62,4	-	-6,0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$
35,3	60,3	4,4	-11,6	То же
23,5	53,8	22,7	-25,6	-//-
74,6	-	25,4	27,8	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
71,2	5,8	23	26,0	То же

На диаграмме растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ через каждые 10°C нанесены изотермы растворимости. Построены проекции политермических кривых на соответствующие боковые водные стороны системы. Из диаграммы растворимости видно (рис.2), что в исследованной системе происходит образование нового соединения состава $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$. Для идентификации нового соединения нами из предполагаемой области кристаллизации были выделены кристаллы со-

единения и изучены химическим и физико-химическим методами анализа. Химический анализ дал следующие результаты:

найденно масс. %: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -32,55; $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ -33,08; HNO_3 -34,37

вычислено масс. %: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -32,6; $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ -33,15; HNO_3 -34,25

Оно хорошо растворимо в воде. При -10 и 0°C соответственно растворяется 68,2 и 77,9%. А в органических растворителях – в ацетоне и бензоле не растворяется, а этиловом спирте хорошо растворяется.

Рисунок 2. Дериwатoгpамма соединения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$

Изучено термическое поведение полученного соединения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$ (рис.2.). Из дериватограммы нового соединения видно, что характерными термоэффектами кривых нагревания соединения являются эндо- и экзотермическое разложения соединения, распад его продуктов. Эндотермические эффекты наблюдаются при 100, 190 и 280°C , убыль массы при этом составляет соответственно, 1,43, 35,72 и 73,58 %. А в трех экзотермических эффектах с максимумами 357, 568 и 738°C происходит разложение соединения с потерей массы соответственно 96,08, 98,58 и 99,65%.

С целью обоснования процесса получения дефоланта на основе ТКХН (трикарбамидохлорат

натрия) и нитрата моноэтаноламмония, нами были изучены реологические свойства растворов в системе $[\text{70\%NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 30\%\text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$.

Система $[\text{70\%NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 30\%\text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$ изучена методом растворимости, плотности и вязкости, результаты которых приведены в таблица 2. Построена диаграмма «состав-свойства» данной системы. На диаграмме «состав-свойства» наблюдаются три излома, соответствующих двойным точкам совместной кристаллизации трех различных твердых фаз (рис.3.).

Рисунок 3. Диаграмма «состав-свойства» системы $[70\%NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2 + 30\%H_2O] - H_2NC_2H_4OH \cdot HNO_3$ при $20^\circ C$, в зависимости от количества добавки $H_2NC_2H_4OH \cdot HNO_3$. (температура кристаллизации (1); вязкость (2); плотность (3))

Таблица 2.

Физико-химические и реологические свойства системы
 $[70\%NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2 + 30\%H_2O] - H_2NC_2H_4OH \cdot HNO_3$

Содержание компонентов, %		Темпа. крист., $t, ^\circ C$	Плот-ность, $d, г/см^3$	Вязкость η , $мм^2/с$	Твердая фаза
$70\%NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2 + 30\%H_2O$	$H_2NC_2H_4OH \cdot HNO_3$				
100	-	19,8	1,354	2,933	$CO(NH_2)_2$
87,9	12,1	14,6	1,344	3,220	То же
65,2	34,8	5,2	1,332	3,742	-//-
61,0	39,0	2,6	1,326	3,821	-//-
54,5	45,5	-2,8	1,324	3,960	-//-
43,1	56,9	-16,2	1,300	4,112	$CO(NH_2)_2 + CO(NH_2)_2 \cdot NH_2C_2H_4OH \cdot HNO_3$
40,1	59,9	-9,8	1,308	4,372	$CO(NH_2)_2 \cdot NH_2C_2H_4OH \cdot HNO_3$
20,1	79,9	10,2	1,293	4,876	То же
14,8	85,2	-12,8	1,286	4,921	$CO(NH_2)_2 \cdot NH_2C_2H_4OH \cdot HNO_3 + NH_2C_2H_4OH \cdot HNO_3$
8,3	91,7	-9,2	1,280	5,720	$NH_2C_2H_4OH \cdot HNO_3$

Исследованиями установлено, что при добавлении (56,9 % ного) нитрата моноэтаноламмония к насыщенному раствору ТКХН наблюдается снижение температуры кристаллизации раствора от $19,8$ до $-16,2^\circ C$. В эвтектической точке происходит кристаллизация трех твердых фаз - $CO(NH_2)_2$, $CO(NH_2)_2 \cdot NH_2C_2H_4OH \cdot HNO_3$ и $NH_2C_2H_4OH \cdot HNO_3$. Как показали исследования растворимости, дальнейшее увеличение концентрации нитрата моноэтаноламмония в насыщенном растворе системы от 56,9 до 85,2% приводит к повышению температуры кристаллизации от $-16,2$, до $-12,8^\circ C$, вязкости от 4,11, до 4,92 $мм^2/с$ и снижению плотности от 1,30, до 1,286 $г/см^3$. Увеличение содержания нитрата моноэтаноламмония в растворе системы

$[70\%NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2 + 30\%H_2O] - H_2NC_2H_4OH \cdot HNO_3$ более 85,2% приводит к повышению температуры кристаллизации от $-12,8$ до $-9,2$, а плотности растворов от 4,921 до 5,720 $г/см^3$ и при этом снижается вязкость раствора с минимальным значением, в порядке 0,045 $мм^2/с$.

Таким образом, при изучении диаграммы растворимости и реологических свойств растворов системы $[70\%NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2 + 30\%H_2O] - H_2NC_2H_4OH \cdot HNO_3$, нами установлено образование нового соединения $CO(NH_2)_2 \cdot NH_2C_2H_4OH \cdot HNO_3$, которое идентифицировано и подтверждено химическим и физико-химическими методами анализа. Получены новые сведения о реологических свойствах и растворимости компонентов системы и построена

диаграмма «состав-свойства» изученной системы.
Эти данные являются научной основой разработки

технологии получения новых дефолиантов хлопчатника.

Список литературы:

1. ГОСТ 12257 – 93 Хлорат натрия. Технические условия. – М.: Изд – во стандартов. -1994. -№ 349.
2. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. -М.: Химия. 1967.- 307 с.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия. 1965.-КН. вторая. – 376 с.
4. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. 1975. – 224 с.
5. Практическое руководство по термографии / Берг Л.Г., Брумистрова Н.П., Озерова М.И., Пуринов Г.Г. – Казань: Изд-во Казанского университета, 1976. -222 с.
6. Тухтаев С., Кучаров Х., Солоев О. Растворимость в системе $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$. Узб. хим. журн. 1993. № 5. С. 11-13.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ФОСФОЛИПИДНОГО ПАВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Уринов Собир Насиллоевич

*преподаватель филиала Российского Государственного университета нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина в г. Ташкенте,*

Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: nasilloyevich@gmail.com

Сагдуллаева Дилафруз Саидакбаровна

*канд. тех. наук, докторант института биоорганической химии
имени А. Садикова при Академии Наук Республики Узбекистан,*

Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: nasilloyevich@gmail.com

Тураев Аббосхон Сабирханович

*д-р хим. наук, академик Академии Наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент*

E-mail: nasilloyevich@gmail.com

Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович

*д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории «Коллоидная химия»
Института общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент*

E-mail: nasilloyevich@gmail.com

APPLICATION OF TECHNICAL PHOSPHOLIPIDIC SURFACTANTS IN THE PRODUCTION OF ANTI-CORROSION DRILLING SOLUTIONS

Sobir Urinov

*Lecturer, branch of the Russian State University of Oil and Gas (National Research University)
named after I.M. Gubkina in Tashkent,
Uzbekistan, Tashkent*

Dilafuz Sagdullaeva

*cand. tech. sciences, doctoral student, Institute of Bioorganic Chemistry
named after A. Sadikov at the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Abboskhon Turaev

*doc. chem. sciences, academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Saidakbar Abdurakhimov

*Doctor of technical sciences, professor, chief researcher of the "Colloid chemistry" laboratory
of the Institute of general and inorganic chemistry, Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье приведены основные аспекты применения фосфолипидных ПАВ, получаемых методом гидротации растительных масел. Представлен краткий обзор результатов исследования в виде таблиц, где видны преимущественные показатели фосфолипидных ПАВ по сравнению другими ПАВ, получаемых иными методами. На основе выявленных результатов исследования даны рекомендации по получению высокоэффективных глинистых растворов для бурения глубоких скважин нефти и газа с целью защиты установок от образования ржавчин и др.

