7universum.com

UNIVERSUM:
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

UNIVERSUM:
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

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

Выпуск: 11(68)

Ноябрь 2019

Часть 3

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. – № 11(68). Часть 3. М., Изд. «МЦНО», 2019. – 100 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/tech/archive/category/1168>

ISSN (печ.версии): 2500-1272

ISSN (эл.версии): 2311-5122

DOI: 10.32743/UniTech.2019.68.11-3

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 3

© ООО «МЦНО», 2019 г.

Содержание

Химическая технология	5
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ФОСФОР-, АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ИК-ДУА-КА-1 И ВЛИЯНИЕ ЕГО НА МЕТАЛЛ СТ-20 Нарзуллаев Акмал Холлиноврвич Бекназаров Хасан Сойибназарович Джалилов Абдулахат Турапович	5
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ Нуртеев Бекзод Низомович Нуркулов Файзулло Нурмунинович Джалилов Абдулахат Турапович	9
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРАТ-КАЛЬЦИЕВОГО ДЕФОЛИАНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА Полвонов Хуршид Мадаминович Хамдамова Шохид Шерзадовна Давлятова Зулфия Муратовна Ибрагимова Гавхарой Орифжон кизи	14
ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТИ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ Сайдалиев Бурхон Якубович	27
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ МАСЛА ИЗ КУКОЛОК ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА В ПОЛЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВИБРАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ Сарболаев Фаррухбек Набиевич Хамидов Баходир Таджиддинович	30
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ ИЗ ДОЛОМИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШОРСУ Тожимаматова Мукаддам Ёрмахамматовна	33
ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЗМА ПРОЦЕССА РЕКУЛЬТИВАЦИИ УЧАСТКОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ Аллаберганова Гулчехра Машариповна Турабджанов Садриддин Махаматдинович Музафаров Амрулло Мустафаевич	37
РАЗРАБОТКА УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ СБАЛАНСИРОВАННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ РЕЦЕПТУРЫ СПРЕДА С ПОМОЩЬЮ МЕСТНОГО СЫРЬЯ Илхамджонов Пулат Файзуллаев Аслиддин Зувайдуллоевич Содилов Самандар Иброхимжон угли Мирхасилов Мирсаид Мадорбекович Холматова Саодат Мурод кизи	41
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ Фозилов Садриддин Файзуллаевич Нуруллаева Зарина Валиевна Ахмедова Озода Бахромовна Асадова Дилнавоз Файзуллоевна, Ражабов Рустам Нусратилло ўгли Фозилов Хасан Садриддин угли	44
ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ИЗ МЕСТНОГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ Фозилов Садриддин Файзуллаевич Ахмедова Озода Бахромовна Нуруллаева Зарина Валиевна Комилов Муродилло Зоирович Асадова Дилнавоз Файзуллаевна, Ражабов Рустам Нусратилло ўгли	50

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ С 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛОМ	54
Парпиев Нусрат Агзамович Маткаримова Назокат Одилбековна Хасанов Шодлик Бекпулатович	
АЗОТНОФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАБАЛАНСОВОЙ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ ЦИКЛИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	57
Холмуродов Жамшидбек Эркинович Нуъмонов Бахтиёржон Омонжонович Алимов Умарбек Кадырбергенович Намазов Шафаат Саттарович	
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ КРАХМАЛА	62
Холназаров Баходир Азамович Тураев Хайит Худайназарович Холмуродова Сабохат Алмахматовна Джалилов Абдулахат Турапович	
ПОЛУЧЕНИЕ ХИНОЛИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ РЕАКЦИЕЙ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ	67
Хошимов Шахром Мансурович Абсарова Дилрабо Камроновна Собилов Анвар Одилевич Мамажонова Рашида Тухташевна	
РЕШЕНИЕ ВОПРОСОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НЕФТЕШЛАМА	74
Шукуруллаев Ботир Аманбоевич	
ПОЛУЧЕНИЕ 27-30%-НОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА АММОНИЯ ИЗ ГАЗООБРАЗНОГО АММИАКА И КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА	78
Юлдашев Хаёт Хурматович	
РАЗРАБОТКА НОВОГО СОСТАВА ДЛЯ ШЛИХТОВАНИЯ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ПРЯЖИ	82
Исмадова Раъно Ахадовна Ибрагимова Феруза Баходирхановна Амонов Мухтар Рахматович Шарафутдинова Румия Инфаровна	
Электротехника	86
ПОВЫШЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МОЩНОСТИ ЭЛЕКТРОПРИВОДОВ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА	86
Абдуллаев Мухаммадсайфулло Ахмадалиев Уткирбек Акрамжонович	
МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНХРОННОГО ДВИГАТЕЛЯ С ПРОДОЛЬНО-ПОПЕРЕЧНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ	90
Пирматов Нурали Бердиярович Гиясов Санжар Мирхамитович	
ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ И ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ УСТРОЙСТВА СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ	94
Халиков Абдулхак Абдулхаирович Ибрагимова Озода Абдулхаковна	

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ФОСФОР-, АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ
ИК-ДУА-КА-1 И ВЛИЯНИЕ ЕГО НА МЕТАЛЛ СТ-20****Нарзуллаев Акмал Холлинович**

докторант Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская область,
Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар
E-mail: akmal.narzullayev.90@mail.ru

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
E-mail: hasan74@mail.ru

Джалилов Абдулахат Турапович

д-р хим. наук, акад. АН РУз, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**STUDY OF THE COMPOSITION OF PHOSPHORUS, NITROGEN-CONTAINING CORROSION
INHIBITOR IK-DUA-KA-1, AND ITS INFLUENCE ON THE ST-20 METAL****Akmal Narzullaev**

Graduate student, Tashkent Scientific-Research Institute of Chemical Technology LLC,
Republic of Uzbekistan, Tashkent. region, Tashkent district, n/a Shuro-bazaar

Xasan Beknazarov

Dr. Tech. sciences, leading researcher of Tashkent, research institute of chemical technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, Shuro-bazar post office

Abdulahat Jalilov

Dr. Chem. sciences, academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Синтезированы ингибиторы коррозии на основе местного сырья, изучено ингибирующее действие синтезированных образцов, также созданы новые высокоэффективные фосфор-, азот- и серосодержащие высокомолекулярные масляные и водорастворимые ингибиторы. Изучены физико-химические, механические и технологические параметры антикоррозионных ингибиторов коррозии.

ABSTRACT

Synthesized corrosion inhibitors based on local raw materials, and also studied the inhibitory effect of the synthesized samples, created new highly effective phosphorus, nitrogen, sulfur, high molecular weight, oil and water-soluble inhibitors. The physicochemical, mechanical, and technological parameters of corrosion inhibitors have been studied.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, скорость коррозии, концентрация ингибитора, кротоновый альдегид.

Keywords: corrosion inhibitors, corrosion rate, inhibitor concentration, crotonic aldehyde.

Цель работы. Многоаспектное исследование эффективности и универсализма новых ингибирующих композиций на основе кротонового альдегида, диэтанолamina для защиты углеродистой стали от сероводородной, углекислотной коррозии.

Методы. Проведены исследования методами хромато-масс-спектрологии, электронной микроскопии, элементного анализа, спектроскопии электрохимического импеданса. Получены данные о механизме коррозионного процесса в исследуемых средах в зависимости от продолжительности эксперимента и концентрации ингибирующих композиций и определены их адсорбционные характеристики.

Введение. Сегодня разработка новых технологий, конструкций, оборудования и поэтапное развитие в нефтегазовой отрасли является одним из важнейших вопросов. Различные виды сырья перерабатываются при переработке нефти и газа, и в результате получают различные готовые продукты из твердых, жидких, парообразных и газообразных агрегатов. Общеизвестно, что в нефтяной и газовой промышленности наиболее важным является знание свойств сырья и продуктов, используемых для защиты устройств и труб от коррозии. Присутствие сероводорода и углекислого газа в нефтяном газе повышает растворимость природного газа в воде и реагентах, следовательно, при эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений с высоким содержанием сероводорода в газопроводы непрерывно или периодически подаются ингибиторы коррозии. Углеводород извлекается (пропан, бутан и т. д.). При подъеме по трубопроводам, при хранении в горизонтальных или вертикальных баллонах процессы коррозии из-за воды, химических примесей серы и различных агрессивных веществ в нефти и газе усиливаются. Растворим в газовом конденсате для предотвращения процессов коррозии без влияния на физико-химический состав нефти и газа. Они используют азот и фосфорсодержащие ингибиторы коррозии. Соединения азота и фосфора являются

наиболее часто используемыми ингибиторами. Известно, что амины, аминосолы и четвертичные аммониевые соединения широко используются в нефтяной промышленности в качестве ингибитора коррозии нефтяных месторождений [1].

Производство азота, фосфора, ингибирование газового конденсата, ингибирование процессов коррозии на основе местного сырья и применение продуктов, которые ингибируют процессы коррозии в металлических трубах, является важной проблемой.

Исследования показали, что, когда полярные компартменты блокируют гидрофобность углеводородных радикалов, они образуют соединения с хорошими ингибирующими свойствами. В связи с этим они являются эффективными реагентами для защиты оборудования от коррозии в процессе добычи, транспортировки и переработки нефти.

Экспериментальная часть. ИК-ДУА-КА-1 – ингибитор коррозии, предназначен для защиты газообразных и жидких веществ от процессов коррозии, вызываемых соединениями серы, сероводорода и меркаптанов при прохождении их по трубопроводам. Влияние ингибитора коррозии на образцы стали Ст 20 (характеристика материала стали 20: химический состав материала в %: С-0,17-0,24, Si-0,17-0,37, Mn-0,35-0,65, Ni-0,25, S-0,04, P-0,04, Cr-0,25, Cu-0,25, As-0,08) [2] в кислотную среду в течение 200 часов изучали по ГОСТ-9.506-87, ГОСТ-9.505-86, ГОСТ-9.502-82. Это означает, что составы ингибитора коррозии олигомера ИК-ДУА-КА-1 имеют термически стабильную структуру.

Результаты и их обсуждение. Ингибитор коррозии ИК-ДУА-КА-1, синтезированный на основе вторичного сырья, смог снизить содержание сероводорода в газовых или жидких потоках смесью 1: 0,25 с диэтанолamiном, кротоновым альдегидом и оксидом цинка, добавками мочевины (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние ингибиторов Incorgaz T 21 и ИК-ДУА-КА-1 на агрессивные среды

Ингибитор	Время час	Масса образца до М ₁ , г	Масса образца М ₂ , г	Потеря массы	Степень защиты, Z %
Без ингибитора газоконденсат	200	3,4544	3,4242	0,0302	
Incorgaz T 21	200	3,4524	3,4502	0,0022	92,71 %
ИК-ДУА-КА-1	200	3,4526	3,4516	0,0010	96,68 %
Газоконденсат HCl и H ₂ SO ₄ 2 % раствор без ингибитора	200	3,4540	3,4086	0,0454	—
Incorgaz T 21 HCl и H ₂ SO ₄ 2 % раствор	200	3,4522	3,4488	0,0034	92,51 %
ИК-ДУА-КА-1 HCl и H ₂ SO ₄ 2 % раствор	200	3,4220	3,4198	0,0022	95,15 %

На рис. 1 показан график влияния синтезированного ингибитора ИК-ДУА-КА-1 и Incorgaz T 21

на металлические пластины СТ-20 в агрессивной среде [3]. Влияние синтезированного ингибитора

ИК-ДУА-КА-1 на Ст-20 составило 96,01%, а влияние Incorgaz T 21 – 92,61%.

Рисунок 1. Влияние ингибиторов ИК-ДУА-КА-1 и Incorgaz T 21 на 2%-ный раствор HCl и H₂SO₄

Структура нового многофункционального композиционного ингибитора на основе вторичного сырья (ИК-ДУА-КА-1) изучена с помощью химического анализа, гравиметрических методов, методов ИК-спектроскопии с использованием современных методов физико-химического анализа [4].

Структура нового многофункционального композиционного ингибитора на основе вторичного сырья (ИК-ДУА-КА-1) исследована с применением методов ИК-спектроскопии с использованием современных методов физико-химического анализа. На ИК-спектре видны типичные колебания гидроксильной группы в межмолекулярных водородных связях в области 3500 см⁻¹ и 3422 см⁻¹; видна вибрационная полоса метильной группы с бензольным кольцом, закрепленным на вершине в области 3078 см⁻¹; кривые асимметричной высокочастотной вибрации групп метилена -CH₂- и CH₃ наблюдаются в областях между 2922 и 2852 см⁻¹; ароматические кольца разбиты в области 1650-2000 см⁻¹. Длинные линии изгиба в области 1444 см⁻¹ относятся к метиленовым связям и связаны с деформационной вибрацией ароматического кольца C-H при 1078 см⁻¹, которая показывает сильную линию при 883 см⁻¹.

С использованием результатов анализа и современных методов исследования были протестированы результаты ингибиторов коррозии в агрессивных средах при 80 °С в течение 200 ч. (рис. 2).

Рисунок 2. Влияние ИК-ДУА-КА-1 (а) и Incorgaz T 21 (б) на металл Ст-20 при 80 °С

На рисунке 2 видно, что ингибиторная природа ингибитора коррозии металла ИК-ДУА-КА-1 выше, чем у ингибитора Incorgaz T 21 (табл. 2).

Таблица 2.

Определение степени защитного действия ингибиторов в технических водно-солевых растворах

№	Ингибитор	t, °С	C _{ин} , %	M ₁ , г	M ₂ , г	Потеря массы	Степень защиты, Z %
1.	Газоконденсат	40	–	3,5044	3,4802	0,0242	–
2.	ИК-ДУА-КА-1	40	0,001	3,5524	3,5514	0,0010	95,80
3.	Incorgaz T 21	40	0,001	3,5526	3,5500	0,0026	89,27
4.	Газоконденсат	80	–	3,5240	3,4886	0,0354	–
5.	ИК-ДУА-КА-1	80	0,001	3,4522	3,4498	0,0024	93,22
6.	Incorgaz T 21	80	0,001	3,4220	3,4158	0,0062	82,47
7.	Газоконденсат NaCl -5%	40	–	3,4404	3,4042	0,0362	–
8.	ИК-ДУА-КА-1	40	0,001	3,5504	3,5482	0,0022	94,04
9.	Incorgaz T 21	40	0,001	3,5506	3,5446	0,006	83,44
10.	Газоконденсат NaCl -5%	80	–	3,5500	3,5126	0,0374	–

11.	ИК-ДУА-КА-1	80	0,001	3,5512	3,5476	0,0036	90,04
12.	Incorgaz T 21	80	0,001	3,4210	3,4138	0,0072	80,89

Заключение. Результаты исследований показывают, что эффективность применяемого олигомерного ингибитора коррозии можно наблюдать при наличии в них ароматических колец, состава термостабильных и стабильных структур [5].

Можно видеть, что ингибитор ИК-ДУА-КА-1, синтезированный на основе местного сырья, показал

свою эффективность при испытаниях в агрессивной среде. Степень защиты синтезированного ингибитора ИК-ДУА-КА-1 составила 93,29%, а Incorgaz T 21 – 84,09% в результате ингибирования коррозии металлических пластинок в технических 5%-ных растворах NaCl.