ABSTRACT

The article describes the main aspects of the use of phospholipid surfactants obtained by the method of hydration of vegetable oils. A brief review of the results of the study is presented in the form of tables, where the primary indicators of phospholipid surfactants are visible in comparison with other surfactants obtained by other methods. Based on the revealed results of the study, recommendations are given on obtaining highly effective clay solutions for drilling deep oil and gas wells in order to protect the plants from rust formation, etc.

Ключевые слова: буровой раствор, глинистая водная суспензия, глинистый буровой раствор, глубина проходки долота, скважина, смазывающая и антикоррозионная добавка, коррозия, фосфолипидные ПАВ, гидротация, хлопковое масло, триацилглицерин, госсипол, окисление, жирные кислоты.

Keywords: drilling mud, clay aqueous suspension, clay drilling mud, bit depth, well, lubricating and anti-corrosion additive, corrosion, phospholipid surfactants, hydration, cottonseed oil, triacylglycerol, gossypol, oxidation, fatty acids.

Расширение добычи нефти и газа в Республике Узбекистан тесно связано с развитием технологий получения и применения буровых растворов. За последнее время из-за доступности и дешевизны в буровую практику широко применяют глинистые водные суспензии с различными добавками, которые в той или иной степени изменяют качество и глубину проходки долота.

Известно, что чем глубже осуществляется проходка в скважине, тем выше поднимается температура в буровом растворе. Это приводит к ухудшению свойств глинистой суспензии, запору на различных участках проходки скважины и коррозии металлических частей установки.

Одним из способов снижения таких отрицательных последствий является использование буровых растворов со смазывающими и антикоррозионными свойствами, что достигается применением эффективных эмульгаторов.

Применение технических фосфолипидных ПАВ при получении водно-жировых эмульсий для буровых работ на наш взгляд позволяет решить ряд вышеотмеченных проблем: смазка металлических соединений продлевает сроки их службы и значительно снижает их коррозию.

В этом аспекте определенный интерес представляют фосфолипидные ПАВ, получаемые методом гидротации растительных масел. Из них более перспективными считаются хлопковые масла, получаемые как прессовым, так и экстракционным способами. Преимущества гидротации хлопковых масел перед другими (подсолнечное, соевое, сафлоровое и т.п.) состоит в том, что в получаемых фосфолипидных ПАВ наряду с триацилглицеринами содержится до 30 % насыщенных жирных кислот и 2 % антиоксиданта – госсипола, которых нет в других растительных маслах. Кроме того, применение фосфолипидных ПАВ в буровых эмульсиях сокращает длительность процесса диспергирования глин и распределения других компонентов в растворе.

Ранее в нефтяной промышленности технические фосфолипидные ПАВ использовали при производ-

стве смазочных масел для гомогенного распределения их компонентов. Введение таких ПАВ в состав смазочных масел позволило предотвратить образование нежелательных продуктов полимеризации при их длительном хранении. В резинотехнических изделиях фосфолипидные ПАВ применяют для смазки изделия, а также как смачиватель красителей [1,2].

Нами изучены основные показатели фосфолипидных ПАВ, получаемых из прессового и экстракционного хлопковых масел методом их водной гидротации. Результаты анализов представлены в таблице №1.

Анализ данных в табл. №1 показывает, что прессовое хлопковое масло по сравнению с экстракционным относительно меньше содержит антиоксиданта-госсипола и суммы насыщенных жирных кислот. В этом плане экстракционное хлопковое масло превосходит прессовое и по цветности получаемых фосфолипидных ПАВ и особенно по показателю устойчивости к окислению (1200 мин).

Следует отметить, что фосфолипидные ПАВ под действием кислорода, тепла, лучистой энергии и других факторов легко окисляются. Это происходит в основном окислением ненасыщенных ($C_{18:2}$ и $C_{18:1}$) жирных кислот. Согласно перекисной теории первичными продуктами окисления фосфолипидов являются перекисные соединения различных типов (за рождение, продолжение, разветвление и обрыв цепи). В обоих случаях процесс окисления протекает при участии валентно-ненасыщенных осколков молекул, которыми являются свободные радикалы, обладающие высокой химической активностью. Причиной возникновения свободных радикалов могут быть в первую очередь сами молекулы кислорода, которые при комнатной температуре являются активными бирадикалами, способными отрываться от жирных кислот атомы водорода (особенно легко это происходит с атомами водорода, находящимися в α – положении к двойной связи). Кроме того, иницирующими радикалообразованием могут быть и ионы металлов переменной валентности, различные металлоорганические соединения и др.

Таблица 1.

Основные показатели фосфолипидных ПАВ, полученных из прессового и экстракционного хлопковых масел методом их водной гидратации

Фосфолипидные ПАВ полученные из	Цветность, м ² ·J ₂	Содержание, % от масла			Жирнокислотный состав, %				Устойчивость к окислению, мин.
		общий госсипол	каротиноиды	Коричневые пигменты	линолевая (C _{18:2})	олеиновая (C _{18:1})	пальмитиновая (C _{16:0})	стеариновая (C _{18:0})	
Прессового хлопкового масла	10,9	2,1	0,7	0,2	57,4	12,6	26,5	3,5	900
Экстракционного хлопкового масла	13,5	2,5	0,9	0,3	59,8	6,2	29,7	4,3	1200

Следовательно, в результате свободнорадикальных реакций, а также сложных превращений перекисей могут образоваться новые соединения с сопряженными двойными связями, эпокиси, различные карбонильные соединения и т.п.

Анализ многих образцов исходных растительных масел и получаемых из них фосфолипидных ПАВ показал, что суммарное содержание насыщенных жирных кислот в фосфолипидах больше, чем в самих триацилглицеринах. Из фосфолипидов фосфатидилхолины более стойки к окислению (например, в 100 раз по сравнению с фосфатидилэтанолами).

Механизм процесса окисления фосфолипидов аналогичен триацилглицериновому. При окислении фосфолипидов происходит снижение содержания ненасыщенных жирных кислот в результате образования по месту двойных связей первичных, а затем вторичных продуктов окисления. Высокая реакционная способность жирных кислот фосфолипидных ПАВ обосновывается за счет катализирующего действия аминогрупп и ионов металлов, содержание которых в них больше, чем в исходных растительных маслах.

Повышение температуры фосфолипидных ПАВ на 10 °С приводит к увеличению скорости окисления примерно в 2-3 раза.

Катализаторами окисления фосфолипидных ПАВ могут быть Fe⁺², Fe⁺³, Al⁺³, Sn⁺² и аминокислоты [3]. Причем, скорость накопления первичных и вторичных продуктов окисления зависит от содержания в них токоферолов.

Из природных веществ хлорофиллы и каротиноиды способствуют более интенсивному протеканию окисления ненасыщенных жирных кислот. Вторичные продукты окисления т.е. альдегиды способны вступать в аминокарбонильную реакцию.

Фосфатидилэтаноламины окисляются быстрее по сравнению с фосфатидилхолином вследствие более высокого содержания ненасыщенных жирных кислот.

Известно, что гидроперекиси, образуются в качестве первичных продуктов окисления жирных ненасыщенных кислот, нестабильны вследствие образования комплексов гидроперекиси и аминогруппы фосфатидилэтаноламина, которые разлагаются с образованием иминов (рис. 1).

Рисунок 1. Скелет иминовых связей

Как видно, наличие иминовых связей установлено по характерной полосе максимумом частоты (16655 см⁻¹), свидетельствующей о наличии группы C=N в спектре меланофосфатидов. Имины легко подвергаются реакции присоединения и полимеризации [4].

Можно утверждать, что фосфолипидные ПАВ обладают антиокислительными и ингибирующими свойствами, что дает основу к их использованию в глинистых буровых растворах. Здесь, механизм анти-

окислительного действия можно объяснить инаktivацией α-метиленовой группы кислотными фосфатидными группами продуктов расщепления фосфолипидов и инаktivацией гидроперекисей путем комплексобразования их с продуктами меланоидинообразования. Эффект синергизма наблюдали у кислых форм фосфолипидов, это же фиксировано в азотсодержащих группах фосфолипидов. Выявлено, что ингибирующее действие фосфолипидов обусловлено не

структурой их молекул, а наличием таких сопутствующих веществ, как токоферолы, аминокислоты или меланофосфатиды.

Проведенные исследования фосфолипидных ПАВ, полученных из прессового и экстракционного хлопковых масел, методом водной гидратации показывают, что их можно использовать при получении смазочных и антикоррозионных глинистых буровых растворов на водной основе. Основное требование к

таким растворам являются высокая термостабильность, хорошая смазочная способность для высокой скорости проходки и экологическая безопасность.

Благодаря комплексу уникальных свойств фосфолипидных ПАВ их применение в глинистых буровых растворах способствует решению вышеотмеченных проблем бурения скважин.

Для получения глинистых буровых растворов на водной основе использованы следующие рецептуры, которые представлены в таблице №2.

Таблица 2.

Составы глинистых буровых растворов и показатели свойств

№ рецептуры	Состав компонентов, кг/м ³				Вязкость, дПа·с	Водоотдача, см ³ /30мин	Ph
	Сода	Бентонит	CaCO ₃	Эмульгатор			
1	0,6	15,0	120	3,0 ^{x)}	12	12,0	10,1
2	0,6	15,0	120	3,0 ^{xx)}	12	12,0	9,7
3	0,5	15,0	150	5,0 ^{xxx)}	15	10,5	8,5
4	0,5	15,0	150	5,0 ^{xxxx)}	16	11,0	8,7

Примечание: x) и xx) - использованы известные эмульгаторы в качестве контрольного; xxx) и xxxx) – предлагаемые эмульгаторы в виде фосфолипидных ПАВ.

Из таблицы 2 видно, что использование предлагаемых ПАВ вместо известных позволяет улучшить реологические и технологические показатели глинистых буровых растворов.

Таким образом проведенные исследования позволяют получить высокоэффективные глинистые

растворы для бурения глубоких скважин нефти и газа, а также защищать установку от образования ржавчин и др. Присутствие госсипола и его производных препятствует процессам коррозии металла и смазывают их для продления сроков эксплуатации.

Список литературы:

1. Базаров Ж.Т., Абдурахимов С.А., Базаров Г.Р. Сравнительный анализ качественных показателей хлопковых соапстоков, получаемых рафинированием масла и его мицеллы // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2009. -№3. –С.31-33 (02.00.00 №3).
2. Базаров Ж.Т., Абдурахимов С.А., Базаров Г.Р. Получение агрегативно-устойчивых и высокодисперсных буровых растворов из местных полиминеральных глин // «Узбекский журнал нефти и газа». – Ташкент, 2009. - №1. –С.31-32 (02.00.00 №7).
3. Тошев Ш.О., Абдурахимов С.А., Адизов Б.З., Базаров Г.Р. Изучение термостойкости буровых растворов, получаемых из разработанных композиций Навбахорских глин. // Научный журнал Universum: Технические науки. Москва. – Москва, 2019. -№2 (59). –С.44-48 (02.00.00 №1).
4. Тошев Ш.О., Абдурахимов С.А., Адизов Б.З. Разработка технологии получения термо- и солестойких буровых растворов из полиминеральных глинистых композиций с использованием механо-химического способа их диспергирования // Узбекский журнал нефти и газа. Ташкент. - 2019. -№1. –С.35-36 (02.00.00 №7).

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНА ИЗ КОРЗИН ПОДСОЛНЕЧНИКА

Холдоров Баходир Баратович

Ph.D., Джизакский политехнический институт,

Узбекистан, г. Джизак

E-mail: xoldorov1977@mail.ru

AFFECTING FACTORS IN SEPARATION OF PECTIN FROM SUNFLOWER BASKETS

Bakhodir Kholdorov

Ph.D., Jizzakh Polytechnical Institute,

Uzbekistan, Jizakh

АННОТАЦИЯ

В статье изучена дороговизна щавелевой кислоты по сравнению с другими, что привело к ее частичной замене соляной кислотой и новым исследованиям в этом направлении.

ABSTRACT

The article examined the high cost of oxalic acid compared to others, led to its partial replacement with hydrochloric acid, and studies appeared in this direction.

Ключевые слова: пектин, выжимки, полисахарид, студень, экстракт, водорастворимые полисахариды, дистиллированная вода, спирт, порошок, лимонная кислота, водяная баня, фильтр, бязь, порошок.

Keywords: pectin, extracts, polysaccharide, jelly, extract, water-soluble polysaccharides, distilled water, refrigerator, powder, citric acid, water bath, filter, calico, powder.

При гидролизе пектина используются минеральные кислоты (HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4). При использовании щавелевой кислоты в качестве гидролизата достигается гидролиз пектинов клеточных стенок, состоящих из щелочноземельных металлов, и перевод пектина в виде макромолекул в экстракт [1-4].

Основными показателями в этой работе были количество пектина, извлеченного из единицы массы,

процентное содержание чистого пектина, степень этерификации и желеобразность готового продукта. Мы взяли увеличение концентрации кислоты в интервале от 0,1 до 0,1 ÷ 1,0. Результаты исследования показаны графически (рис. 1). Постоянная температура гидролиза на уровне $80 \pm 2^\circ\text{C}$ поддерживалась в течение 90 минут.

Рисунок 1. Пектин, полученный из единичной массы сырья при помощи различных кислот

Как видно из графика, желательно принять щавелевую кислоту в качестве гидролизата сырья. Этот 0,5% раствор кислоты дает возможность получить максимальное количество

пектина (8,3%). Дальнейшее увеличение концентрации органической кислоты не приведет к увеличению содержания пектина.

Из минеральных кислот хлористая кислота дает хорошие результаты. Водный раствор 0,6-0,7% этой кислоты позволяет максимально вырабатывать пектин. Однако следует помнить, что 0,6-0,7%-ный раствор соляной кислоты преобразует среду pH-1,3-1,5. Учитывая температуру гидролиза 80°C, нетрудно понять, насколько сильной может быть такая pH-среда. Поэтому использование этой кислоты требует подготовки оборудования из кислотостойкого материала.

В качестве гидролизата серная кислота оказывает незначительное влияние. Было показано, что ортофосфатная кислота способна поглощать очень мало пектина из массы сырья. Таким образом, было показано, что целесообразно использовать щавелевую и соляную кислоты в качестве гидролизата для извлечения пектина из корзинок подсолнечника.

Физико-химический состав пектинов, полученных с каждой из четырех кислот, был изучен и проанализирован (таблица 1).

Таблица 1.