Список литературы:

1. Лебедев П. В. Антикоррозионные и бактерицидные свойства новых ингибирующих композиций серии «Инкоргаз» Диссертация Тамбов – 2013
2. Сталь 20 (ст20) - характеристики, состав, применение [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://www.thermet.com/articles/all/stal-20>
3. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Защита стали от коррозии олигомерными ингибиторами и их композициями // Химия и химическая технология. –2015. – №1. – С. 50-52.
4. Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение эффективности ингибитора коррозии ИКЦФ-1 в 1М HCl // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – 2019. – № 2 (56) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6881> (дата обращения: 05.02.2019).
5. Таджиходжаева У.Б., Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т. Исследование свойств смазочных материалов, полученных на основе вторичных продуктов // Научно-технический и практический журнал композитных материалов. – Тошкент, 2008. – № 1. – Б. 20-23.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Нуртоев Бекзод Низомович

докторант Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Узбекистан, Ташкентская область,
Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар

Нуркулов Файзулло Нурмунинович

д-р техн. наук, вед. науч. сотр.
Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар
E-mail: nfayzulla@mail.ru

Джалилов Абдулахат Турапович

д-р хим. наук, акад. АН РУз, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент

RESEARCH STRUCTURE AND PROPERTIES OF AMIN-CONTAINING OLIGOMERS FOR PURIFICATION OF HYDROCARBON GASES

Bekzod Nurtoev

Graduate student, «Tashkent Scientific-Research Institute of Chemical Technology LL», Republic of Uzbekistan,
Tashkent. region, Tashkent district, n/a Shuro-bazaar

Fayzullo Nurqulov

Dr. Tech. sciences, leading researcher of Tashkent, research institute of chemical technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, Shuro-bazar post office

Abdulahat Jalilov

Dr. Chem. sciences, academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Аминосодержащие олигомерные соединения для очистки углеводородных газов принципиально важны для решения научно-технических задач при эксплуатации, проектировании и реконструкции промышленных установок аминной очистки природного газа. В статье рассматриваются результаты измерения вязкости синтезированного аминосодержащего олигомера. Изучены состав и структура полученного олигомера, установленные методом ИК-спектроскопии и ЯМР.

ABSTRACT

Amino-containing oligomeric compounds for the purification of hydrocarbon gases, fundamentally important for solving scientific and technical problems in the operation, design and reconstruction of field installations for amine purification of natural gas. The article discusses the results of measuring the viscosity of a synthesized amine containing oligomer. The composition and structure of the obtained oligomer, established by IR spectroscopy and NMR, was studied.

Ключевые слова: аминосодержащие олигомерные соединения, физико-химические свойства алканоламиновых растворителей, Фурье-спектрометр Bruker Avance 400.

Keywords: amino-containing oligomeric compounds; physicochemical properties of alkanolamine solvents; Bruker Avance 400 Fourier transform spectrometer.

Введение. Одна из особенностей развития энергоресурсов в современном мире заключается в том, что они состоят из природного газа. Природный газ

остается самым быстрорастущим компонентом мирового потребления энергии. При низком и среднем парциальном давлении кислых газов поглощающая

способность органического вещества увеличивается относительно сероводорода и углекислого газа. [1; 2].

Разработан новый способ получения аминосодержащих олигомерных соединений для очистки газов от сероводорода. Аминосодержащие олигомеры были получены путем взаимодействия аддукта циануровой кислоты с монохлоргидрином.

Экспериментальная часть. В работе были изучены влияние температуры, длительности проведения реакции, эффекта катализатора и соотношения первичных компонентов на олигомер SS-120. Исследованы вязкостные характеристики, ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР и ИК спектры полученных олигомеров.

Результаты и их обсуждение. В данной работе показано получение аминокислотных олигомерных соединений, основанных на взаимодействии моноэтаноламина, аддукта циануровой кислоты (смесь фосфорной кислоты и циануровой кислоты) и монохлоргидрина в массовом соотношении реагентов указанных реагентов. На рисунке 1 показана зависимость **выхода** аминосодержащего олигомера марки SS-120 от соотношения исходных веществ и времени.

Высокий выход продукта получен при соотношении исходных материалов 3:1:2, когда продолжительность синтеза составляла 3 часа при температуре 150°C.

Рисунок 1. Зависимость выхода аминосодержащего олигомера марки SS-120 от соотношения исходных веществ и от времени. Температура 150°C

Рисунок 2. Влияние катализатора на производительность реакции при 150°C. 1. Алюминий хлорид. 2. Ионная жидкость. 3. Оксид магния

Синтез аминосодержащего олигомерного соединения марки SS-120 при температуре 150°C в течение 3 часов проводили с различными катализаторами. Изучали производительность реакции. Высокоэф-

фективным получился выход реакции при использовании в качестве катализатора ионной жидкости (рис. 2).

Вязкостные свойства для потока растворенных олигомерных образцов важны при выборе

концентрированных растворов и особенно при обработке параметров олигомера.

Для определения вязкости растворов аминоксодержащих олигомерных соединений был использован капиллярный вискозиметр Уббелюде. В соответствии с данными таблицы 1 построена диаграмма

(рис. 3) зависимости $\eta_{уд}/C$ или $\ln \eta_{отн}/C$ растворов олигомера от концентрации аминоксодержащего олигомера. По диаграмме можно определить характеристическую вязкость аминоксодержащего олигомерного соединения.

Таблица 1.

Измерение вязкости разбавленных растворов аминоксодержащего олигомера

№	Название олигомера	Концентрация раствора, %	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{пр}$	$\eta_{лог}$	$\eta_{хв}$
1	Аминоксодержащий олигомер	1	1,19	0,19	0,19	0,16	0,18
		0,5	1,10	0,10	0,18	0,78	
		0,25	1,03	0,03	0,09	1,41

Рисунок 3. Зависимость $\eta_{уд}/C$ или $\ln \eta_{отн}/C$ от концентрации аминоксодержащего олигомера

Рисунок 4. ИК-спектр аминоксодержащего олигомера SS-120

Выяснение аминоксодержащих олигомерных соединений SS-120 на основе спектральных данных ИК и ЯМР с целью обоснования структуры соединения.

Основываясь на ИК-спектре что соединение показало полосы поглощения в диапазоне от N-H валентность 3272 см⁻¹ высока в ИК-спектре, Метил в области 2966-2931 см⁻¹ (-CH₃), Полосы, образованные

асимметричными и симметричными колебаниями клапанов метиленовых ($-\text{CH}_2$) групп, 1188-cm^{-1} и $1305\text{-}1239\text{-cm}^{-1}$ $-\text{P}=\text{O}$ валент интенсив, 1061-cm^{-1} $-\text{P}-\text{O}-\text{C}-$ валент интенсив. Полосы поглощения в областях 800 и 1600-cm^{-1} подтверждают наличие $-\text{NH}_2$ групп. Кроме того, на ИК-спектре в областях 800-cm^{-1} и 1460-cm^{-1} появляются узкие малоинтенсивные полосы, содержащие связи металла.

ЯМР-спектры веществ ^1H и ^{13}C получены на Фурье-спектрометре «Bruker Avance 400» с рабочей частотой 400 МГц .

В ЯМР-спектрах аминоксодержащего олигомера SS-120 наблюдались следующие сигналы: В спектрах что $\delta 3,557\text{ ppm}$ ($\text{N}-\text{H}$ Группа Амина, присоединенная с ингибиторов). Приведенные выше данные могут быть обобщены: ^1H -ЯМР: $\delta 4.0$ (s, NH_2), $\delta 1.20\text{-}2.0$ (m, CH_2), $\delta 1.19\text{-}1.33$, 0.8 (t, CH_3); ^{13}C ЯМР 12.91 , 13.64 (CH_3), 22.38 , 22.67 (CH_2), 40.51 , 40.61 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 29.24 (CH_2-C). По спектру ЯМР ^1H и ПМР ^{13}C данные дают конформацию образования длинноцепочечного алкана, аминоксодержащей группы.

Рисунок 5. ^1H -ЯМР-спектр аминоксодержащего олигомера SS-120

Рисунок 6. ^{13}C ЯМР-спектр аминоксодержащего олигомера SS-120

Полученное аминоксодержащее олигомерное соединение марки SS-120 имеет хорошую растворимость в органических растворителях (табл. 2).

Таблица 2.

Растворимость синтезированного аминоксодержащего олигомера

№	Растворители	Название
		SS-120
1	Вода	+-
2	Этиловый спирт	+-
3	Диметилформамид	+++
5	Толуол	+++
6	Ацетон	+-
7	Бензол	+++
8	Этилацетат	+++
9	1,4-Диоксан	+++
10	бензин	+++

Примечание 1. + + + - растворимое вещество; 2. - - - - нерастворимое вещество; 3. + - - - малорастворимое вещество.

Заключение. Таким образом, по результатам лабораторных испытаний было доказано, что олигомер

может быть использован для очистки газов от сероводорода.

Список литературы:

1. Елистратов А.В. Результаты экспериментального изучения термостойкости гликолей на опытной установке // Сб. науч. тр. «Вопросы эксплуатации северных газовых и газоконденсатных месторождений». – М.: ВНИИГАЗ, 2001. – С. 58-69.
2. Сбор и промысловая подготовка газа на северных месторождениях России / А.И. Гриценко, В.А. Истомин, А.Н. Кульков и др. – М.: Недра, 1999. – 473 с.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
ХЛОРАТ-КАЛЬЦИЕВОГО ДЕФОЛИАНТА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Полвонов Хурийд Мадаминович

*канд. техн. наук, зав. кафедрой «Безопасность жизнедеятельности» Ферганского политехнического института,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: akad.hushid@mail.ru*

Хамдамова Шохид Шерзадовна

*д-р техн. наук, декан химико-технологического факультета Ферганского политехнического института,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ferpi_info@edu.uz*

Давлятова Зулфия Муратовна

*ст. преп. кафедры «Химическая технология» Ферганского политехнического института,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ferpi_info@edu.uz*

Ибрагимова Гавхарой Орифжон кизи

*ассистент кафедры «Безопасность жизнедеятельности» Ферганского политехнического института,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ferpi_info@edu.uz*

**THE PHYSICAL AND CHEMICAL SUBSTANTIATION OF THE PROCESS OF OBTAINING
A CHLORATE-CALCIUM DEFOLIANT USING WASTE OF SODA PRODUCTION**

Hurshid Polvonov

*Candidat of Engineering Sciencys, head of department «Life safety activity» in Ferghana Polytechnic institute,
Uzbekistan, Fergana*

Shohida Khamdamova

*doctor of Technical Sciences, Dean of the Faculty of Chemical Technology of the Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana*

Zulfiya Davlyatova

*Senior Lecturer department of Chemical Technology, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana*

Gavharoy Ibragimova

*Assistant of the department «Life safety activity» in Ferghana Polytechnic institute,
Uzbekistan, Fergana*

АННОТАЦИЯ

Для физико-химического обоснования и разработки рекомендации по технологии получения хлорат-кальциевого дефолианта изучено взаимодействие компонентов в водных системах в широком интервале температур и концентраций визуальными-политермическим и изотермическим методами. Исследован процесс конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия в зависимости от температуры и продолжительности времени. Результаты проведенных исследований показали, что для получения хлората кальция оптимальным является проведение конверсии хлорированного щелока с хлоратом натрия при мольном соотношении хлорида кальция и хлората натрия 1:2 в течение 30 минут при 273°K с выпаркой.

ABSTRACT

For the physicochemical substantiation and recommendations of the technology for producing calcium defoliant chlorate, the interaction of components in aqueous systems was studied in a wide range of temperatures and concentrations by visual - polythermal and isothermal methods. The process of conversion of calcium chloride with sodium chlorate

depending on temperature and duration of time has been studied. The results of the studies showed that for the production of calcium chlorate, it is optimal to carry out the conversion of chlorinated liquor with sodium chlorate at a molar ratio of calcium chloride and sodium chlorate 1:2 for 30 minutes at 273° C with evaporation.

Ключевые слова: хлораты кальция и натрия, система, концентрация, получение, визуально-политермический метод, изотермический метод, температура, растворимость, конверсия, кинетика реакции.

Keywords: calcium and sodium chlorate, system, concentration, preparation, visually polythermal method, isothermal method, temperature, solubility, conversion, reaction kinetics.

Хлорат кальция является одним из представителей дефолиантов хлоратной группы. Этот препарат ранее завозился из России и широко использовался в сельском хозяйстве республики. Промышленное производство жидкого хлорат-кальциевого дефолианта осуществлялось на Усольском ПО «Химпром» путем электролиза. Поэтому стоимость дефолианта была высокая [2; 10; 13]. Физико-химические свойства жидкого хлорат-кальциевого дефолианта были неудовлетворительны. Содержание действующего вещества – хлората кальция – не превышало в продукте 28,0%, а содержание хлорида кальция составляло 25-26%. Жидкий хлорат-кальциевый дефолиант для дефолиации и десикации использовался в дозе 20-25 кг/га, а также в продукте присутствовали ионы хлора и натрия, вследствие чего эффективность хлорат-кальциевого дефолианта была низкой. В связи с этим необходимо исследовать пути повышения концентрации действующего вещества и снижения содержания хлорида кальция в хлорат-хлорид-кальциевом дефолианте.

На основе вышеизложенного можно сделать вывод о том, что наиболее перспективным решением экологических проблем содовой промышленности является утилизация ее отходов путем получения высококачественных товарных продуктов, в частности эффективного хлорат-кальциевого дефолианта, используемого для дефолиации хлопчатника.

При производстве соды на Кунградском содовом заводе Республики Узбекистан в качестве отхода образуется достаточное количество раствора хлорида кальция. Производство хлората натрия хорошо освоено на АО «Ферганаазот». Вышеизложенное обуславливает целесообразность получения концентрированного по действующему веществу хлорат-кальциевого дефолианта конверсией хлорида кальция с хлоратом натрия.

Целью настоящей работы является физико-химическое обоснование процесса получения концентрированного жидкого хлорат-кальциевого дефолианта с использованием промышленных отходов.

При производстве кальцинированной соды аммиачным способом наиболее вредным и объемным отходом является дистиллерная суспензия, образующаяся в количестве 8-10 м³ на 1 тонны соды. Это предопределено самой технологией, по которой невозможно достичь полного использования сырья. Дистиллерная суспензия представляет собой раствор хлоридов кальция и натрия, гидроксида и сульфата кальция с общим массовым содержанием компонентов 15-16%.

В настоящее время отходы содового производства полностью сбрасываются в шламонакопители

(так называемые «белые моря»), занимающие сотни гектаров земельных угодий и требующие для своего строительства и содержания очень больших капитальных затрат. Кроме того, систематическое накопление жидкости создает дополнительный напор на противифльтрационный экран, что увеличивает ее инфильтрацию из накопителя. При этом возникает угроза загрязнения подземных вод в районе шламонакопителей и попадания вредных веществ в источники водоснабжения, в том числе и питьевого, что может нанести необратимый ущерб как окружающей среде, так и здоровью человека.

Наличие в составе сточных вод в основном ионов кальция, натрия и хлора обуславливает возможность их сброса в близлежащие открытые водоемы при соблюдении норм ПДК.

Основным способом снижения количества хлоридных отходов содового производства является их переработка с получением товарных продуктов. В настоящее время существуют следующие направления в решении проблемы утилизации отходов: получение из дистиллерной жидкости хлоридов кальция и натрия; применение дистиллерной жидкости в нефтегазодобывающей промышленности; использование шлама для получения мелиоранта, гидроксида кальция, бесцементного вяжущего и других продуктов. Однако расширение объемов такого способа переработки дистиллерной суспензии сдерживается ограниченным потреблением данных продуктов в народном хозяйстве.