Физико-химические показатели пектинов, гидролизованных различными кислотами

№	Показатели	Единицы измерения	H ₂ C ₂ O ₄	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
1	Количество пектина, полученного из сырьевой массы	%	8,3	7,6	6,1	4,7
2	Желирующая способность	мм.рт.ст.	530	525	505	505
3	Зольность	%	1,25	1,22	1,80	1,35
4	Степень этерификации	%	50,0	51,0	46,0	47,0
5	Влажность	%	7,8	8,0	8,1	7,9
6	Молекулярная масса	м.а.б.	37,0	38,0	27,0	22,0
7	Количество чистого пектина	%	81,0	80,5	75,1	78,0

Как показано в таблице размеров, самый высокий пектин получается при использовании щавелевой кислоты. Кислотность пектина, получаемого этой кислотой, также довольно высока, а зола и балластные вещества также соответствуют требуемому уровню. Чистый пектин в порошке является самым высоким, с самой высокой молекулярной массой. Следовательно, при всех показателях пектина, получаемого щавелевой кислотой, он полностью соответствует требованиям нормативных документов на этот продукт [5].

Хотя пектин, полученный соляной кислотой, отвечает требованиям продукта по своим физическим и химическим свойствам, эта кислота гидролизует протопектин относительно низко. Гидролиз соляной кислоты дает на 0,7% меньше пектина, чем гидролиз щавелевой кислоты. На

уровне производства этот показатель достаточно велик, что негативно влияет на экономику предприятия.

Пектин, полученный двумя другими сульфатными и ортофосфатными кислотами, отличается не только своей массой, но и низким качеством. Поэтому мы сочли нецелесообразным использовать эти кислоты.

Было доказано, что пектин, который обладает хорошими физико-химическими свойствами, может быть получен из корзинок подсолнечника с помощью щавелевой кислоты (N₂S₂O₄). Однако, поскольку эта кислота дороже минеральных кислот, желательно провести некоторые исследования по замене одной ее части на соляную кислоту. Анализируя рисунок 1, мы заметили, что 0,6-0,7% соляной кислоты могут в достаточной степени гидролизовать протопектин.

Список литературы:

1. Пектин из свекловичного сырья / Н.С. Карпович, О.С. Гааг, Л.В. Донченко и др. // Пищевая промышленность. – 1990. – № 3. – С. 54-55.
2. Саломов Х.Т. Производство пектина из хлопковой створки: Монография / НИИ НТИ и техн.-экон. исслед. Госплана УзССР. – Ташкент: УзНИИНТИ, 1990. – 93 с.
3. Холдоров Б.Б. Выделение пектиновых веществ органическими осадителями // Сб. ст. Междунар. науч.-практ. конф. «Проблемы интенсификации технологических процессов и энергосберегающих технологий в условиях национальной экономики» (Бухара, 20-22 ноября 2003 г.). – Бухара, 2003. – С. 263-264.
4. Холдоров Б.Б., Додаев К.О. Изучение сельскохозяйственных отходов в качестве пектинсодержащего сырья // VII Междунар. науч.-практ. конф. «Инновационные технологии в науке и образовании» (Пенза, 20 января 2018 г.). – Пенза: МЦНС «Наука и просвещение», 2018. – С. 40-42.
5. Холдоров Б.Б., Саломов Х.Т., Тиркашев И.Т. Сравнительная характеристика пектина из различного растительного сырья // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2000. – № 12. – С. 70-71.

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

УСТРОЙСТВА НАМАГНИЧИВАНИЯ И РАЗМАГНИЧИВАНИЯ РЕЛЬСОВЫХ ПЛЕТЕЙ
И ИХ СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ**Курбанов Жанибек Файзуллаевич***PhD, Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: jonik_piter@mail.ru***Халиков Абдулхак Абдулхаирович***д-р техн. наук, проф. Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: xalikov_abdulkhak@mail.ru***Ортиков Мирношох Содикович***аспирант Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта,
Узбекистан, г. Ташкент*DEVICES FOR MAGNETIZATION AND DEMAGNIZATION
OF RAIL LASHES AND THEIR COMPARATIVE ANALYSIS**Janibek Kurbanov***PhD, Tashkent Institute of Engineers railway transport
Uzbekistan, Tashkent***Abdulkhak Halikov***DSc, prof. Tashkent Institute of Engineers railway transport
Uzbekistan, Tashkent***Mironshoh Ortikov***Applicant for the Tashkent Institute of Engineers railway transport
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В работе дан анализ методов и устройств размагничивания рельсовых плетей. Приведены основные данные существующих методов и устройство размагничивания рельсовых плетей для обеспечения безопасности движения поездов. Проанализирован принцип действия и технические параметры предлагаемого разработанного устройства для размагничивания изделий в железнодорожной системе автоматике и телемеханике.

ABSTRACT

The paper gives an analysis of the methods and devices for the demagnetization of rail lashes. The basic data of existing methods and a device for the demagnetization of rail lashes to ensure the safety of train traffic are presented. The principle of operation and technical parameters of the proposed developed device for demagnetization of products in the railway automation and telemechanics system are analyzed.

Ключевые слова: индукция, намагничивания, размагничивания, ферромагнетики, парамагнетики, диамагнетики, электромагнитное поле.

Keywords: inductor, magnetization, demagnetization, ferromagnets, paramagnets, diamagnets, electromagnetic field.

В настоящее время, в обеспечении безопасности движения поездов важную роль играет намагниченность на железнодорожном транспорте. Целью данной работы является анализ методов и устройств размагничивания рельсовых плетей. Поэтому необходимо разработать методы и устройства для размагничивания изделий в железнодорожной системе автоматики и телемеханике, что является актуальной задачей.

Предлагаемое устройство может быть использовано для размагничивания материалов из ферромагнетиков, основа которых используется в рельсостроительном производстве для сварки рельсовых плетей [1, с.78-79]. Кроме того оно может быть использовано для размагничивания разных материалов, которые применяются в нефтяной и газовой отрасли.

При укладке железнодорожных путей применяют по 725 метров рельсовых плетей, которые свариваются по 25 метров, утвержденные в Госстандарте. Обычно, применяемые при сварке плети намагничиваются за счет технологических процессов и транспортировки.

Поскольку плети изготавливаются на металлургических комбинатах методом прокатки на магнитном протяжном стане, то в готовых рельсах сохраняется остаточный магнетизм, который негативно влияет на процесс сварки. При сварке стыковой шов вспенивается, растрескивается, а в некоторых случаях и расходится. На электрифицированных железнодорожных путях, иногда не исключается возможность, приводящая к аварийным ситуациям. Поэтому при сборке удлиненных плетей стыковочные участки рельсов необходимо размагничивать.

Существует ряд размагничивающих технических устройств, как стационарного действия, так и смонтированного на передвижном средстве.

Известные размагничивающие устройства называют обычно демагнитизаторами. Демагнитизаторы располагают на подвижных мотовозах, которые состоят из колебательного контура содержащего параллельно подключенного соленоида и блока конденсатора. Они питаются переменным напряжением от генератора. Полюсы магнитов расположены на расстояниях от 10 до 50 мм над стыками рельсов [2, с.104–106.].

При перемещении размагничивающего устройства со скоростью 5км/час вдоль стыковочных рельсов возникает электромагнитное поле, плавно нарастающее в начале, а затем плавно уменьшающееся, что приводит к размагничиванию участка. Одним из недостатков этого устройства является высокое потребление энергии до 10 кВт и искажение импульса тока за счет применения больших конденсаторов до 920мкФ, низкое качества размагничивания рельсовых плетей. Ввиду этого приходится несколько раз перемещать устройство вдоль рельсов в прямом и в обратном направлениях.

При этом затрачивается большая энергия для опускания и поднятия навесной рамы на мотовозе.

Существует другое размагничивающее устройство постоянного тока, которое содержит последова-

тельную цепь из резистора, зарядного ключа и конденсаторной батареи [3, с.163–165.]. Кроме этого в колебательный контур введен накопитель энергии, который имеет магнитную систему и соединен последовательно с соленоидом. Недостатком этого устройства является то, что он не может размагничивать неподвижные рельсовые плети.