Одним из перспективных способов утилизации дистиллерной жидкости может быть ее использование в качестве сырья для получения высококачественного химически осажденного карбоната кальция, нашедшего широкое применение во многих отраслях промышленности: пищевой, медицинской, косметической, резинотехнической, кабельной, бумажной, лакокрасочной, химической, в производстве пластмасс и полимеров, в сельском хозяйстве [7].

Авторами [11] предложены способы утилизации жидких и твердых отходов содового производства. Обоснована возможность заводнения дистиллерной жидкостью нефтяных месторождений. Описан метод захоронения дистиллерной жидкости закачиванием ее в глубоко залегающие горизонты. Рассмотрены способы использования дистиллерной жидкости в производстве асбестоцементных изделий и для получения белой сажи. Показано, что на основе осадков сточных вод содового производства можно производить строительные материалы, а также тампонажные вяжущие материалы для цементирования скважин со сложными горно-геологическими условиями.

Авторами [6] предложена технология переработки дистиллерного шлама содового производства с использованием природного сульфата натрия для осаждения ионов кальция в виде сульфатов, отличающаяся от известного способа Сольве применением твердого NH_4HCO_3 вместо газообразных NH_3 и CO_2 под давлением. По завершении процесса в растворе остается NaCl , в осадок выпадают $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , а также соединения железа, алюминия и тяжелых металлов. Исследовано влияние температуры (298-368°K) и времени реакции (40-80 мин) на степень перехода CaO и SO_4^{2-} в осадок. Установлено, что при температуре 353°K и времени 60 мин достигается максимальная степень осаждения сульфатов – 99%. Сделано заключение, что переработка дистиллерного шлама с природным сульфатом натрия позволяет получить насыщенный раствор NaCl и побочный продукт – гипс, который может быть использован в качестве строительного материала.

Одним из перспективных способов утилизации отхода содового производства может быть переработка его с получением хлората кальция [8].

Таким образом, проблема получения концентрированного хлорат-кальциевого дефолианта изучена недостаточно. Способы концентрирования хлората кальция в продукте и проблема разделения его от примесей хлоридов кальция и натрия не разработана и остается практически не решенной.

В этом аспекте представляет интерес разработка хлорат-кальциевого дефолианта с минимальным содержанием примеси хлоридов натрия и кальция путем конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия с использованием местных сырьевых ресурсов Республики Узбекистан.

Экспериментальная часть

Изучение растворимости водно-солевых систем проводили визуально-политермическим и изотермическим методами [4; 5]. Изучение растворимости солей изотермическим методом проводили путем перемешивания при постоянной температуре растворов исследуемых соединений сохранением в смеси достаточного количества твердых фаз [1; 5]. Исследование проводили в параболической колбе с мешалкой, помещенной в термостат, температуру в котором поддерживали терморегулятором и контактным термометром с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. После установления равновесия отбирали пробы из жидких и твердых фаз для анализа и определяли место фигуративной точки системы. Состав жидких и твердых фаз устанавливали путем химического анализа.

Для исследования использовали перекристаллизованные из водного раствора NaClO_3 , NaCl и

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» и «ч.д.а» и дистиллерную жидкость следующего состава: хлорид кальция – 10-12%, хлорид натрия – 5-6%, гидрат окиси кальция – 0,1-0,15%, сульфат кальция – 0,03-0,06%, взвеси – 1,7 %, вода – 80-82%.

Хлорат кальция получали на основе обменной реакции плавленного хлористого кальция с хлоратом натрия в ацетоновой среде по методике [3]. В результате обменной реакции получали раствор хлората кальция в ацетоне. После отделения ацетоновой вытяжки от твердой фазы и отгонки ацетона под вакуумом при температуре 30-35°С из образующейся густой массы охлаждением выделяли белый кристаллический продукт, который очищался перекристаллизацией.

Содержание натрия определяли методом пламенной фотометрии [9], количество ионов кальция находили комплексонометрическим методом [12].

Результаты и их обсуждение.

Для физико-химического обоснования процесса получения концентрированного по действующему веществу хлорат-кальциевого дефолианта необходимо знать поведение компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ в широком температурном и концентрационном интервале. В связи с этим нами была изучена эта система визуально-политермическим методом.

На кривой растворимости хлората кальция в воде выявлены линии ликвидуса льда и хлората кальция различной гидратности. Выделение льда на кривой растворимости системы хлорат кальция – вода продолжается до 46,1%-ного содержания хлората кальция при $-40,3^\circ\text{C}$ (эвтектика). Начиная с этой точки, кристаллизуется шестиводный хлорат кальция, который устойчив до $-27,2^\circ\text{C}$. Интервал температур $-27,2 \div -6,8^\circ\text{C}$ соответствует области кристаллизации четырехводного хлората кальция. С температуры $-6,8^\circ\text{C}$ при 62%-ном содержании хлората кальция начинается кристаллизация двухводного хлората кальция.

Бинарная система хлорид кальция – вода изучена при температурах от полного замерзания до 100°C . Кривая растворимости хлорида кальция в воде в изученном температурном интервале складывается из четырех ветвей кристаллизации твердых фаз: льда, шести-, четырех- и двухводного хлорида кальция.

Полученные данные по положению эвтектических точек и по области существования кристаллогидратов хлората кальция и хлорида кальция хорошо согласуются с литературными.

Рисунок 1. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Политермическая диаграмма растворимости изученной системы состоит из семи полей кристаллизации твердых фаз: льда, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поля сходятся в пяти тройных неинвариантных узловых точках совместного существования трех различных твердых фаз. Характеристика двойных и тройных точек представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Двойные и тройные точки системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, %			$t_{\text{кр}}^\circ\text{C}$	Твердая фаза
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	CaCl_2	H_2O		
-	30,6	69,4	-49,7	Лед+ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
13,0	26,1	60,9	-51,6	То же
15,2	25,1	59,7	-52,4	“ ”
34,0	15,2	50,8	-59,5	“ ”
44,4	3,2	52,4	-69,2	Лед+ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
46,1	-	53,9	-40,3	Лед+ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
50,9	2,0	47,1	-38,0	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
54,0	1,2	44,8	-29,6	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
55,0	-	45,0	-27,2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
59,5	0,9	39,6	-12,0	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
60,0	1,1	38,9	-11,2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
60,6	1,0	38,4	-9,6	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

61,2	0,9	37,9	-8,4	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
62,0	-	38,0	-6,8	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
68,3	2,6	29,1	39,5	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
71,7	4,8	23,5	84,0	То же
76,0	5,6	18,4	100	“ ”
57,1	4,7	38,2	-8,5	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
45,9	16,4	37,7	2,1	То же
43,4	20,6	36,0	4,5	“ ”
27,5	31,0	41,5	14,5	“ ”
22,0	33,0	45,0	18,0	“ ”
11,6	42,0	46,4	23,6	“ ”
-	50,1	49,9	29,7	“ ”
54,8	8,3	36,9	-4,0	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
48,9	15,4	35,7	2,4	То же
39,0	25,4	35,6	11,6	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
34,0	29,6	36,4	16,0	“ ”
25,2	36,8	38,0	24,0	“ ”
10,5	47,7	41,8	36,3	“ ”
-	56,6	43,4	45,4	“ ”

На политермической диаграмме состояния нанесены изотермические кривые растворимости через каждые 10°C в интервале температур $-50^\circ\text{C} \div 100^\circ\text{C}$. Построены проекции системы на боковые стороны хлорат кальция – вода и хлорид кальция – вода.

Из приведенных данных видно, что в изученном интервале температур в системе не происходит образования ни новых соединений, ни твердых растворов на основе исходных компонентов. Система является простой эвтонической. Особенность диаграммы растворимости изученной системы в том, что благодаря хорошей растворимости в данной системе хлорат кальция оказывает значительное высаливающее действие на хлорид кальция, которое возрастает с повышением температуры. Поэтому с повышением температуры наблюдается обогащение эвтонических растворов системы хлоратом кальция при одновременном снижении содержания хлорида кальция, в результате чего с повышением температуры и концентрации хлората кальция в системе происходит расширение поля кристаллизации хлорида кальция.

Сведения по растворимости в системе из хлоратов кальция, натрия и воды в литературе отсутствуют. Поэтому для характеристики поведения хлоратов кальция и натрия в водной среде при их совместном присутствии в широком температурном и концентрационном интервале изучена растворимость системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ визуальным-политермическим методом.

Диаграмма растворимости бинарной системы хлорат натрия – вода характеризуется наличием двух

ветвей кристаллизации чистых исходных компонентов – льда и хлората натрия, пересекающихся в криогидратной точке, соответствующей 42,0% NaClO_3 и 58,0% воды при $-18,5^\circ\text{C}$.

Полученные данные по растворимости бинарной системы $\text{NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ хорошо согласуются с литературными данными.

Растворимость в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ изучена с помощью семи внутренних разрезов. Разрезы I-VI проведены со стороны хлората кальция – вода к вершине хлората натрия, а VII – со стороны хлората натрия – вода к полюсу хлората кальция. На основе данных растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ от эвтектической точки замерзания ($-41,6^\circ\text{C}$) до 100°C (рис. 2). Политермическая диаграмма растворимости изученной системы состоит из пяти полей кристаллизации твердых фаз: льда, NaClO_3 , $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поля сходятся в трех тройных невариантных узловых точках совместного существования трех различных твердых фаз. Характеристика двойных и тройных точек представлена в таблице 2.

На политермической диаграмме состояния нанесены изотермические кривые растворимости через каждые 10°C в интервале температур $-30 \div 100^\circ\text{C}$. Построены проекции политем системы на боковые стороны хлорат кальция – вода и хлорат натрия – вода.

Рисунок 2. Политермическая диаграмма растворимости системы хлорат кальция – хлорат натрия – вода

Таблица 2.

Двойные и тройные точки системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., °C	Твердая фаза
NaClO_3	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	H_2O		
41,9	-	58,1	-18,5	Лед+ NaClO_3
32,4	13,5	54,1	-19,5	То же
19,0	28,4	52,6	-22,9	То же
11,9	35,1	53,0	-27,5	То же
2,7	44,4	52,9	-41,6	Лед+ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + NaClO_3
-	46,1	53,9	-40,3	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3,0	50,4	46,6	-32,5	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + NaClO_3
3,4	53,3	43,3	-28,7	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + NaClO_3
-	55,0	45,0	-27,2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4,3	57,4	38,3	-16,5	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + NaClO_3
4,8	60,4	34,8	-8,4	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + NaClO_3
-	62,0	38,0	-6,8	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6,3	65,2	28,2	32,0	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + NaClO_3
9,8	72,0	18,2	84,0	То же
11,1	74,0	14,9	100	То же

Как показывают результаты исследований, в изученном температурном интервале в системе не происходит образования ни новых соединений, ни твердых растворов на основе исходных компонентов. Система – простая эвтоническая. В интервале температур $-18,5 \div -41,6^\circ\text{C}$ в системе из равновесного раствора совместно кристаллизуется лед с хлоратом натрия, а при температуре $-41,6 \div -40,3^\circ\text{C}$ – лед с шестиводным хлоратом кальция, интервал температур $-41,6 \div -28,7^\circ\text{C}$ отвечает совместной кристаллизации шестиводного хлората кальция с хлоратом натрия. При температурах $-28,7 \div -8,4^\circ\text{C}$ из равновесного раствора совместно кристаллизуется четырехводный хлорат кальция и хлорат натрия.

Особенностью диаграммы растворимости является то, что компоненты системы хлорат кальция – хлорат натрия – вода оказывают взаимное высаливающее действие друг на друга. Следует отметить, что благодаря хорошей растворимости в данной системе хлорат кальция оказывает большее высаливающее действие на хлорат натрия, чем последний на хлорат кальция.

Из результатов исследования этой системы следует, что в температурном интервале $-10 \div +10^\circ\text{C}$ образуются концентрированные растворы, содержащие 64-70% хлората кальция и не более 5,5% хлората натрия. Это указывает на возможность получения концентрированного жидкого хлорат-кальциевого дефолианта путем конверсии хлорида кальция с минимальным количеством хлората натрия.

При изучении растворимости в четверной системе $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} // 2\text{Cl}^-, 2\text{ClO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ изотермическим методом растворимости во взаимной водной системе

из хлоридов, хлоратов натрия и кальция при 20°C равновесие фаз наступало через 3-4 суток. Исходными точками исследования четверной системы $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} // 2\text{Cl}^-, 2\text{ClO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ явились двойные эвтонические растворы граневых тройных систем.

При добавлении третьего компонента фигуративные точки равновесной жидкой фазы передвигались внутрь концентрированного четырехугольника по линиям разграничения полей шести твердых фаз, заканчивающихся в четырех изотермических инвариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз (рис. 3, точки VI', VII', VIII', XI'), которые были найдены путем построения водных проекций на сторону $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$.

Поле, разграниченное узловыми точками X-VI'-VI, соответствует кристаллизации шестиводного хлорида кальция. Точки VI' и VII' являются тройными и отвечают совместной кристаллизации хлорида натрия с гидратными формами хлорида кальция. Поле между точками VI-VI'-VII'-VII соответствует кристаллизации четырехводного хлорида кальция. Третье поле между точками VII-VII'-XI'-XI соответствует выделению в твердую фазу двухводного хлорида кальция. Четвертое поле принадлежит двухводному хлорату кальция, и оно отделено от полей других солей точками VIII-VIII'-XI'-XI. Пятое поле принадлежит кристаллизации хлората натрия, которое ограничено точками VIII-VIII'-IX. Шестое поле, занимающее основную часть диаграммы, находится между четырьмя изотермическими инвариантными (VI'-VII'-XI'-VIII') и двумя моновариантными (IX-X) точками и указывает на кристаллизацию хлорида натрия.

Рисунок 3. Диаграмма растворимости системы $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} // 2\text{Cl}^-, 2\text{ClO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при 20°C

Таким образом, в изученной взаимной системе $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}/2\text{Cl}^-, 2\text{ClO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при 20°C образования новых соединений не наблюдается.

При изучении растворимости во взаимной водной системе из хлоратов-хлоридов натрия и кальция при 100°C равновесие фаз наступало через 3 суток. Исходными точками исследования четверной системы $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}/2\text{Cl}^-, 2\text{ClO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ явились двойные эвтонические растворы граневых систем.

При добавлении третьего компонента фигуративные точки равновесной жидкой фазы передвигались внутрь концентрационного четырехугольника по линиям разграничения полей двух твердых фаз, заканчивающихся в двух изотермических инвариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз (рис. 4, точки II', III'), которые были найдены путем построения водных проекций на сторону $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$.

Рисунок 4. Диаграмма растворимости системы $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}/2\text{Cl}^-, 2\text{ClO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C

Как видно из рисунка 1.4, площадь диаграммы растворимости четверной взаимной системы $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}/2\text{Cl}^-, 2\text{ClO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C разбита линиями на четыре поля кристаллизации твердых фаз. Поле, разграниченное узловыми точками I-II'-II, соответствует кристаллизации двухводного хлорида кальция. Точка II' является тройной и отвечает совместной кристаллизации хлоридов натрия и кальция с хлоратом кальция.