Существует также шунт для размагничивания изолирующих стыков, содержащий ферромагнитный сердечник с магнитной системой на мощных постоянных магнитах. Они закреплены к подошве рельсов пружинами, которые позволяют монтировать и демонтировать устройства без разборки стыка.

Размагничивание компенсирующим постоянным магнитом заключается в создании напряженности поля, противоположного остаточному намагничиванию. При этом намагниченность рельсовой цепи уменьшается незначительно и компенсируется в пределах допустимой величины. При этом индукция размагничивания достигается от 30÷40мТл до 10мТл.

Существует также размагничивание рельсовой плети переменным электромагнитным полем. Это устройство имеет недостаток не полного размагничивания стыка, что приводит к повторению цикла. При этом увеличивается расход электроэнергии, продолжительность обработки, что приводит к нагреву соленоида и к сложности настройки электротехнических параметров. Сохранения остаточной намагниченности приводит к замыканию изолированного стыка металлическими частицами, приводящей к нарушению работы (автоматической локомотивной сигнализации) (АЛС) и КЛУБ-У (комплекс локомотивных устройств безопасности унифицированный).

При современном уровне развития науки и техники необходимо создавать такие устройства, которые обеспечивали бы простоту в обслуживании и управлении.

Разработанное устройство позволяет использовать его на подвижных и мобильных механизмах с улучшенными энергетическими параметрами и характеристиками. Оно позволяет размагничивать рельсовую плеть по всему периметру и объему. Созданное импульсное электромагнитное поле позволяет размагничивать рельсовую плеть до размеров напряженности электромагнитного поля Земли. Преобразователь частоты выполнен из диодно-тиристорного модуля от компании «Semikron», работающий на выдачу сигналов частотой в пределах 0,1Гц до 1000кГц в прямоугольном импульсом режиме с противоположными параметрами по обе стороны стыка.

Преобразователь частоты включает в себя регистрирующие приборы: электронный амперметр для переменного напряжения с диапазоном измерения от 0 до 200А при частоте 50Гц и цифровой вольтметр, который показывает входное напряжение 380В, его выходы подключены к блоку преобразования частоты. Система управления позволяет получать прямоугольные импульсные сигналы и обеспечивает защиту преобразователя от влияния обратных токов. Одновременно силовой преобразователь питает систему управления, созданную на базе АТМega8, позволяющий регулировать длительность импульсов от

10 до 30мс, а частоту следования импульсов в пределах $5 \div 25$ Гц. Система управления обеспечивает автоматическую подачу управляющего напряжения и тока, автоматически отключает устройство при повышении температуры катушек индуктивности и автоматически управляет системой подачи рельсов при рельсосварочных работах.

Катушки индуктивности представляют собой соленоид со 125 витками медного провода прямоугольного сечения $S=56\text{мм}^2$. В качестве изоляции витков использовано стекловолно, обеспечивающее надежную работу при нагревании катушек до 120°C . Охлаждения катушек осуществляется вентилятором. Катушки соединены с выходными концами блока преобразования частоты по последовательно встречной схеме, что обеспечивает протекание положительного импульса по одной катушке, а по другой – отрицательного. Это обеспечивает уничтожение положительных и отрицательных значений коэрцитивной силы.

Рассмотрим работу предлагаемого устройства при размагничивании объемно-закаленных рельсов в технологическом потоке рельсосварочного производства. Соединяемые в плети рельсы автоматически подаются протяжным механизмом к месту сборки, где установлено размагничивающее устройство. После подачи электрического питания трансформатор понижает переменное напряжение с 220В до 120В и питает силовой преобразователь, который преобразует переменное напряжение в постоянное. Силовой преобразователь питает блок преобразования частоты и одновременно систему управления, на панели которой установлены ручки настройки частоты F и длительности импульсов T . Плавно вращая этими

ручками, устанавливают частоту от 5Гц до 25Гц и длительность импульсов от 10мс до 30мс. Значения контролируются высвечиванием на дисплее 8Гц и 30мс. При этом необходимо контролировать силу тока по амперметру, которая не должна превышать 30А, в противном случае будут перегреваться катушки индуктивностей.

Электромагнитное поле, создаваемое катушками индуктивности, размагничивают рельсы по всему его поперечному сечению. Предлагаемое устройство импульсного размагничивания позволяет управлять величиной напряженности магнитного поля до нормированного значения размагничивания рельсовых плетей со значением индукции 1,2Тл до $30 \div 40\text{мкТл}$ [7]. При возникновении магнитного поля обратной полярности, которое уменьшает коэрцитивную силу, обеспечивает полное размагничивание рельсовой плети.

Данное устройство прошло производственные испытания на предприятии УП «РСП-14» АО «Ўзбекистон темир йўллари». Результаты испытаний показали, что по энергетическим и эксплуатационно-техническим характеристикам разработанное устройство для размагничивания рельсов во многом превосходит ныне существующие технические решения и рекомендуется для массового внедрения на рельсосварочных производствах. Устройство размагничивания может быть использовано на мобильных устройствах (тележках), а также в подвижных вагонах-платформах (дрезинах) для размагничивания рельсовых плетей, во избежание сбоев (АЛС) автоматической локомотивной сигнализации непрерывного действия и КЛУБ-У при их эксплуатации.

Список литературы:

1. Ибрагимова О.А. Разработка устройств систем управления единым пространственным электромагнитным полем // Монография. – М.: «Фан» АН Р.Уз. – 2012. – Ташкент. – С.78-79.
2. Колесников И.К., Халиков А.А., Яронова Н.В. Влияния электромагнитного поля на свойства жидких и твердых тел // Наука образование техника. – 2007. – №4. – Ош, – С.104–106.
3. Колесников И.К., Халиков А.А., Яронова Н.В. О возможности выделения из каолина железа, алюминия и окиси кремния импульсным электромагнитным способом // Проблемы энерго и ресурсосбережения. – 2007. – №3-4. – Ташкент. – С.163–165.

ПАРАМЕТРЫ МАГНЕТИЗМА, НАМАГНИЧИВАНИЯ И РАЗМАГНИЧИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И РЕЛЬСОВЫХ ПЛЕТЕЙ

Курбанов Жанибек Файзуллаевич

*PhD Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: jonik_piter@mail.ru*

Халиков Абдулхак Абдулхаирович

*д-р техн. наук, проф. Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта,
Узбекистан, г. Ташкент*

Ортиков Мироншох Содикович

*соискатель Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта,
Узбекистан, г. Ташкент*

PARAMETERS OF MAGNETISM, MAGNETIZATION AND DEMAGNETIZATION OF MATERIALS AND RAIL LASHES

Janibek Kurbanov

*PhD, Tashkent Institute of Engineers railway transport
Uzbekistan, Tashkent*

Abdulhak Halikov

*DSc, prof. Tashkent Institute of Engineers railway transport
Uzbekistan, Tashkent*

Mironshoh Ortikov

*Applicant for the Tashkent Institute of Engineers railway transport
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрены вопросы особенности намагниченности, причины ее возникновения в переменном электромагнитном поле. Рассмотрены методы известных способов размагничивания и определены напряженности магнитного поля.

ABSTRACT

The paper considers the features of magnetization, the reasons for its occurrence in an alternating electromagnetic field. The methods of known methods of demagnetization are considered and magnetic field strengths are determined.

Ключевые слова: намагничивания, размагничивания, ферромагнетики, парамагнетики, диамагнетики, электромагнитное поле.

Key words: magnetization, demagnetization, ferromagnets, paramagnets, diamagnets, electromagnetic field.

Магнитные свойства металлов проявляются токами, которые возникают за счет вращения электронов, как вокруг ядра, так и вокруг своей оси. Они возникают так же за счет колебаний собственных орбит. Электромагнитное поле атомов формирует моменты, образованные явлениями, происходящими в атомах [3]. Все они, складываясь вместе, образуют электромагнитное поле. По магнитным свойствам все материалы разбиваются на диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики [4].