Второе поле между точками II-II'-III'-III занимает наименьшей объем и соответствует выделению в твердую фазу двухводного хлората кальция. Третье поле принадлежит хлорату натрия и отделено от полей других солей точками III-III'-IV.

Четвертое поле, занимающее основную часть диаграммы между двумя изотермическими инвариантными (II'-III') и двумя моновариантными (I-IV) точками, соответствует кристаллизации хлорида натрия.

Таким образом, в четверной взаимной системе $2\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}/2\text{Cl}^-, 2\text{ClO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C образование новых соединений не наблюдалось.

Из приведенных данных видно, что наибольшую часть диаграммы растворимости занимает поле кристаллизации хлорида натрия, которое увеличивается

с повышением температуры. Это обуславливает возможность получения более концентрированного раствора хлората кальция и выделения хлорида натрия в твердую фазу при 100°C .

Дистиллерная жидкость, которая является отходом производства соды, содержит не больше 12,0% хлорида кальция. Если произвести конверсию этого отхода с хлоратом натрия, можно получить слабые растворы хлората кальция. Для получения концентрированного раствора хлората кальция необходимо удаление большого количества воды. Это является невыгодным, поэтому сначала надо увеличить содержание хлорида кальция в дистиллерной жидкости. Повышение содержания хлорида кальция можно достичь хлорированием отхода содового завода в присутствии извести.

Процесс хлорирования отхода содового завода проводили при различных содержаниях извести. Полученные данные приведены в таблице 3. Как видно из таблицы, с увеличением содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ повышается концентрация CaCl_2 в составе щелока. При содержании 100 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ после процесса хлорирования образуется щелок с содержанием 20,56% CaCl_2 ; 4,25% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$; 3,41% NaCl и 71,78% H_2O .

При концентрации 200 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ после хлорирования образуется щелок следующего состава:

26,61% CaCl_2 ; 8,15% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$; 2,73% NaCl и 62,51% H_2O .

Таблица 3.

Зависимость изменения состава щелока от содержания извести

Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в г/л	Состав хлорированного щелока, %				Теоретический расход Cl_2 , в г	Практический расход Cl_2 , в г
	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	NaCl	H_2O		
100	20,56	4,25	3,41	71,78	10,66	21,32
200	26,61	8,15	2,73	65,51	21,32	26,65
300	31,83	9,37	2,50	56,30	31,98	71,96

При повышении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 300 г/л образуется щелок с содержанием 31,83% CaCl_2 ; 9,37% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$; 2,50% NaCl и 56,30% H_2O .

На основе данных, полученных путем изучения процесса хлорирования отхода содового завода, найдена оптимальная концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 200 г/л, так как при такой концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется щелок с содержанием 26,61% CaCl_2 при сравнительно небольшом расходе хлора.

На основе результатов изучения процесса хлорирования смеси отхода производства соды в присутствии извести предлагаем следующие технологические стадии:

- приготовление смеси отхода содового завода с известью концентрацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 200 г/л;
- хлорирование смеси;
- отдувка хлорированного щелока сжатым воздухом;
- «обезвреживание» хлорированного щелока с водным раствором аммиака;
- фильтрация щелоков.

С целью выдачи практических рекомендаций по получению хлорат-кальциевого дефолианта исследо-

ван процесс конверсии хлорида кальция в хлорированном щелоке с хлоратом натрия в зависимости от температуры и продолжительности времени. Конверсию хлорированного щелока с хлоратом натрия проводили при 50, 75, 100°C и продолжительности опытов 15, 30, 45, 60, 90 минут без выпарки и с выпаркой под вакуумом при остаточном давлении 600-630 мм.рт.ст.

На основе полученных данных установлена степень конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия и расход исходных компонентов при конверсии без выпарки и с выпаркой. Из таблицы 4 видно, что степень конверсии значительно зависит от температуры и повышается с ее ростом. При проведении процесса без выпарки в течение 45 минут степень конверсии при 50, 75 и 100°C составляет соответственно 11,02%, 17,40% и 24,90%, а через 60 минут при указанных температурах эти показатели достигают 13,52%, 22,40% и 31,75%. Содержание хлората кальция в растворе после конверсии при указанных температурах и продолжительности процесса 60 минут составляет 9,41%, 13,12% и 16,61% соответственно. Последующее увеличение продолжительности времени практически не приводит к повышению степени конверсии аналогично.

Таблица 4.

Зависимость константы скорости и степени конверсии от температуры и продолжительности процесса при конверсии без выпарки

Темп-ра, °C	Время, (τ), мин.	Содержание $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ в жидкой фазе, %	Степень конверсии, (C_k)%	Константа скорости, $K \cdot 10^{-2}$, τ^{-1}	Энергия активации, (E), кДЖ/моль
50	15	4,75	3,57	0,243	18,984
	30	7,52	7,22	0,250	- // -
	45	9,06	11,02	0,260	- // -
	60	9,41	13,52	0,242	- // -
	среднее 0,249				
75	15	7,43	6,33	0,434	18,984
	30	9,46	12,15	0,431	- // -
	45	11,32	17,40	0,421	- // -
	60	13,12	22,40	0,422	- // -
	среднее 0,427				
100	15	8,43	9,25	0,647	18,984
	30	11,39	17,56	0,644	- // -
	45	14,05	24,90	0,637	- // -
	60	16,61	31,75	0,636	- // -
	среднее 0,641				

При проведении конверсии с выпаркой значительно ускоряется интенсивность процесса, о чем

свидетельствуют данные, представленные в таблице 5. При 50°C через 45 минут удаление 15,50% воды из

реакционной смеси приводит к повышению степени конверсии до 21,69%; через 60 минут удаление 18,83% воды из реакционной смеси приводит к повышению степени конверсии до 27,74%. С повышением температуры ускоряется процесс конверсии и сте-

пень удаления воды. При продолжительности процесса 60 минут при 70°C степень конверсии и удаления воды составили соответственно 80,13% и 79,15%. При 100°C с удалением 74,32% воды степень конверсии достигает 93,68, для этого достаточно проведения конверсии в течение 30 минут.

Таблица 5.

Зависимость состава жидкой фазы и степени конверсии от температуры и степени удаления воды

Темп-ра, °К	Время (τ), мин.	Содержание Са(СlO ₃) ₂ в жидкой фазе, %	Степень конверсии, (С _к)%	Степень удаления воды, %	Константа скорости, К·10 ⁻² , τ ⁻¹	Энергия активации, (Е), кДЖ/моль
50	15	4,85	7,68	7,15	0,5328	56,746
	30	7,64	15,19	11,53	0,5489	- // -
	45	10,23	21,69	15,50	0,5448	- // -
	60	12,74	27,74	18,83	0,5427	- // -
	среднее 0,542					
75	15	16,15	32,64	36,50	2,635	56,746
	30	30,09	55,11	55,87	2,671	- // -
	45	42,97	70,13	69,55	2,686	- // -
	60	54,08	80,13	79,15	2,694	- // -
	среднее 2,666					
100	2,5	9,81	20,39	17,25	9,129	56,746
	5	17,38	36,68	30,20	9,143	- // -
	7,5	24,89	50,14	40,60	9,283	- // -
	10	31,64	60,82	47,33	9,373	- // -
	15	43,16	75,56	58,25	9,399	- // -
	20	52,06	84,11	66,87	9,202	- // -
	30	63,03	93,68	74,32	9,195	- // -
	среднее 9,255					

Определение порядка реакции процесса конверсии проводили по кинетическому уравнению первого порядка:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{C_0}{(C_0 - C_\tau)}$$

где С₀ и С_τ – концентрации хлорида кальция соответственно в начальной стадии конверсии и за истекший промежуток времени (τ); К – константа скорости конверсии.

Согласно полученным результатам, порядок процесса конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия

равен единице. Подтверждением этого является то, что константа скорости конверсии, рассчитанная по уравнению на основе экспериментальных данных, остается практически постоянной для каждой температуры в течение первых 60 минут. Кроме того, прямолинейная зависимость $\lg(C_0 - C_\tau)$ от τ также свидетельствует о первом порядке процесса конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия (рис. 5).

Константа скорости реакции с ростом температуры повышается, что подчиняется закону Аррениуса и подтверждается прямолинейной графической зависимостью $\lg K$ и $1/T$.

Рисунок 5. Зависимость $\lg(C_o - C_t)$ от τ для 50 (1), 75 (2) и 100°C (3) при конверсии без выпарки (а) и с выпаркой (б)

Рисунок 6. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ при конверсии без выпарки (1) и с выпаркой (2)

С целью установления значений константы скорости конверсии для различных температур вычислены постоянные (K_0) в уравнении Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}}$$

и выведено уравнение зависимости $\lg K$ от $1/T$.

Преобразуем более сложные функции в линейные. После логарифмирования уравнения получаем:

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E}{2,303 \cdot 1,987} \cdot \frac{1}{T}$$

С целью сокращения записи вводим новые обозначения:

$$\lg K = \eta; \lg K_0 = a; b = E/2,303 \cdot 1,987 = E/4,575; 1/T = \xi$$

Получаем:

$$\eta = a - b \cdot \xi$$

Составив отношения:

$$b_{2,1} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\xi_1 - \xi_2}; b_{3,2} = \frac{\eta_3 - \eta_2}{\xi_2 - \xi_3}; b_{3,1} = \frac{\eta_3 - \eta_1}{\xi_1 - \xi_3}$$

и произведя вычисление отдельных значений «b» на основе экспериментальных данных (табл. 6), находим среднее значение b.

Расчет среднего значения a находим по формуле:

$$a = \sum \eta + b \sum \xi / 3$$

Подставляя рассчитанные величины a и b в уравнение, будем иметь:

$$\eta = 0,46925 - 991,09254 \cdot \xi$$

$$\lg K = 0,46925 - 991,09254 \cdot \frac{1}{T}$$

Значение кажущейся энергии активации (E), вычисленное по формуле $E = 4,576 \cdot b$, составило 4,53524 ккал/моль или 18,984 кДж/моль. Подставляя вычисленное значение «a» в $\lg K_0 = a$, получим:

$$\lg K_0 = 0,46925.$$

Отсюда $K_0 = 1,6714$.

Подставим значения K_0 и E , после чего эмпирическое уравнение Аррениуса при проведении конверсии без выпарки примет вид:

$$K = 1,6714 \cdot \exp\left(\frac{-4535,24}{RT}\right)$$

При проведении конверсии с выпаркой после расчетов выведено уравнение:

$$\lg K = 6,917945 - 2662,55 \cdot \frac{1}{T}$$

Значение кажущейся энергии активации (E), вычисленное по формуле $E=4,576 \cdot b$, составило 13,55367 ккал/моль, или 56,746 кДж/моль. Подставляя вычисленное значение «а» в $\lg K_0=a$, получим:

$$\lg K_0=6,9180$$

Отсюда $K_0=8727000$.

Подставим значения K_0 и E , после чего эмпирическое уравнение Аррениуса примет вид:

$$K = 8727000 \cdot \exp\left(\frac{-13553,67}{RT}\right)$$

Таблица 6.

Константа скорости и температурный коэффициент скорости конверсии при различных температурах

Температура, °C	Константа скорости конверсии, $K10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	Температурный коэффициент скорости конверсии, (γ)
1	2	3
для конверсии без выпарки		
50	0,249	-
60	0,326	1,308
70	0,415	1,274
80	0,511	1,231
90	0,609	1,192
100	0,641	1,052
для конверсии с выпаркой		
50	0,542	-
60	1,313	2,423
70	2,604	1,983
80	5,114	1,964
90	7,610	1,488
100	9,255	1,216

На основе уравнений рассчитаны константы скорости реакции конверсии для различных температур в интервале 50-100°C через каждые 10°K и температурный коэффициент скорости конверсии (табл. 6).

Согласно полученным данным, температурный коэффициент скорости конверсии при повышении температуры на 10°K в интервале 50-100°C повышается в 1,052-1,308 раза в случае конверсии без выпарки, а в случае с выпаркой – в 1,216-2,423 раза.

Таким образом, из результатов проведенных исследований следует, что для получения хлората кальция оптимальным является проведение конверсии

хлорированного щелока с хлоратом натрия при мольном соотношении хлорида кальция и хлората натрия 1:2 в течение 30 минут при 100°C с выпаркой. Результаты исследования показали возможность получения кристаллического двухводного хлората кальция и жидкого хлорат-хлорид-кальциевого дефолианта с концентрацией хлората кальция не менее 53%. Выход продукта и степень конверсии хлорированного щелока с хлоратом натрия практически соответствуют результатам по получению кристаллического и жидкого хлорат-кальциевого дефолианта с применением чистых реагентов.

Список литературы:

1. Аносов В.Я. Начертательная геометрия в применении к химическим диаграммам тройных и четверных систем. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – С. 176.
2. А.с. 142837. Содово-известковый способ получения хлорат-хлорид-кальциевого дефолианта (№ 697011/23; заявлено 09.02.1961; опубл. 15.10.1961) / С.Н. Шойхет, С.Е. Заславский, М.З. Канель // Открытия, изобретения. – 1961. – № 22. – С. 61.
3. А.с. 1143691. Способ получения хлорат-хлорид-кальциевого дефолианта – (№3620951/23-26; заявлено 23.05.83.; опубл. 07.03.85) / М.Н. Набиев, Р. Шаммасов, С. Тухтаев и др. // Открытия, изобретения. – 1985. – № 9. – С. 84.
4. Бергман А.Г., Лужная Н.П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 232 с.

5. Здановский А.Б. Галлургия. – Л.: Химия, 1972. – 528 с.
6. Исследование процесса переработки смеси хлоридов кальция и натрия в присутствии сульфата натрия / Бешимбаев В.К., Молдабеков Б.Ш., Анарбаев А.А., Кабылбекова Б.Н. // Наука и образование Южного Казахстана. Сер. «Химия, химические технологии. Процессы и аппараты». – 2003. – № 35. – С. 85-89.
7. Перспективные направления утилизации отходов содового производства / Е.А. Михайлова, А.Я. Лобойка, В.И. Молчанов, В.А. Панасенко // Мат-лы 1-й Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (5-6 февраля 2004 г., Харьков). – Харьков, 2004. – С. 115-116.
8. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – Ч. II. – 4-е изд. – Л.: Химия, 1974. – 1470 с.
9. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967. – 307 с.
10. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, дефолиантами и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве Республики Узбекистан на 2002-2006 годы. – Ташкент, 2002. – 96 с.
11. Шатов А.А., Дрямина М.А., Бадертдинов Р.Н. Возможные пути использования отходов содового производства // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 5. – Т. 12. – С. 581-588.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
13. Шрайбман С.С., Рейкефельд А.Г. Применение хлоратов калия, натрия, кальция. – М.-Л.: Оборонгиз, 1939. – С. 52.

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТИ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ

Сайдалиев Бурхон Якубович

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

E-mail: saydaliyev09021967@gmail.com

EFFECTIVE METHOD OF PURIFYING WASTE WATER FROM OIL AND PETROCHEMICAL PRODUCTS DURING OIL PROCESSING

Burkhon Saydaliyev

*assistant, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana*

АННОТАЦИЯ

Приведены наиболее часто используемые современные методы извлечения нефти из сточных вод, очистки и растворения нефти и продуктов нефтехимии при переработке нефти. Приведены результаты исследования по адсорбционному методу очистки. В качестве объекта научных и технологических исследований были выбраны сточные воды Мубарекского (Узбекистан) газоочистительного завода. В качестве очистительного объекта используются твердые отходы Ангренской ГРЭС (Узбекистан), образованные в результате сжигания угля. Химический состав золы приведен в таблице. Приведены результаты адсорбции 1 литра воды из нефтепродуктов в различных пропорциях и средах.

ABSTRACT

The most commonly used modern methods for extracting oil from waste water, refining and dissolving oil and petrochemical products during oil refining are presented. The results of research by the adsorption purification method are presented. Wastewater of the Mubarek (Uzbekistan) gas treatment plant was selected as the object of scientific and technological research. Solid waste from Angren HEPS (Uzbekistan) formed as a result of coal burning is used as a treatment facility. The chemical composition of the ash is shown in table form. The results of the adsorption of 1 liter of water from petroleum products in various proportions and environments are presented.

Ключевые слова: токсикология, отходы, углеводороды, органическая химия, окружающая среда, двигатели внутреннего сгорания, легковоспламеняющиеся, бензин, парафин, шлам, коагулянт, флокулянт.

Keywords: toxicological, waste, hydrocarbons, organic Chemistry, environment, internal combustion engines, flammable, gasoline, paraffin, sludge, coagulant, flocculant.

Большая часть промышленных токсикологических выбросов приходится на основную часть нефти, продуктов ее переработки и нефтехимии. Общеизвестно, что основная масса нефти, занимающая особое место среди ископаемых видов топлива, состоит из углеводородов и является основным сырьем для производства основных продуктов энергосбережения и органической химии. Принимая во внимание тот факт, что сегодня объем добычи нефти в мире достиг 3,5 млрд тонн и только 1%, согласно регламенту, не сможет попасть в окружающую среду, будет выпущено 35 млн тонн нефти и продуктов ее переработки, мы ясно видим негативное экологическое и экономическое воздействие на окружающую среду. Кроме того, с учетом непредсказуемых и непредвиденных обстоятельств аварии (по крайней мере, столько же нефти и продуктов нефтепереработки, а также нефтехимии оказывают негативное воздействие на окружающую среду) нетрудно представить, каким будет будущее.

Анализы показывают, что нефть и нефтепродукты дают только более четкую картину ситуации с последующим воздействием на окружающую среду: при использовании в двигателях внутреннего сгорания – 38,1%, 27,3% – в промышленном производственном оборудовании, 11,2% – в береговых танкерах, 10,8% – в общем объеме перевозок, 6,3% – в нефтеперерабатывающих заводах и нефтехимии, непредвиденные аварии и аварии – 4,2% от общего числа случаев и 2,1% – очистки танкеров и нефтяных танкеров. Кроме того, неполное горение в аппаратах, использование бензина и керосина при очистке машин и механизмов. Большая часть промышленных токсикологических выбросов приходится на нефтехимию, нефть и продукты ее переработки. Известно, что основная масса нефти, которая занимает особое место среди минеральных ресурсов, состоит из углеводородов и является основным источником энергии и сырьем для производства продуктов органической

химии. Если считать, что 1% из всей перерабатываемой нефти загрязняет окружающую среду, можно представить, какое негативное экологическое и экономическое воздействие на окружающую среду оказывает 3,5 миллиарда тонн перерабатываемой нефти.

В целом нефтегазовая отрасль является одной из отраслей, которая выбрасывает в окружающую среду различные виды продуктов нефтепереработки и нефтехимии.

В настоящее время используются различные физико-химические и технологические методы для очистки сточных вод от нефти, продуктов нефтепереработки и нефтехимии и извлечения из них компонентов. К ним относятся флотация, коагуляция, окисление озоном и хлорными газами, электрохимические методы, осмос, осаждение и другие.

Рассмотрены методы извлечения соединений из продуктов нефтепереработки (нефтяные дистилляты) и нефтехимических веществ (окрашивание и растворение в разных водах) из сточных вод [4].

Коагуляция является одним из наиболее часто используемых методов очистки сточных вод, очистки рафинированных и нерастворимых масел и продуктов нефтехимии. Многолетние исследования в этой области показали, что оксигидраты алюминия и железа используются в качестве коагулянтов при очистке сточных вод.

В последнее время все большее внимание уделяется широкому использованию в качестве коагулянтов вторичных продуктов. Достаточно информации об использовании флокулянтов с коагулянтами для повышения эффективности процесса коагуляции. Для этого совместного процесса в Республике Узбекистан широко используются флокулянты местного изготовления К-4 и К-9 [1].

Использование композиции коагулянтов и флокулянтов значительно повышает эффективность выделения водорастворимых и нерастворимых органических продуктов. Основным недостатком этого метода является большое количество осадка, выделяемого из сточных вод для коагуляции и флокуляции. На следующую стадию осадок для обработки может быть отправлен только после обезвоживания его в течение 90-120 минут.

Метод флотации. Метод флотации также играет важную роль в извлечении растворенных и нерастворимых масел и отходов в сточных водах.

Данные исследований на экспериментальных лабораторных устройствах показывают, что при

процессе флотации без реагентов выделены 47-56% нерастворенных и 38-48% растворенных органических продуктов. При использовании многостадийного метода флотации отмечено, что концентрация биополезного кислорода (БПК) была снижена до 27%, а концентрация химически полезного кислорода (ХПК) – на 49%. А количество мелкодисперсных коллоидных соединений уменьшается до 41%.

Все больше информации об эффективности нового процесса флотации – флотации под давлением. Процесс флотации при комбинированном давлении и флотации при давлении является более эффективным по сравнению с другими. Основным преимуществом метода является меньший объем осадка и относительно меньшее содержание влаги в нем. Содержание флотоконденсата в этом осадке немного меньше, чем в осадке, полученном другими методами, и процесс длится не более 30 минут.

Электрохимический метод. Этот метод чаще всего используется для отделения нефтепродуктов от сточных вод. Основой метода является окисление веществ на аноде и их восстановление на катоде. При этом в качестве электрода используются сплавы железа и алюминия.

Метод адсорбции. Хороших результатов можно достичь в процессе очистки водорастворимых и нерастворимых органических соединений методом адсорбции. Результаты очистки при методе адсорбции зависят от физико-химических свойств органических соединений, растворенных в воде, и от свойств адсорбента [2; 3].

На основании анализов, приведенных выше, для очистки сточных вод от растворимых и нерастворимых органических соединений, выбран метод адсорбции.

В качестве объекта научных и технологических исследований были выбраны сточные воды Мубарекского газоочистительного завода, в которых содержание нефтепродуктов составляет 5 г/л. В отличие от других объектов сточные воды данного предприятия накапливаются в низинах степной зоны, в которой находится данное предприятие, что является причиной образования болот.

В качестве очистительного объекта используются твердые отходы Ангренской ГРЭС, образованные в результате сжигания угля, количество которых на сегодняшний день составляет более 5 000 000 тонн. Химический состав золы приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав золы

Вещество	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Содержание, %	45,66	13,00	8,88	21,46	4,24	1,30	1,69	1,13

В качестве коагулянта использовали сульфат алюминия – Al₂(SO₄)₃ • 18 H₂O.

В приведенной ниже таблице 2 даны результаты адсорбции 1 литра воды из нефтепродуктов в различных пропорциях и средах.

Таблица 2.

Результаты анализов нефтепродуктов после адсорбции воды из нефтепродуктов в различных пропорциях и средах

№	Количество золы, мг/л	Содержание сульфата алюминия, мг/л	Количество остаточных нефтепродуктов, г/л - %	Содержание сульфата алюминия, мг/л	Количество остаточных нефтепродуктов, г/л - %	Содержание сульфата алюминия, мг/л	Количество остаточных нефтепродуктов, г/л - %
Водородный показатель сточных вод pH = 7,0							
1.	1000	300	2,90-58,00	400	2,80-52,00	500	2,50-50,00
2.	2000	300	2,35-47,00	400	2,20-44,00	500	2,40-48,00
3.	3000	300	2,01-40,00	400	1,75-35,00	500	1,50-30,00
4.	5000	300	1,75-35,00	400	1,50-30,00	500	1,35-27,00
5.	10000	300	1,30-26,00	400	1,35-27,00	500	1,20-24,00
6.	15000	300	1,20-24,00	400	1,10-22,00	500	1,10-22,00
Водородный показатель сточных вод pH = 10,0							
1.	1000	300	1,50-30,00	400	1,30-26,00	500	1,20-24,00
2.	2000	300	1,30-26,00	400	1,20-24,00	500	1,00-20,00
3.	3000	300	1,00-20,00	400	0,90-18,00	500	0,75-15,00
4.	5000	300	0,70-14,00	400	0,60-12,00	500	0,45-9,00
5.	10000	300	0,60-12,00	400	0,50-10,00	500	0,35-7,00
6.	15000	300	0,45-9,00	400	0,45-9,00	500	0,35-7,00
Водородный показатель сточных вод pH = 8,0							
1.	1000	300	1,75-35,00	400	1,60-32,00	500	1,40-28,00
2.	2000	300	1,60-32,00	400	1,50-30,00	500	1,30-26,00
3.	3000	300	1,40-28,00	400	1,20-24,00	500	1,10-22,00
4.	5000	300	1,00-20,00	400	0,80-16,00	500	0,60-12,00
5.	10000	300	0,50-10,00	400	0,40-8,00	500	0,30-6,00
6.	15000	300	0,40-8,00	400	0,30-6,00	500	0,10-2,00

Был опробован различный порядок добавления реагентов. Приведенный ниже порядок оказался более эффективным по сравнению с другими. Он состоит в следующем: 1 литр очищенного адсорбента перемешивали в течение 2-4 минут, затем добавили раствор сульфата алюминия и перемешивали в течение еще 6-8 минут. Смесь охлаждали в течение 12-15 минут с последующим анализом остаточных нефтепродуктов в воде.

Как видно из таблицы 2, при количестве угольной золы 5000-15000 мг/л с добавлением сульфата алюминия в количестве 300-500 мг/л эффективность

очистки увеличивается более чем на 95%. Это объясняется тем, что около 6% оксида кальция, содержащегося в золе, растворяясь в воде, образует гидроксид кальция, что способствует повышению водородного показателя до 1, также повышается коагуляционная активность гидроксида алюминия в данных условиях.

Результаты экспериментов показывают, что использование одной золы в данном процессе неэффективно. Эффективность достигается при использовании золы в качестве коагулянта на основе сульфата алюминия.

Список литературы:

1. Кудратов А.М., Салимов З.С. Саноат оқаваларини тозалаш учун янги ионалмашинувчиларни қўллаш // Узбекский химический журнал. – 2001. – № 1. – С. 45-48.
2. Мамадалиева С.В. Зависимость показателей очищаемого парафина от размера гранул применяемого адсорбента // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – 2019. – № 11 (65) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8079> (дата обращения: 05.11.2019).
3. Рахмонов О.К., Мамадалиева С.В. Механизм воздействия ультразвука на парафин при его очистке композицией адсорбентов из местных глин // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – 2019. – № 11 (65) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8109> (дата обращения: 05.11.2019).
4. Хаскин С.А., Караш В.П. Очистка нефтесодержащих сточных вод.: Мат-лы семинара. –М.: МДНТП, 1973. – С. 15-17.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ МАСЛА ИЗ КУКОЛОК ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА В ПОЛЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВИБРАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ

Сарболаев Фаррухбек Набиевич

ст. преп. кафедры «Информатика, автоматизация и управления»
Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sarbolayev_f@mail.ru

Хамидов Баходир Таджиддинович

канд. техн. наук, доц. кафедры «Информатика, автоматизация и управления»
Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bxt2004@mail.ru

RESEARCH OF THE PROCESS OF EXTRASION OF OIL FROM PUPPIES OF HERE SILKOPIN IN THE FIELD OF LOW-FREQUENCY VIBRATION OSCILLATIONS

Farrukhbek Sarbolayev

senior lecturer of department "Informatics, automation and control"
of the Tashkent chemical-technological institute,
Uzbekistan, Tashkent

Bakhodir Xamidov

candidate of technical sciences, associate professor "Informatics, Automation and Control" department
of the Tashkent chemical-technological institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты исследования процесса экстрагирования масла из куколок тутового шелкопряда в поле низкочастотных вибрационных колебаний. Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что одним из эффективных средств воздействия на пограничную жидкостную пленку на поверхности твердого тела является наложение низкочастотных вибрационных колебаний.

ABSTRACT

The article presents the results of a study of the process of extracting oil from silkworm pupae in the field of low-frequency vibrational vibrations. Experimental studies indicate that one of the effective means of influencing the boundary liquid film on the surface of a solid is the application of low-frequency vibrational vibrations.

Ключевые слова: куколок тутового шелкопряда, экстрагирования, экстракционная колонна, колебания, извлечения, маслянисть, влажность.

Keywords: silkworm pupae, extraction, extraction column, vibrations, extracts, oil content, moisture.

На основе анализа состояния теории процесса экстрагирования и экспериментального определения гидромеханических и диффузионно-тепловых свойств твердых материалов переработки масличных культур установлено, что рассматриваемый процесс извлечения с участием твердой фазы лимитируется скоростью медленно протекающей внутренней диффузии и характеризуется длительностью и проведения процесса и общей физической структурой твердого тела.

Известно, что скорость экстрагирования масла из масличных культур лимитируется стеной диффу-

зией внутри твердой фазы. Внутри частицы в основном протекает молекулярная диффузия. Однако этот процесс осложняется и замедляется из-за влияния неразрешенных клеток, вторичных структур, микрокапилляров и т.д.

Интенсификация процесса экстрагирования может быть достигнута энергичным воздействием на жидкостную пограничную пленку на поверхности частиц твердого простого тела с целью уменьшения её толщины и создания в ней пульсаций для осуществления турбулентного переноса вещества.

Экспериментальные исследования [1] свидетельствуют о том, что одним из эффективных средств

воздействия на пограничную жидкостную пленку на поверхности твердого тела является наложение низкочастотных вибрационных колебаний. При наложении низкочастотных вибрационных колебаний частица твердого тела отстает от жидкости или опережает ее, благодаря чему имеет место переменная во времени скорость обтекания. Разность между концентрацией масла в растворе внутри и снаружи частиц материала выступает движущей силой процесса экстракции. Она регулируется скоростью подачи растворителя в экстракционный аппарат. Увеличение скорости растворителя понижает толщину пограничных слоев и приводит к установлению более интенсивного движения потока мицеллы, тем самым повышается интенсивность конвективной диффузии.

Однако при увеличении скорости подачи растворителя происходит понижение концентрации мицеллы. Это означает, что скорость растворителя можно повысить до некоторых пределов. Способ интенсификации экстрагирования масла путем применения колебаний низких частот позволяет проводить процесс при значительно, более низких скоростях растворителя по сравнению с обычной экстракцией.

Основными причинами ускорения процесса экстрагирования масла из масличных культур при наложении вибрационных колебаний является интенсивное движение растворителя в промежутках между частицами, предотвращение сцеживания материала, ликвидация застойных зон вблизи точек соприкосновения частиц, увеличение действительной поверхности твердого тела, участвующей в уменьшении толщины жидкой пленки на поверхности раздела фазы, частичное нарушение молекулярного механизма переноса массы внутри твердой фазы [2].

Для исследования процесса экстрагирования масла из куколок тутового шелкопряда в поле низкочастотных вибрационных колебаний была использована лабораторная экспериментальная установка (рис. 1.1), в состав которой входят следующие узлы: экстракционная колонна (1), вибрационный механизм (2), система подачи растворителя (3) и контрольно-измерительная аппаратура (4).