Некоторые материалы не способны к намагничиванию, так как все моменты компенсируются. При

этом они в начале цикла намагничивания размагничиваются. Некоторые ферромагнетики способны намагничиваться без воздействия внешнего магнитного поля. При этом все магнитные моменты становятся параллельными и образуют единую область, которая называется доменом. При этом действует суммарный момент домена.

Эта область включает 10^{15} атомов и составляет в поперечном направлении 10 мкм. Если внешнее поле не действует, то ферромагнетики не проявляют явления намагниченности. Когда действуют внешние

поля, момент доменов увеличивается за счет вращения атомов вокруг ядра и колебаний орбит. Процесс увеличения магнитного момента от внешнего поля называется, намагничиванием. Формула намагничивания [5]:

$$\hat{J} = 4\pi\chi\bar{H}, \quad (1)$$

Способность тела воспринимать намагничивания определяется восприимчивостью вещества - χ .

Для диамагнетиков $\chi < 0$ ($\chi = -10^{-5} \div -10^{-7}$); парамагнетиков $\chi > 0$ ($\chi = 10^{-1} \div 10^{-5}$); ферромагнетиков $\chi = 1 \div 10^5$.

Ферромагнетики самопроизвольно намагничиваются при температурах ниже точки Кюри. Относительная магнитная проницаемость также влияет на намагниченность материалов. Намагничивание $\hat{J}$ и относительная магнитная проницаемость μ зависят от напряженности электромагнитного поля.

Относительная магнитная проницаемость для диамагнетиков не намного меньше единицы; парамагнетиков чуть больше единицы. Неоднородное электромагнитное поле выталкивает диамагнитные тела и притягивает к себе парамагнитные. Однородное внешнее электромагнитное поле ослабляет поле диамагнетиков и усиливает поле парамагнетиков [1].

Для контроля рельсовых плетей используются поля с индукции $B = 25 \div 60$ мТл, при намагничивании катушек индуктивности до 100-200 мТл, электромагнитов более 1 Тл. В катушках с ферромагнитными сердечниками индукция магнитного поля составляет до 2,5 Тл, а намагниченность превышает во много раз напряженность внешнего магнитного поля. При больших внешних электромагнитных полях намагниченность будет сравнима с напряженностью магнитного поля [2].

Кривая намагниченности ферромагнетиков и петля гистерезиса $B(H)$ показана на рисунке 1.

Рисунок 1. Кривая намагниченности ферромагнетиков

Момент времени, когда напряженность магнитного поля, индукция и намагниченность $\hat{J}$ равны 0 называется начальной точкой намагничивания.

В это время домены расположены хаотично и распределение их произвольно. По мере увеличения

тока в соленоиде с сердечником увеличивается H и B за счет ориентации доменов по внешнему электромагнитному полю, растет намагниченность. Этот рост показан на рисунке 2.

Рисунок 2. Начальная кривая намагничивания

Кривые $B(H)$ и $\hat{J}(H)$ называют начальной кривой намагничивания. Магнитная проницаемость принимает максимальное значение при равенстве $\tan \alpha$, то есть наклону прямой соединяющей начальную точку и точку, в которой происходит ориентация доменов вдоль внешнего электромагнитного поля (рисунок 3).

Рисунок 3. Определение максимального значения магнитной проницаемости

Максимальное значение магнитной проницаемости:

$$\mu_{\max} = \frac{B \cdot m_B}{\mu_0 \cdot H \cdot m_H} = \tan \alpha, \quad (2)$$

где m_B – масштаб B ; m_H – масштаб H .

Существует и дифференциальное значение $\mu_{\text{диф}}$, которое определяет также явление намагниченности:

$$\mu_{\text{диф}} = \lim_{\Delta H \rightarrow \infty} \frac{\Delta B}{\mu_0 \Delta H} = \frac{dB}{\mu_0 dH}. \quad (3)$$

Зависимости $\mu(H)$ и $\mu_{\text{диф}}(H)$ представлены на рисунке 4.

Рисунок 4. Графики μ и $\mu_{\text{дифф}}$ от H

Процесс перемагничивания происходит по другой кривой, отличный от процесса повышения индукции B . Этот процесс получил название магнитного гистерезиса.

Величина магнитной индукции, которая остается в намагниченном сердечнике называют остаточной индукцией B_r . Что бы убрать остаточную индукцию необходимо уменьшить B до 0, то есть увеличить H внешнего поля в противоположном направлении. Коэрцитивная сила – это значения H_c , при которой $B=0$.

При изменении внешнего поля вектор магнитной напряженности меняется от H_m до нуля и от нуля до H_m , то индукция магнитного поля описывает петлю гистерезиса. При изменении внешнего поля по нескольким циклам перемагничивания петля гистерезиса принимает предельную форму. Если значения напряженности изменяются несимметрично относительно нулевого значения, то получают частные циклы перемагничивания. Когда время перемагничивания и время, когда напряженность поля достигает максимального значения $B(H)$ называется динамической характеристикой. Магнитная проницаемость, которая получается по динамической характеристике, называется $\mu_{\text{дин}}$. Четыре параметра: относительная магнитная проницаемость μ , максимальное значение μ_{max} , индукция B_r и напряженность H_c являются главными при рассмотрении процессов намагничивания, размагничивания материалов и рельсовых плетей. Значение H_c определяет материал ферромагнетика. При $H_c \leq 1 \text{ А/м}$ материал магнитомягкий, при $H_c \geq 10^3 \text{ А/м}$ – магнитотвердый. Магнитомягкие материалы имеют узкую петлю гистерезиса, а магнитотвердые имеют широкую петлю гистерезиса.

Список литературы:

1. Лисенков В.М. «Системы управления движением поездов на перегонах». -М.Транспорт 2009г.
2. Аркатов В.С. и др. Справочник «Рельсовые цепи магистральных железных дорог». -М.Транспорт 2006г.
3. Kurbanov J.F. The spectral characteristics of the new functional materials based on a single device spatial field // «American Journal of Science and Technologies» International collaboration in Eurasia // American Journal of Science and Technologies, -“Princeton University Press” 2015, № 2(20). – P. 608-614.
4. Kurbanov J.F. Management and hardware implementation of a single spatial field. // International Journal «International Review of Education and Science». No.1. (8), January-June, -Ottawa 2015, Volume II, “Ottawa University Press”. P.607-614.
5. Kolesnikov I.K., Kurbanov J.F. The control system and the hardware implementation of a single unit of the spatial field // International Conference «Perspectives for the development of information technologies» – Tashkent 2015, 4-5 November, Tashkent university of information technologies (TUIT). P. 171-175.

ЭНЕРГЕТИКА

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ
ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ СКВАЖИН*Ахмедов Мирзаанвар Мохиджонович*

заместитель заведующего отделением «Разработка нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений», старший преподаватель филиала Российского Государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина в г. Ташкенте, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: akhmedov.mm@mail.ru

INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE PRODUCTIVITY
OF HORIZONTAL GAS WELLS*Mirzaanvar Akhmedov*

Deputy head of the department of Oil, gas and gas condensate fields development, senior lecturer, branch of the Russian State University of Oil and Gas (National Research University) named after I.M. Gubkin in Tashkent, Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются факторы, влияющие на производительность горизонтальных скважин, выбор, с технологической точки зрения, конструкции и размещения горизонтального участка с учетом особенностей строения газоконденсатной залежи. Приведены результаты исследований в виде графических иллюстраций. В соответствии с результатами проведенных исследований приведены рекомендации по размещению горизонтального участка ствола газовых и газоконденсатных скважин.

ABSTRACT

The article discusses the factors affecting the productivity of horizontal wells, the choice of design and placement of the horizontal section from the technological point of view, taking into account the structural features of the gas condensate reservoir. The research results are presented in the form of graphic illustrations. In accordance with the results of the studies, recommendations are given on the choice of placement of the horizontal section of the trunk of gas and gas condensate wells.