Основные характеристики установки: внутренний диаметр – 40 мм, высота – 90 мм. Объектом исследования являлись крупки куколок тутового шелкопряда с масличностью 20%, влажностью 6-8% и средним размером частиц 100 мкм, 150 мкм, 210 мкм. В качестве растворителя использовался экстракционный бензин. Условия проведения опытов: продолжительность экстракции – 15 мин, скорость потока растворителя – 0,6-1,0 см³/мин, амплитуда колебаний – 2-15 мм, частота колебаний – 2-6 Гц, высота слоя – 14 мм, температура процесса – 20°C.

Растворитель подавался в колонну через верхний штуцер. Растворитель, извлекая масло, находящееся в экстрагируемом материале, выходил из нижнего штуцера колонны в виде мицеллы.

Рисунок 1.1. Экспериментальная установка для исследования процесса извлечения масла из куколок тутового шелкопряда в поле низкочастотных вибрационных колебаний

Рисунок 1.2. Изменение масличности крупки куколок тутового шелкопряда по времени в поле низкочастотных вибрационных колебаний при $d = 100$ мкм, $v = 1,6 \cdot 10^{-8}$ м³/с

◆ – при $\nu = 2$ Гц, $A = 7$ мм; ■ – при $\nu = 3$ Гц, $A = 7$ мм;
 ▲ – при $\nu = 2$ Гц, $A = 10$ мм; × – при $\nu = 3$ Гц, $A = 3$ мм

Рисунок 1.3. Изменение масличности крупки куколок тутового шелкопряда по времени в поле низкочастотных вибрационных колебаний при $d=150$ мкм, $\nu=1,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$

◆ – при $\nu=2$ Гц, $A=7$ мм; ■ – при $\nu=3$ Гц, $A=7$ мм;
 ▲ – при $\nu=2$ Гц, $A=10$ мм; ✕ – при $\nu=3$ Гц, $A=3$ мм

Рисунок 1.4. Изменение масличности крупки куколок тутового шелкопряда по времени в поле низкочастотных вибрационных колебаний при $d=210$ мкм, $\nu=1,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$

◆ – при $\nu=2$ Гц, $A=7$ мм; ■ – при $\nu=3$ Гц, $A=7$ мм;
 ▲ – при $\nu=2$ Гц, $A=10$ мм; ✕ – при $\nu=3$ Гц, $A=3$ мм

Для сравнения проводились также контрольные опыты, в которых выдерживались все условия основных опытов, за исключением наложения вибрации. Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 1.2, 1.3, 1.4.

Таким образом, для интенсификации процесса извлечения масла из куколок тутового шелкопряда на экспериментальных установках с применением низкочастотных вибрационных колебаний установлено, что оптимальными параметрами являются $A = 7-10$ мм, $n = 3-4$ Гц.

Список литературы:

1. Тошев М.Т., Хамидов Б.Т., Сафаров Д.Д. и др. Изучение процесса экстракции масла из куколок тутового шелкопряда в поле механических воздействий. Масложировая промышленность. – 1996. – № 5(6). – С. 3.
2. Сарболаев Ф.Н., Хамидов Б.Т. Математическая модель процесса многоступенчатой классификации зернистых материалов в каскадном гравитационном поле. «Universum: технические науки». – 2017. – № 10 (43). – С. 16-20.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ ИЗ ДОЛОМИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШОРСУ

Тоџимаматова Мукаддам Ёрмахамматовна
ассистент, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: m.tojimatatova@ferpi.uz

STUDY OF THE SEPARATION PROCESS OF MAGNESIUM COMPOUNDS FROM DOLOMITES OF SHORSUV DEPOSIT

Muqaddam Tojimatatova
assistant, Ferghana Polytechnic Institute of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Fergana

АННОТАЦИЯ

В результате систематических исследований реакций терморазложения карбонатов магния и кальция, гидроксида и гидроксосолей магния, гидратации оксидов магния и кальция, осаждения гидроксида магния аммиаком из растворов нитрата и сульфата магния, взаимодействия оксида и гидроксида магния с растворами солей, хлорида калия с серной кислотой с образованием гидросульфата калия разработаны физико-химические основы переработки нетрадиционного сырья (доломитов и доломитизированных магнезитов месторождения Шорсу) на чистый оксид и другие соединения магния, что позволило существенно расширить сырьевую базу производства соединений магния и решить важную народно-хозяйственную проблему. В данной статье приведен процесс выделения нитрата магния по новой схеме, приведённой в рисунке 1. Результаты сырья и продукта приведены в виде таблицы.

ABSTRACT

As a result of systematic studies of the thermal decomposition of magnesium and calcium carbonates, magnesium hydroxide and hydroxide salts of magnesium, hydration of magnesium and calcium oxides, precipitation of magnesium hydroxide with ammonia from solutions of magnesium nitrate and sulfate, the interaction of magnesium oxide and hydroxide with salt solutions, potassium chloride with sulfuric acid to form hydrosulfate of potassium, the physicochemical principles of processing unconventional raw materials (dolomites and dolomitized magnesites of the Shorsu deposit) into pure oxide and other magnesium of the connections, which will significantly expand the resource base of production of magnesium compounds and to solve important national economic problems. This article describes the process of the separation of magnesium nitrate according to the new scheme shown in picture 1. The results of the raw material and product are given in table form.

Ключевые слова: доломит, Шорсу, гексагидрат нитрата магния, массовая доля, оксид магния, оксид кальция, магнезиальная добавка, карбонизация, гашение, осаждение, прокаливание, примеси кварца, примеси кальция, примеси гипса, глина.

Keywords: dolomite, Shorsu, magnesium nitrate hexahydrate, mass fraction, magnesium oxide, calcium oxide, magnesia additive, carbonization, quenching, precipitation, calcination, quartz impurities, calcite impurities, gypsum impurities, clay.

Для получения гранулированной аммиачной селитры, не слеживающейся при длительном хранении на складах, как в мешках, так и насыпью, в раствор аммиачной селитры перед гранулированием вводят кондиционирующую добавку нитрата магния, которая в безводном состоянии может присоединять до шести молекул воды, образуя гексагидрат нитрата магния - $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$. Наиболее распространены соединениями магния являются вулканические образования – первичные силикатные и алюмосиликатные породы. В качестве сырья для производства соединений магния используют обычно вторичные

твердые минералы и природные растворы. Растворимые соли магния и их растворы (вода морей и соляных озер), осадочные породы морского происхождения – доломиты, магнезиты и вторичные, преимущественно гидратированные силикаты - змеевиксы, асбесты, тальки.[4]

Природные доломиты (плотность 2-2,86 г/см³, твердость 3,5-4), помимо основного минерала доломита $CaMg(CO_3)_2$ содержат примеси кварца, кальция, гипса, глины и другие, придающие породе различную окраску. Имеется много месторождений доломитов в разных регионах стран СНГ. [2]

В Узбекистане месторождением доломита является Ферганская долина (Шорсу). Изучение месторождений доломитов показало, что в составе исходного сырья содержание магниевых соединений меньше чем в других месторождениях стран СНГ. Средние показатели магниевых соединений в пересчете на окись магния составляет от 9 до 20%. В науке есть различные методы выделения магниевых соединений из доломита и использование сырья и полуфабрикатов для различных отраслей химической промышленности. На сегодняшний день доломит широко используется в цементных производствах, строительной промышленности и керамической отрасли. Учитывая локализацию импортированного сырья, полуфабрикатов и использования природных ресурсов внутри Республики к доломиту имеется большой интерес.

Доломит представляет собой куски различной формы и размеров. В общей массе кроме крупных кусков много мелких кусочков, часть доломита в виде порошка. Цвет кусков от светло серого до бледно розового.[1]

Состав исходного доломита:

- массовая доля магния в пересчете на MgO 16,7 - 17,05%
- массовая доля кальция в пересчете на CaO 26,09 - 31,4%
- массовая доля остатка не растворимого в кислоте 1,22 – 4,2%
- массовая доля оксидов (III) R_2O_3 0,11 – 0,28 %
- массовая доля сульфатов SO_4^{2-} 6,22 - 8,26%
- массовая доля влаги 8,12 - 12,8%

Анализ исходного доломита выполнен в соответствии с ГОСТ 23672-79.

Существует много способов переработки доломита. Для проведения лабораторных опытов были выбраны две схемы:

1. Обжиг доломита → гашение доломита водой при различных температурах → отстаивание суспензии после завершения процесса гашения.

2. Обжиг доломита → гашение доломита водой при температуре 95-100°C → карбонизация суспензии диоксидом углерода.

Одним из способов переработки доломита является обжиг при температуре 800-1000°C с целью удаления из доломита двуокиси углерода :

дальнейшее измельчение и гашение водой

Теоретически при отстаивании суспензии после гашения гидроокись магния за счет разности молекулярных масс должна оказаться в верхнем слое, что позволит производить этим методом грубое отделение магния от других твердых компонентов.

Для получения относительно крупных кристаллов $Mg(OH)_2$ в суспензии гашение ведут при температуре 95-100°C.

По литературным данным при карбонизации суспензии гашеного доломита при повышенном давлении 5 атм. диоксидом углерода на первой стадии при температуре 40-60°C происходит карбонизация гидроксида кальция по реакции

По окончании карбонизации гидроксида кальция начинается карбонизация гидроксида магния по реакции

при которой образуется бикарбонат магния растворимый в воде. Раствор бикарбоната магния отделяют от нерастворимого осадка. Из полученного раствора получают основной карбонат магния.[3]

В лабораторных условиях проведён ряд лабораторных опытов по методу грубого отделения магния (схема 1).

Доломит прокаливали в муфельной печи в течение часа при температуре 800°C. Отобрали несколько кусков прокалённого доломита для анализа.

Следующая стадия прокаливания производилась при температуре 1100°C в течении часа. Отобраны куски для анализа на содержание кальция и магния.. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Состав доломита после прокаливания

Наименование компонента	После прокаливания в течении 1 часа	
	при 700-750°C	при 1100°C
Массовая доля магния в пересчете на MgO, %	19,5	26,68
Массовая доля кальция в пересчете на CaO, %	36,4	31,54

Как видно из таблицы 1 при прокаливании доломита удаляется углекислый газ, а магний и кальций переходят в форму оксидов. Так при температуре 800°C массовая доля магния в пересчёте на MgO увеличивается на 2,45-2,8 %, массовая доля кальция в пересчёте на CaO увеличивается на 5-10,31 %, при 1100°C массовая доля магния увеличивается на 9,63-

9,98 %, массовая доля кальция увеличивается на 0,14-5,45 %.

Далее произведено гашение прокалённого по выше изложенному методу доломита. 100г измельчённого до порошкообразного состояния доломит смешивается с дистиллированной водой в количестве 130 см³ и оставляется на 17-18 часов в покое. После

Результаты анализов отобранных проб, высушенных при температуре 100-105°C приведены в таблице 2.

Состав доломита после гашения

Далее производится процесс получения оксида магния (магнезит) по следующей предложенной схеме, представленной на рисунке 1.

Рисунок 1. Принципиальная схема получения оксида магния

Для отделения нерастворимых веществ полученный раствор через центробежный насос (2) подают на

По окончании процесса осаждения сульфата кальция масса после перемешивания самотеком поступает на фильтр (5). Фильтрат поступает в реактор

(6). Полученный осадок сульфата кальция направляется на сушку и прокаливание для получения гипса.

Очистка раствора нитрата магния от соединений железа.

В реактор (6) при постоянном перемешивании подается расчетное количество гидроксида натрия или гидроксида аммония. Раствор при этом приобретает ярко желтый цвет. Раствору дают отстояться в течение 2-3 часов для завершения реакции осаждения и созревания гидроксида железа. Затем раствор подают на фильтр (7).

5. Осаждение магния в виде $MgCO_3$.

Очищенный от соединений железа раствор нитрата магния, содержащий небольшое количество кальция поступает в реактор (8). В реактор (8) подается расчетное количество раствора карбоната аммония. Раствор сразу становится белым.

Процесс протекает по реакции

Для полного протекания процесса требуется 2-3 часа.

6. Отделение карбоната магния.

Суспензия карбоната магния из реактора (8) подается на фильтр (9). На фильтре (9) отделяется карбонат магния. Фильтрат стекает в емкость накопления (12).

7. Сушка и прокаливание карбоната магния.

Отделенный на фильтре (9) осадок карбоната магния подается на сушку в сушильный аппарат (10), где высушивается при температуре 110-120°C. После сушки, карбонат магния направляется в печь для прокаливания (11) для получения оксида магния (магнетит). Процесс прокаливания протекает при температуре 400-450°C. В процессе прокаливания выделяется диоксид углерода. Прокаленный оксид магния измельчается и направляется на упаковку.

Полученные результаты подтверждают возможность замены дорогостоящего импортного сырья на более доступное, дешёвое местное сырьё.

Список литературы:

1. Костанян Р.К., Карамян Г.Г., Ивашкин П.И., Калугин М.М., Мартоян Г.А. Перспективы использования магния в качестве возобновляемого источника энергии. - 2017. М.
2. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С. Кинетика разложения гидросульфата и гидроксохлорида магния в неизотермическом режиме // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1992. Т. 35, вып.3. - С. 77 - 80.
3. Yabe T., Suzuki Y. and. Saloh Y. Renewable Energy Cycle with Magnesium and Solar-Energy-Pumped Lasers, Renewable Energy & Power Quality Journal, Vol.1, No12, April 2014, paper 236.
4. Hahn R., Mainert J., Glaw F., Lang K.-D. Sea water magnesium fuel cell power supply, Journal of Power Sources, vol.288, paper 26-35. Aug. 2015

**ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЗМА ПРОЦЕССА РЕКУЛЬТИВАЦИИ УЧАСТКОВ ПОДЗЕМНОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ****Аллаберганава Гулчехра Машиариповна***преподаватель кафедры физики Навоийского государственного горного института,
Узбекистан, г. Навои***Турабджанов Садриддин Махаматдинович***ректор Ташкентского государственного технического университета,
Узбекистан, г. Ташкент***Музафаров Амрулло Мустафаевич***PhD по техническим наукам, главный инженер ЦНИЛ НГМК,
Узбекистан, г. Навои
E-mail: intelekt16@gmail.com***STUDYING OF THE CHEMISM OF THE RECULTIVATION PROCESS OF URANIUM
UNDERGROUND LEACHING SECTIONS CONTAMINATED BY RADIONUCLIDES****Gulchehra Allaberganova***Lecturer, Department of Physics, Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi***Sadritdin Turabjanov***Rector of Tashkent State Technical University,
Uzbekistan, Tashkent***Amrullo Muzafarov***PhD in Technical Sciences, Chief Engineer, Central Scientific Research Laboratory of NMMC,
Uzbekistan, Navoi***АННОТАЦИЯ**

В данной статье приведены результаты измерения мощности экспозиционной дозы (МЭД) – гамма излучений локальных участков подземного выщелачивания урана, загрязненных различными радионуклидами, удельной активности естественных радионуклидов K^{40} , Ra^{226} и Th^{232} , эффективной удельной активности ($A_{эфф}$) и pH-показатель водной вытяжки. На основании проведенного исследования оценены возможности проведения выщелачивания урана в кислотном режиме при концентрациях H_2SO_4 от 10 г/л до 40 г/л. На основании полученных результатов построены зависимости концентрации выщелоченного урана от повторного применения серной кислоты.

ABSTRACT

This article presents the results of measuring the exposure dose rate (DER) – of gamma radiation from local areas of underground leaching of uranium contaminated with various radionuclides, the specific activity of natural radionuclides K^{40} , Ra^{226} and Th^{232} , the effective specific activity (A_{eff}) and the pH-value of water extract. Based on the study, the possibility of leaching uranium in the acid mode at H_2SO_4 concentrations from 10 g/l to 40 g/l was evaluated. Based on the results obtained, the dependences of the concentration of leached uranium on the repeated use of sulfuric acid are constructed.

Ключевые слова: рекультивация, мощность эффективной дозы, подземное выщелачивание урана, радионуклиды, кислотный режим выщелачивания, концентрация кислоты, естественные радионуклиды, суммарная удельная альфа-активность, радиоэкология, цепочка распада урана, удельная активность естественных радионуклидов.

Keywords: reclamation, effective dose rate, underground leaching of uranium, radionuclides, acid leaching, acid concentration, natural radionuclides, total specific alpha activity, radioecology, uranium decay chain, specific activity of natural radionuclides.

При геотехнологическом способе добычи урана участки и её локальные части подземного выщелачивания урана загрязняются различными радионуклидами, такими как ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{230}Th , ^{226}Ra и т. д. Концентрации данных радионуклидов в загрязненных почвах определяются путем измерения их величин радиоактивности, а их идентификация проводится на основе измерения энергии выхода.

В соответствии с требованиями международных (рекомендации МКРЗ и МАГАТЭ) и республиканских нормативных документов (СанПиН №0193-06, СанПиН №0079-08 и т. д.) проводится рекультивация загрязненных радионуклидами участков подземного выщелачивания урана [4; 7; 8]. В основе рекультивации лежат химические методы очистки почвы от радионуклидов с выщелачиванием данных радионуклидов – ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{230}Th , ^{226}Ra – и их дальнейшей обработки химическими реагентами.

С учетом вышеперечисленного изучение химизма процесса рекультивации участков подземного выщелачивания урана, загрязненных радионуклидами, является актуальной задачей аналитической химии, ядерной физики и радиоэкологии [1-3; 5; 6].

Целью данного исследования являлось детальное изучение химизма и факторов процесса рекультивации участков подземного выщелачивания урана, загрязненных радионуклидами.

Для достижения цели анализировались и были определены величины различных радионуклидов – ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{230}Th , ^{226}Ra – в загрязненных почвах, а также изучалось их поведение в различных режимах выщелачивания.

Методы эксперимента. На рекультивируемых участках подземного выщелачивания урана проведены измерения мощности экспозиционной дозы гамма-излучения (МЭД) на приборе ДКС-96 для определения загрязненной части локальных участков и отобраны из них пробы почвы, а затем в лабораторных условиях измерена эффективная удельная активность альфа-излучений ($A_{\text{эфф}}$), определены величины радионуклидов ^{238}U , ^{234}U и ^{235}U альфа-спектрометрическим методом на анализаторе CANBERRA; величина радионуклида ^{230}Th определена фотометрическим методом на КФК-3, удельная активность радионуклида ^{226}Ra определена гамма-спектрометрическим методом на приборе «Прогресс-гамма».

Полученные результаты и их обсуждение. Процесс рекультивации включает в себя приведение нарушенных земель в исходное состояние, выявление локальных участков, загрязненных радионуклидами и химическими реагентами, вывоз данных за-

грязненных почв на разрешенные полигоны и в хвостохранилища производственных отходов, покрытие данных участков плодородным грунтом.

Для проведения рекультивационных работ последовательно определяются площади загрязненных локальных участков с измерением мощности экспозиционной дозы гамма-излучения (МЭД), то есть до рекультивационная пешеходная гамма-съемка в масштабе 1:2000, определяется удельная суммарная альфа-активность почв, которая должна составлять не более $(300+600)\text{Бк/кг}=900\text{Бк/кг}$. При проведении рекультивации по сельскохозяйственному направлению все, что имеет значения выше 900Бк/кг на поверхности почв и на глубине, считается загрязненным радионуклидами. И данные объекты, то есть почву и слой земли, нужно убрать и вывезти на разрешенные полигоны и в хвостохранилища производственных отходов.

Для участков подземного выщелачивания урана с кислотным выщелачиванием выведена корреляция между суммарной альфа-активностью почв и мощностью экспозиционной дозы гамма-излучения (МЭД), и значению суммарной альфа-активности 900Бк/кг соответствует значение мощностью экспозиционной дозы 35мкР/час , то есть натуральный фон – (н.ф.+ 20мкР/час). Значения натурального фона для местности, в которой проведены эксперименты, составляют 15мкР/час .

В таблице 1 приведены результаты измерения МЭД, удельной активности естественных радионуклидов K^{40} , Ra^{226} , Th^{232} , эффективной удельной активности ($A_{\text{эфф}}$) и показатели pH водной вытяжки рекультивируемых почв.

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, значение мощности экспозиционной дозы гамма-излучения (МЭД) отобранных почв прямо пропорционально зависит от эффективной удельной активности ($A_{\text{эфф}}$), и имеется также зависимость от удельной активности радионуклида Ra^{226} , так как данный радионуклид является главным гамма-излучателем в цепочке распада урана.

Значение pH водной вытяжки изменяется от 3,60 до 8,69, то есть от сильно кислой среды до нейтральной. Значения удельной активности естественных радионуклидов K^{40} , Ra^{226} и Th^{232} тоже изменяются в широких диапазонах: от 105Бк/кг до 2282Бк/кг для радионуклида K^{40} , от 57Бк/кг до 21020Бк/кг – для радионуклида Ra^{226} и от $8,0\text{Бк/кг}$ до 288Бк/кг – для радионуклида Th^{232} . Значения эффективной удельной активности изменяются от 136Бк/кг до 21602Бк/кг в зависимости от удельных активностей естественных радионуклидов.

Таблица 1.

Результаты измерения МЭД, удельной активности естественных радионуклидов K^{40} , Ra^{226} и Th^{232} , эффективной удельной активности ($A_{эфф}$) и pH водной вытяжки

№ пробы	Место отбора	МЭД, (мкР/час)	Удельная активность почв, (Бк/кг)				pH водной вытяжки
			K^{40}	Ra^{226}	Th^{232}	$A_{эфф}$	
1	(0-25 см)	29,3-15,6	473	705	8	752	7,52
	(25-50 см)		603	417	25	504	7,97
	(50-75 см)		460	270	19	336	7,83
	(75-100 см)		509	243	25	322	7,79
2	(0-25 см)	19,3-15,1	445	406	17	467	8,10
	(25-50 см)		529	169	22	245	8,22
	(50-75 см)		563	110	29	199	7,43
	(75-100 см)		558	57	22	136	8,69
3	(0-25 см)	840,1-343,1	2282	21020	288	21602	7.52
	(25-50 см)		2200	13010	183	13447	7.41
	(50-75 см)		1932	8609	161	8993	7.22
	(75-100 см)		369	8756	25	8822	7.54
4	(0-25 см)	60,1-33,5	273	829	6	861	5,46
	(25-50 см)		105	1534	0	1543	4,25
	(50-75 см)		343	1348	15	1399	4,00
	(75-100 см)		180	1492	6	1516	3,97
5	(0-25 см)	60,6-44,2	562	1249	19	1324	5,96
	(25-50 см)		384	1504	16	1560	3,71
	(50-75 см)		383	1088	17	1145	3,60
	(75-100 см)		323	1173	6	1210	3,73
6	(0-25 см)	47,6-38,2	576	911	22	992	4,05
	(25-50 см)		458	922	15	983	6,96
	(50-75 см)		495	1152	12	1212	6,76
	(75-100 см)		513	1174	3	1224	4,97

В целях экономии химических реагентов, применяемых в процессе выщелачивания урана, исследованы возможности повторного применения данных реагентов для рекультивации. Так как подлежащие рекультивации локальные участки подземного выщелачивания урана, загрязненные радионуклидами, обогащены ураном в различной степени. А из данных

участков подземного выщелачивания урана, загрязненных радионуклидами, можно выщелачивать уран в различном кислотном режиме, с изменением концентрации H_2SO_4 в пределах от 10 г/л до 40 г/л. В этих режимах проводили эксперименты и построили зависимости концентрации выщелоченного урана при повторном применении реагента. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Рисунок 1. Зависимость концентрации выщелоченного урана от повторного применения реагента: 1, 2, 3, 4 – кривые отражают зависимости шестиповторного повторного использования серной кислоты концентрацией 10 г/л, 20 г/л, 30 г/л и 40 г/л с концентрацией выщелоченного урана

Как видно из построенных зависимостей, чем больше концентрация серной кислоты, тем интенсивнее происходит процесс выщелачивания. В нашем эксперименте установлено, что после шестого раза повторного использования серной кислоты масса максимально насыщается и повторное использование не дает ожидаемого выщелачивания. Процесс выщелачивания в данном случае почти не происходит.

Проведенная по предлагаемому варианту рекультивации локальных участков подземного выщелачивания

урана, загрязненных радионуклидами, соответствует всем требованиям международных и республиканских норм.

На основании проведенных исследований за последние 5 лет возвращено в расположение местных органов власти более 1000 гектаров земель для дальнейшего использования в сельском хозяйстве.

Данные исследования и разработанные на их основе мероприятия позволяют снизить величину техногенного радиационного вклада в экосистему региона.

Список литературы:

1. Аллаберганова Г.М., Музафаров А.М. Мониторинг и оценка мощности эффективной дозы в техногенных объектах урановых производств // Горный вестник Узбекистана. – 2019. – № 2. – С. 105-107.
2. Аллаберганова Г.М., Туробжонов С.М., Музафаров А.М. Методика предварительной оценки природных вод на радиоактивность ураноносного региона // Горный вестник Узбекистана. – 2019. – № 3 (78). – С. 106-108.
3. Возможности применения инструментальных приборов для решения технологических и радиэкологических задач урановых производств / А.М. Музафаров, Г.М. Аллаберганова, Е.О. Черчиева, Г.С. Саттаров // IX Междунар. конф. «Ядерная и радиационная физика» (Алматы, 24-27 сентября 2013 г.). – Алматы, 2013. – С. 182-183.
4. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению. – Ташкент: Узбекистан, 2009. – 48 с.
5. Комплексная оценка радиационно-дозиметрической и экологической обстановки в зоне деятельности НГМК / А.М. Музафаров, Г.С. Саттаров, Б.Р. Темиров и др. // Инновационные технологии горно-металлургической отрасли: Тез. докл. респ. конф. (Навои, 21 октября 2011 г.). – Навои, 2011. – С. 213-215.
6. Методы оценки техногенного влияния хвостохранилищ промышленных предприятий на окружающую среду / А.М. Музафаров, Г.С. Саттаров, Ф.М. Кадилов, В.Е. Латышев // Горный вестник Узбекистана. – 2002. – № 2. – С. 85-89.
7. Муранов В.Г. Методика расчета толщины покрытия для захоронения радиоактивных отходов // Горный вестник Узбекистана. – 2006. – № 24. – С. 78-83.
8. Нормы радиационной безопасности (НРБ-2006) и основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-2006). – Ташкент: 2006. – 86 с.

**РАЗРАБОТКА УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ СБАЛАНСИРОВАННЫМИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ РЕЦЕПТУРЫ СПРЕДА
С ПОМОЩЬЮ МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

Илхамджонов Пулат

доц., Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Файзуллаев Аслиддин Зувайдуллоевич

ассистент, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vip.asliddin@mail.ru

Содилов Самандар Иброхимжон угли

бакалавр, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мирхасилов Мирсаид Мадорбекович

бакалавр, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Холматова Саодат Мурод кизи

бакалавр, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**DEVELOPMENT OF SPREAD RECIPES WITH BALANCED PHYSICAL
AND CHEMICAL INDICATORS WITH USING LOCAL RAW MATERIALS**

Pulat Ilkhamdjanov

docent, Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Asliddin Fayzullaev

assistant, Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Samandar Sodiqov

bachelor, Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Mirsaid Mirhasilov

bachelor, Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Saodat Kholmatova

bachelor, Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной статье рассмотрены проблемы обеспечения потребителей заменителем молочного жира, отвечающим современным требованиям качества и имеющим сбалансированную рецептуру, с ограниченным количеством или без содержания трансизомеров в составе готового продукта.

На современном этапе роста народонаселения обеспечение его качественными, дешевыми и безопасными пищевыми продуктами, создание ассортимента продуктов в соответствии с потребностью каждого государства и использование местных сырьевых ресурсов являются основными задачами специалистов отрасли.

ABSTRACT

This article discusses the problems of providing consumers with a substitute for milk fat that meet modern quality requirements and with a balanced formulation. Which has a limited amount or without trans isomer content of the finished product.

At the present stage of the growth of the world's peoples, providing the population with high-quality, cheap and safe food products, creating an assortment of products in accordance with the needs of each state and using local raw materials are the main tasks of industry experts.

Ключевые слова: спред, ЗМЖ, трансизомер, маргарин, сливочное масло, гидрогенизация, эмульсия.

Keywords: spread, MFS, trans isomer, margarine, butter, hydrogenation, emulsion.

Введение

Спреды появились во второй половине XX столетия в условиях нехватки сливочного масла – одного из основных продуктов питания, после того как было доказано, что маргарин не может и не сможет в будущем претендовать на роль его заменителя. Спреды и марга-рины заняли довольно большой объем масложирового рынка. Они используются как для выпечки мучных изделий, так и для непосредственного употребления в пищу в составе бутербродов. В связи с этим особое значение имеет вкус спреда, эталоном которого является максимальное соответствие вкусу свежего сливочного масла.

Практически во всех европейских странах потребление трансизомерных продуктов ограничено или отсутствует. Этот факт обуславливается тем, что продукты, содержащие трансизомерные жирные кислоты, отрицательно влияют на здоровье человека. В целях удовлетворения спроса населения на сливочное масло разрабатывается производство заменителей маргарина и расширение их ассортимента с низким содержанием трансизомеров [1; 3].

В последние годы в производстве маргарина широко используются гидрогенизированные или переэтерифицированные растительные масла вместо животных жиров. Спреды являются заменителем сливочного масла и сливок. Спред с достаточно мягкой консистенцией можно использовать в ежедневном рационе и в кулинарии в целом. Наряду с производством маргарина высокого качества в нашей стране распространение спреда имеет большой потенциал для замены сливочного масла и сливок на рынке в будущем. Распространение спредов обусловлено полезными свойствами продукта и высоким содержанием жирорастворимых витаминов. Биологическая ценность этого продукта обусловлена наличием ненасыщенных незаменимых жирных кислот, фосфолипидов и минералов [2].

Самый ранний из найденных патентов, посвященный понятию «пищевой спред», датирован 04.05.1938 г. и принадлежит американцам Ла Гренжа и Артуру Фишеру [4; 5].

Таблица 1.

Рецептуры приготовления 40- и 55%-ного спреда

Компоненты	Количество ингредиентов, %	
	40%	55%
Растительные масла:		
- хлопковое масло	13.4	13,3
- подсолнечное масло	7.9	13,6
- пальмовое масло	13.7	23,1
Сливочное масло	5	5
Эмульгатор	0.5	0.4
Стабилизатор	1.2	0.5
Ароматизатор	0.015	0.015
Бета-каротин	0.0017	0.0017
Фитостерин	1.5	1.5
Токоферол	0.02	0.02
Коровье молоко	10.0	10.0
Соль	0.15	0.15
Калий сорбат	0.03	0.02
Вода	46.6	23,4
ИТОГО	100.00	100.00

Материалы и методы

Мы провели экспериментальную часть этого исследования в лаборатории анализа маргарина «Ташкентского масложирового комбината» для создания формулы спреда, где и были получены соответствующие результаты.