Ключевые слова: производительность, горизонтальный участок, анизотропия пласта, вертикальная и горизонтальная проницаемости, симметричное и ассиметричное расположение, фрагмент залежи, дренирование, коэффициенты фильтрационного сопротивления, забой скважины.

Keywords: productivity, horizontal section, reservoir anisotropy, vertical and horizontal permeability, symmetrical and asymmetric location, reservoir fragment, drainage, filtration resistance coefficients, bottom hole.

В условиях высокого темпа роста населения и, соответственно, потребления всех видов энергии в Республике Узбекистан более актуальным становится вопрос увеличения добычи газа и газового конденсата. Падение годовых отборов за счёт истощения традиционных крупных месторождений ставит перед нефтегазодобывающими предприятиями задачу введения в разработку ранее консервированных, ввиду их нерентабельности, и своих малых запасов, месторождений с применением передовых технологий. Одним из таких направлений является применение горизонтальных скважин в разработке газовых и газоконденсатных месторождений.

Проблема выбора конструкции и размещения может быть вызвана, например, при эксплуатации горизонтальных скважин с поддержанием годовых отборов постепенным увеличением длины горизонтального ствола, что создаст больше поверхности дренирования к забою скважин, в связи с чем и достигается прирост дебита.

При обосновании производительности горизонтальной газовой скважины практический интерес проявляет:

- изучение зависимости дебитов горизонтальной скважины от длины горизонтального ствола;

- влияние параметра анизотропии на дебит горизонтальной скважины, анализ характера этого влияния;
- обоснование удельных запасов, приходящихся на долю горизонтальной проектной скважины, размеров удельной площади фрагмента, обоснование начальной длины горизонтального участка, радиуса контура дренирования;
- изучение влияния размещения горизонтального ствола относительно кровли и подошвы на дебит газовый скважины [1].

Освоение газовых и газоконденсатных месторождений горизонтальными скважинами создает необходимость аналитического метода расчетов по определению параметров скважин и пластов, вскрываемых ими, учета влияния геологических технико- и технологических факторов на полноту вскрытия пласта, на распределение давления и температуры и т.д. Авторы работ [2] и [3] отмечают, что приближенные аналитические методы определения тех или иных параметров горизонтальной скважины и вскрываемых ими пластов принимают ряд допущений по схематизации залежи, относительно величин пластовых и забойных давлений, радиуса контура, полноты вскрытия пласта и т.д. В этой связи не всегда становится возможным получить параметры скважины с необходимой точностью, полученным по зависимостям, определенным приближенным аналитическим методом.

Одним из допущений, принимаемым для решения задач фильтрации флюида к горизонтальному, является схематизация формы дренирования, которая принималась в виде круга, эллипса и прямоугольника.

В работах [1], [2] и [3] авторами отмечается, что круговая и эллипсоидная формы дренирования имеют место только при определенном диапазоне длины.

В данном случае прямоугольная форма дренирования относительно оказывается более близким к реальной форме и исключаются большие погрешности в расчетах дебита. Однако и прямоугольная форма принимает ряд допущений. В частности, предполагает постоянство забойного давления по всему горизонтальному участку и полное вскрытие фрагмента залежи.

Рисунок 1. Форма зоны дренируемой горизонтальной скважиной, с учетом изменения забойного давления по длине горизонтального участка ствола: $R_k(L)$ – радиус контура питания как функция от длины горизонтального участка ствола

Истинная же форма зоны, дренируемая горизонтальной скважиной предусматривает изменение забойного давления и дебита по длине горизонтального участка ствола (рис.1). Соответственно, радиус контура дренирования, в отличие от формы дренирования, будет переменной величиной [2].

Другим допущением является осреднение фильтрационно-емкостных характеристик залежи и свойств насыщающих ее флюида по всему выделенному фрагменту залежи. При определении коэффициентов фильтрационного сопротивления выделенного фрагмента эксплуатируемого горизонтальным стволом используется зависимости, предложенные проф. Алиевым З.С. в работах [1], [3], [4] и др. (формулы (1) и (2)).

$$a_r = \frac{a^*}{2L} \left[\frac{2}{h_1} \left(h_1 + R_c \ln \frac{R_c}{R_c + h_1} \right) + \frac{R_k - h_1}{R_c + h_1} \right],$$

$$b_r = \frac{b^*}{8L^2} \left[\frac{2}{h_1} \left(\ln \frac{R_c + h_1}{R_c} - \frac{h_1}{R_c + h_1} \right) + \frac{R_k - h_1}{(R_c + h_1)^2} \right] \quad (1)$$

$$a^* = \frac{\mu(P) Z(P,T) P_{ат} T_{пл}}{k(P) T_{ст}}, \quad b^* = \frac{\rho_{ат} P_{ат} T_{пл} Z(P,T)}{l T_{ст}} \quad (2)$$

где $\mu(P)$, $Z(P,T)$ – коэффициенты вязкости и сжимаемости газа в пластовых условиях; $T_{пл}$, $T_{ст}$ – соответственно пластовая и стандартная температуры; $k(P)$, l – коэффициенты проницаемости и макрошероховатости пористой среды; R_k – расстояние до границы зоны, дренируемой горизонтальной скважиной с радиусом R_c ; h_1 – толщина, определяемая по формуле $h_1 = h/2 - R_c$; h – газонасыщенная толщина пласта; L – длина горизонтального участка ствола, принятая равной $L = L_{фр}$, где $L_{фр}$ – длина полоскообразного фрагмента залежи. Сами зависимости предполагают, что в пределах зоны, ограниченной длиной фрагмента и контурами питания, фильтрационно-емкостные свойства породы (эффективная толщина, проницаемость и др.) а также флюида принимаются постоянными, что исключает возможность учета местных нарушений, локальные неоднородности, наличие прослоек (горизонтов) гидродинамически несвязанных между собой.

Известно, что приток газа к скважине происходит по нелинейному закону фильтрации, что в свою очередь создает трудности в точной постановке решения задачи, а именно в представлении области фильтрации по длине горизонтального участка ствола. Для этого истинная область фильтрации газа представляется такой фиктивной областью, где суммарное сопротивление пласта эквивалентно истинному сопротивлению. При этом схема притока к горизонтальной скважине делится на две зоны (рис. 2):

- на расстоянии $h_1 \leq R_k$, где $h_1 = H/2 - R_c$, фильтрация – плоскопараллельная;
- в пределах $0 \leq R \leq h_1$, где $h(R) = \alpha + \beta \sqrt{R}$, т.е. естественная толщина пласта заменяется фиктивной переменной толщиной, а скважина – галереей высотой $2R_c$. Здесь α и β – постоянные коэффициенты и определяются из граничных условий. Для случая, когда ствол скважины равноудален от кровли и подошвы пласта, эти коэффициенты могут быть определены

для четверти показанной схемы, исходя из граничных условий: при $R=0$ $h=R_c$, при $R=h_1$ $h=R_c+h_1$. Тогда коэффициенты: $\alpha=R_c$; $\beta=\sqrt{h_1}$ и следовательно

$$h(x)=R_c+\sqrt{h_1}R, \quad (3)$$

Для принятой схемы во второй зоне зависимость между градиентом давления и дебитом газа Q^* для четверти полобообразного пласта будет иметь следующий вид

$$\frac{\partial p}{\partial R} = \frac{\mu Z p_{ат} T_{пл}}{k p T_{ст} L} \cdot \frac{Q^*}{(\alpha + \beta R^{0.5})} + \frac{\rho_{ат} p_{ат} T_{пл}}{l L^2 T_{ст} p} \cdot \frac{Q^{*2}}{(\alpha + \beta R^{0.5})^2}, \quad (4)$$

где μ и Z – коэффициенты вязкости и сверхсжимаемости газа;

k – проницаемость; $\rho_{ат}$ – плотность газа при стандартных условиях;

l – коэффициент макрошероховатости; L – длина горизонтальной скважины.

Из рисунка 2 несложно понять, рассматривая область фильтрации через фиктивные, что вся площадь фильтрации любом сечении скважины делится на 4 зоны и при симметричном расположении горизонтального участка ствола они будут равными.

Интегрируя (4) в пределах от 0 до h_1 получим

$$p^2 - p_{заб}^2 = \frac{2a^*}{L} \frac{2}{h_1} \left(h_1 + R_c \ln \frac{R_c}{R_c+h_1} \right) Q^* + \frac{2b^*}{L^2} \frac{2}{h_1} \left(\ln \frac{R_c+h_1}{R_c} - \frac{h_1}{R_c+h_1} \right) Q^{*2}, \quad (5)$$

Для первой зоны, рассматриваемая как зона плоскопараллельной фильтрации зависимость между дебитом и давлением

$$p_k^2 - p^2 = \frac{2a^*}{L} \left(\frac{R_k-h_1}{R_k+h_1} \right) Q^* + \frac{2b^*}{L^2} \left(\frac{R_k-h_1}{(R_k+h_1)^2} \right) Q^{*2} \quad (6)$$

Учитывая, что $Q^* = Q/4$ (где Q – дебит горизонтальной скважины), для всего пласта получим

$$p_k^2 - p_{заб}^2 = \frac{a^*}{2L} \left[\frac{2}{h_1} \left(h_1 + R_c \ln \frac{R_c}{R_c+h_1} \right) + \frac{R_k-h_1}{R_k+h_1} \right] Q + \frac{b^*}{8L^2} \left[\frac{2}{h_1} \left(\ln \frac{R_c+h_1}{R_c} - \frac{h_1}{R_c+h_1} \right) + \frac{R_k-h_1}{(R_k+h_1)^2} \right] Q^2 \quad (7)$$

Если ввести обозначение a_r и b_r , получим зависимости (1) и (2).

С учетом уравнения (7), выражая коэффициенты фильтрационного сопротивления через зависимости (1) и (2), получим формулу для определения дебита горизонтальной газовой скважины, полностью вскрывшей изотропный полобообразный пласт, равноудаленный от кровли и подошвы пласта

$$Q = \frac{-a_r + \sqrt{a_r^2 + 4b_r(p_k^2 - p_{заб}^2)}}{2b_r} \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) видно, что дебит горизонтальной скважины нелинейно зависит от длины горизонтального участка. Данный характер зависимости является основополагающим при обосновании начальной длины горизонтального ствола. Наряду с расчетом дебита решается экономическая задача, в частности расходы на бурение горизонтального ствола. В результате совместного решения вышеуказанных двух задач обосновывается начальная длина горизонтального участка и начальный дебит газовой скважины.

Рисунок 2. Схема притока газа к горизонтальной скважине, вскрывшей полобообразный пласт на произвольном расстоянии от его кровли и подошвы

Расчёты по изучению различных факторов на производительность горизонтальной скважины проведены на основе данных по газоконденсатному месторождению Узбекистана (на примере пластовых условий сеноманских отложений Бухаро-Хивинского региона, XV горизонт глубина залежи 2765 м.) с начальными запасами 635 млрд.м³, текущий коэффициент извлечения газа составляет 78% и более острым остается вопрос удлинения срока постоянных годовых отборов.

Результаты проведенных расчётов показаны на рисунках, в частности, зависимость дебита газовой скважины от длины горизонтального участка (рис. 3), влияние параметра анизотропии на дебит горизонтальной газовой скважины (рис. 4), а также зависимость дебита газовой скважины от расположения горизонтального ствола по толщине пласта (рис. 5).

Результаты расчётов подтверждают тот факт, что с увеличением длины горизонтального ствола скважины увеличивается геометрия зоны дренирования газа к скважине, что приводит к уменьшению коэффициентов фильтрационного сопротивления (рис. 3, а). При этом характер влияния длины горизонтального ствола на производительность скважины является нелинейным (рис.3,б). Последнее является важным фактором подбора длины горизонтального участка скважины, поскольку дальнейшее увеличение горизонтального участка скважины приводит к всё меньшим приростам дебита горизонтальной скважины, а расходы на строительство горизонтального участка будут возрастать пропорционально длине горизонтального участка. Технологически

оптимальной в этом случае станет максимальная длина, где прирост дебита на удлиненный метр горизонтального участка начнёт уменьшаться.

a

б

Рисунок 3. Зависимость дебита (а) и коэффициентов фильтрационного сопротивления (б) от длины горизонтального участка проектной газовой скважины

Выбор и технико-экономическое обоснование оптимальной длины горизонтального участка является многокритериальной задачей, поскольку она может быть решена относительно условий:

- достижения максимума производительности или коэффициента извлечения газа и конденсата;

- достижения максимума прибыли;
- достижения минимума затрат на добычу условного объема газа и конденсата.

Рисунок 4. Изменение дебита горизонтальной скважины в фразменте различной формы при различных параметрах анизотропии

По результатам расчётов влияния расположения горизонтального ствола скважины по толщине (рис. 5) можно увидеть нелинейную зависимость дебита от расположения горизонтального участка относительно кровли и подошвы пласта, причем при значительных отклонениях от центра пласта дебит

газовой скважины значительно уменьшается. Технологически максимального значения дебита можно достичь симметричным расположением горизонтального участка скважины по толщине продуктивного пласта.

Рисунок 5. Зависимость относительного дебита скважины от относительного удаления горизонтального ствола от кровли и подошвы полособразного пласта

Аналитически (расчётным путём) установлено, что в больших значениях анизотропии, т.е. при больших значениях проницаемости пласта по вертикали, что характерно для XV горизонта сеноманских отложений Бухаро-Хивинского газоносного региона, характер влияния расположения горизонтального участка по толщине на дебит газовой скважины растет (рис.5). При значении анизотропии пласта $v = 0,1$ (проницаемость по вертикали в 100 раз меньше чем проницаемость пласта по горизонтали), что соответствует пластовому условию исследуемого объекта,

расположение ствола скважины у кровли пласта приводит к уменьшению производительности скважины на 25% (рис. 5). При значениях $v \leq 0,01$ смещение горизонтального участка скважины по толщине практически не влияет на дебит газовой скважины, максимальное отклонение, при расположении ствола непосредственно у кровли пласта, составляет всего 4,1% от дебита горизонтальной симметрично расположенной по толщине скважины.

Список литературы:

1. Алиев З.С. Технология применения горизонтальных газовых скважин: Учебное пособие / З.С. Алиев, Е.М. Котлярова. - Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, 2015.- 156с.
2. Алиев З.С. Определение основных параметров горизонтальных скважин: Учебное пособие / З.С. Алиев, Е.М. Котлярова, Л.В. Самуйлова, Д.А. Мараков. - Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2012. - 228 с.
3. Алиев З.С. Определение производительности горизонтальных скважин, вскрывших газовые и газонефтяные пласты / З.С. Алиев З.С., В.В. Шеремет. Москва: Недра, 1995. - 131 с.
4. Котлярова Е.М. Разработка методов исследования и технологической эксплуатации горизонтальных газовых скважин, вскрывших неоднородные низкопродуктивные пласты (на примере ОНГКМ): Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук (27.00.17) / Е.М. Котлярова. - Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, 2006. - 175 с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

№ 10(67)
Октябрь 2019

Часть 2

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77 – 66236 от 01.07.2016
Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 54434 от 17.06.2013

Подписано в печать 25.10.19. Формат бумаги 60х84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 5,75. Тираж 550 экз.

Издательство «МЦНО»
123098, г. Москва, улица Маршала Василевского, дом 5, корпус 1, к. 74
E-mail: mail@7universum.com
www.7universum.com

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного
оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3
16+