Каждый образец был проанализирован с использованием методов определения качества спреда. Анализ показывает, что в Узбекистане распространение местного сырья, такого как рафинированное и дез-

одорированное хлопковое масло, не уступает по качеству или внешнему виду различным спредам, производимым в настоящее время за рубежом.

Результаты и обсуждение

Как видно из таблицы 2, цвет, запах и вкус образца мы считаем близким к маслу из коровьего молока и легко употребляемым. Если говорить о содержании влаги, то продукт на основе рецепта может представлять собой тип распределения среднего жира и использоваться в качестве основы для получения диетического продукта.

Таблица 2.

Органолептические показатели спреда, полученные в лаборатории

Органолептические показатели	Специфические свойства
Вкус и запах	Сливочный, сладкосливочный или кислосливочный вкус и запах. При использовании пищевкусовых и ароматических добавок – привкус, свойственный внесенным добавкам
Консистенция при (12±2) °С	Пластичная, однородная, плотная и мягкая. Поверхность среза блестящая или слабо блестящая, сухая на вид
Цвет	От белого до светло-желтого, однородный по всей массе или обусловленный внесенными добавками. Допускается наличие отдельных вкраплений добавок

На сегодняшний день в Узбекистане действует 25 предприятий масложировой отрасли совокупной проектной мощностью свыше 2,5 миллиона тонн растительного масла, маргарина, майонеза и другой продукции. Однако их загруженность за последние годы не превышает 50 процентов.

Заключение

Большая часть масел и жиров экспортируется из Российской Федерации. Основная доля экспортируемого предприятиями масложировой отрасли масла приходится на спреды. Качество, запах, вкус и другие характеристики спредов превосходны [6; 7]. Если в Узбекистане достаточно ресурсов для изготовления спредов, то почему бы не производить их самим? Этот продукт в несколько раз дешевле сливочного

масла и в несколько раз лучше маргарина. А для производства спредов в Узбекистане имеются все необходимые средства и ресурсы.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что производство спредов в Узбекистане является решением следующих проблем:

- удовлетворение спроса населения на данный вид продукта;
- обеспечение населения спредами с низкой ценой на основе местного сырья;
- устранение проблемы использования транс-жирных кислот, которая стоит сейчас перед мировыми производителями;
- сбалансирование состава жирных кислот, которые поступают в организм.

Список литературы:

1. Гаипова Ш.С., Салиджанова Ш.Д., Рузибаев А.Т. Разработка рецептуры диетического майонеза функционального назначения // *Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.* – 2019. – № 9 (66) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/7800> (дата обращения: 25.09.2019).
2. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд / Л.Т. Инатова и др. – М.: Делипринт, 2009. – С. 395.
3. Рузибаев А.Т., Салиджанова Ш.Д. Исследования процесса получения маргарина на основе местного жирового сырья // *Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.* – 2017. – № 10 (43) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5177> (дата обращения: число, месяц, год).
4. Автор и /или название [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.nature.com/ejan/journalv63> не удается перейти по указанной ссылке на источник (дата обращения: число, месяц, год).
5. Chajes V. et. al. Association between rum trans-monosaturated fat acids and breast cancer risk in E3N-EPIC study. *Am. J. Epidemiology*. 2008. Vol. 167. P. 1312-1320.
6. Chavarro J. et. al. A prospective study of blood fatty and level and risk of prostate cancer. *Pros. Al Assoc. cancer Res*. 2006. Vol. 47. P. ?
7. Oh K. et. al. Dietary fat intake and risk of coronary heart disease in woman: 20 years of follow up of the nurses health study. *Amer J. of epidemiology*. 2005. Vol. 161. P. 672-679.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК НА ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Фозилов Садриддин Файзуллаевич

*д-р техн. наук, профессор, Инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: sadriddinf@mail.ru*

Нуруллаева Зарина Валиевна

*преподаватель, Инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Бухара*

Ахмедова Озода Бахромовна

*докторант, Инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Бухара*

Асадова Дилнавоз Файзуллоевна,

*преподаватель, Инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Бухара*

Ражабов Рустам Нусратилло ўгли

*преподаватель, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, Ташкент,*

Фозилов Хасан Садриддин угли

*студент, Государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара*

MATHEMATICAL MODELING OF POLYMERIC ADDITIVES INFLUENCE ON THE DIESEL FUEL POUR POINT

Sadriddin Fozilov

*Doctor of Technical Science, Professor, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara*

Zarina Nurullayeva

*Lecturer, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara*

Ozoda Akhmedova

*Post-doctoral student, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara*

Dilnavoz Asadova

*Lecturer, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara*

Rustam Razhabov

*Lecturer, Tashkent Chemical – Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Hasan Fozilov

*Student, State University,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Развитие топливно-энергетического комплекса во всех странах обусловлено ежегодной потребностью в дизельном и моторном топливе. Одним из экономически целесообразных способов улучшения свойств топлива при

Библиографическое описание: Математическое моделирование влияния полимерных присадок на температуру застывания дизельных топлив // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. Фозилов С.Ф. [и др.]. 2019. № 11(68). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8335>

низких температурах является использование стабилизирующих присадок. После нескольких экспериментов, исследующих влияние концентрации синтезированной присадки на температуру застывания дизельного топлива, было выполнено математическое моделирование этого процесса, чтобы избежать слишком большого количества аналоговых экспериментов для экономии материала и времени.

ABSTRACT

The development of the fuel and energy complex in all countries is determined by the annual demand for diesel and motor fuel. One of the economically feasible ways to improve fuel properties at low temperatures is to use stabilizing additives. After several experiments investigating the effect of the concentration of the synthesized additive on the pour point of diesel fuel, mathematical modeling of this process was performed to avoid too many analog experiments to save material and time.

Ключевые слова: корреляционный анализ, регрессия, присадка, корреляция, концентрация.

Keywords: correlation analysis, regression, additive, correlation, concentration.

Математическое моделирование всегда высоко ценилось как способ решения научно-технических задач. Результаты лабораторных экспериментов, то есть влияние концентрации стабилизирующей присадки на температуру застывания дизельного топлива, синтезированной в лаборатории БНПЗ, представлены в таблице 1. Здесь мы рассматриваем зависимость между концентрацией стабилизирующей присадки и величиной ее температуры затвердевания как функцию.

Метод корреляционно-регрессионного анализа был использован для построения модели взаимосвязи между двумя показателями [1]. Прежде всего, мы определим степень связи между этими двумя показателями. При изучении корреляционных связей возникают две категории вопросов. Одна из них заключается в оценке того, насколько плотная (то есть сильная или слабая) существует между изучаемыми объектами связь. Эта функция методики, называется корреляционным анализом.

Корреляционный анализ основан на определении коэффициентов корреляции и оценке их значимости и достоверности. Коэффициенты корреляции являются двойственными. Значения, полученные в результате их расчета, можно рассматривать как норму связи между явлениями X и Y или, наоборот, Y и X явлениями.

Коэффициент корреляции (r) лежит в пределах от -1 до 1, если $r=0$ – нет связи, если $0 < r < 1$ – есть правильное соединение, если $-1 < r < 0$ – есть функциональная связь $r=1$, которая имеет обратную связь, то есть $|r(x, y)| \leq 1$.

Плотность связи обычно интерпретируется следующим образом. Если $r < \pm 0,3$, то связи таковой нет.

$\pm 0,3 < r < \pm 0,5$ – связь слабая.

$\pm 0,5 < r < \pm 0,8$ – связь средняя.

$\pm 0,8 < r < \pm 1$ – связь сильная.

Таблица 1.

Зависимость температуры застывания дизельного топлива от концентрации полимерных стабилизирующих присадок

№	Наименование	Концентрация присадок %	Температура застывания, °C
1	ДТ+ ГИПАН + ММА	750 ppm	-12
		850 ppm	-15
		1000 ppm	-18
		1100 ppm	-19
		1250 ppm	-21
2	ДТ+ ГИПАН + ПММА	750 ppm	-19
		850 ppm	-19
		1000 ppm	-19
		1100 ppm	-20
		1250 ppm	-21
3	ДТ+ПЭ + ГИПАН	750 ppm	-19
		850 ppm	-21
		1000 ppm	-23
		1100 ppm	-24
		1250 ppm	-25

4	ДТ+ПЭ + ММА	750 ppm	-21
		850 ppm	-23
		1000ppm	-26
		1100 ppm	-27
		1250ppm	-29
5	ДТ+ПЭ + ПММА	750 ppm	-22
		850 ppm	-25
		1000ppm	-27
		1100 ppm	-28
		1250ppm	-29

Коэффициент корреляции рассчитывался по следующей формуле:

$$r(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

$\bar{x}$, $\bar{y}$ – каждое среднее значение; x_i , y_i – факторы ($i=1, n$); n – количество экспериментов.

В таблице 2 показаны корреляционные связи между концентрацией присадок и застывающими температурными факторами. Очевидно, что связь между факторами является сильной.

Вторая задача для изучения связей корреляции состоит в том, чтобы определить степень изменения второго явления в соответствии с изменением первого явления, то есть уравнения регрессии. Уравнения регрессии важны для решения практических задач. Это позволяет эффективно оценить практические явления, которые влияют на их исход.

Таблица 2.

Результаты модуля статистической регрессии

Наименование коэффициента	Значение				
	ГИПАН- ММА	ГИПАН- ПММА	ПЭ - ГИПАН	ПЭ - ММА	ПЭ -ПММА
R во множественном числе	0,972597525	0,998082759	0,995793883	0,974774644	0,974774644
R-квадрат	0,945945946	0,996169194	0,991605456	0,05018607	0,950185607
нормированный R-квадрат	0,932432432	0,995211492	0,989506821	0,93773008	0,937732008
стандартная ошибка	0,097259753	0,025891911	0,038328124	0,093367654	0,093367654
наблюдение	5	5	5	5	5

Основываясь на данных таблицы 1, находим математическую модель в виде $y = ax + b$ и используя метод наименьших квадратов, мы находим, что коэффициенты для этой модели $a=-0,02$, $b=0,34$.

При расчете теоретических данных с использованием этих коэффициентов мы видим следующие различия:

№	экспериментально	теоретически	разница
1	-12	-12,80	0,80
2	-15	-14,55	-0,45
3	-18	-17,18	-0,82
4	-19	-18,93	-0,07
5	-21	-21,55	0,55

Рисунок 1. Линии, полученные на основе экспериментальных (пунктирами) и теоретических (смежных) значений

Как видно из приведенной выше таблицы и рисунка 1, прямая линия, где находятся теоретические значения, находится с обеих сторон. Графическое изображение результатов эксперимента показывает, что они близки к линии, но она оказывается несколько параболической и представляет собой уравнение регрессии в виде параболы второго порядка, то есть $Y_x = \alpha + \epsilon_1 x + \epsilon_2 x^2$, также были изучены связи на основе рассматриваемой математической модели.

При определении коэффициентов уравнения для данной параболы второго порядка система нормальных уравнений по методу наименьших квадратов выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} na + b_1 \sum x + b_2 \sum x^2 = \sum y \\ a \sum x + b_1 \sum x^2 + b_2 \sum x^3 = \sum yx \\ a \sum x^2 + b_1 \sum x^3 + b_2 \sum x^4 = \sum yx^2 \end{cases}$$

Здесь n – количество экспериментальных точек.

Находим математическую модель в виде $Y_x = \alpha + \epsilon_1 x + \epsilon_2 x^2$ на основе данных в таблице 1 и находим коэффициенты для этой модели, используя метод наименьших квадратов.

$$\alpha = 20,84 \quad b_1 = -0,06 \quad b_2 = 0,00002$$

При расчете теоретических данных с использованием этих коэффициентов мы видим следующие различия:

№	экспериментально	теоретически	разница
1	-12	-12,16	0,16
2	7т	-14,75	-0,25
3	-18	-17,84	-0,16
4	-19	-19,37	0,37
5	-21	-20,87	-0,13

Рисунок 2. Сравнение экспериментальных точек (пунктирами) с теоретическими (смежными) значениями параболического типа

На рис. 2 представлены результаты уравнения регрессии параболического типа, рассчитанные по экспериментальным точкам варианта ДТ+ ГИПАН + ММА. Видно, что уравнение параболического типа отражает процесс более адекватно. Во всех вычислениях мы использовали язык программирования Pascal и среду программирования PascalABC, а также

возможности системы проектирования MathCAD при рисовании графиков.

Теперь рассмотрим следующую таблицу, в которой приведены результаты приведенных экспериментальных показателей влияния синтезированных присадок на свойства дизельного топлива:

Таблица 3.

Влияние полимерных присадок на температуру застывания дизельного топлива

Т/р	Наименование образца	Температура застывания, °С
1	Присадка-№1 0,01 %	-10
2	Присадка -№2 0,015 %	-23
3	Присадка -№3 0,03 %	-24
4	Присадка -№4 0,05 %	-26

На основании данных таблицы 3 мы рассматриваем математическую модель в виде $Y_x = \alpha + \epsilon_1 x + \epsilon_2 x^2$ и находим, что коэффициенты $\alpha = 17005$ $b_1 = -1324$ $b_2 = -1,83$ для этой модели рассчитываются с использованием метода наименьших квадратов.

На рис. 3 приведен график результатов уравнения регрессии параболического типа, рассчитанных по экспериментальным точкам для этой модели.

Рисунок 3. Влияние концентрации синтезированных стабилизирующих присадок на температуру застывания дизельного топлива

Статистическая адекватность коэффициентов полученных уравнений регрессии была проверена путем сопоставления их абсолютных значений с интервалом надежности и с помощью критерия Стьюдента [3-4].

В таблице 4 приведены проведенные результаты по уравнению регрессии стабилизирующих присадок, полученных для дизельного топлива на основе местных отходов.

Таблица 4.

Значения регрессии стабилизирующих присадок на основе низкомолекулярного полиэтилена и гипана

№	$X(i)$	$Y(i)$	у-теоретически	$y_i - \tilde{y}_i$	$(y_i - \tilde{y}_i)^2$
1	750	-12	-12,15	0,15	0,024
2	850	-15	-14,74	-0,26	0,066
3	1000	-18	-17,82	-0,18	0,0299
4	1100	-19	-19,35	0,35	0,123

5	1250	-21	-20,87	-0,13	0,026
сумма	4950	-85	-84,91	-0,09	0,269

Используя предыдущую и эту таблицу по y_i , вычисляем дисперсии S_y^2 и сумму квадратных остатков $\bar{S}_y^2$:

$$S_y^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]$$

в формуле вычисляем значение переменной по формуле:

$$\begin{aligned} S_y^2 &= 1/(5-1) \cdot [1495 - (1/5) \cdot (-85) \cdot (-85)] = 1/4 \cdot [1495 - 7225/5] = \\ &= 1/4 \cdot [1495 - 1445] = 50/4 = 12,5 \\ \bar{S}_y^2 &= \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \frac{1}{5-2} \cdot 0,269 = \frac{0,269}{3} = 0,09 \end{aligned}$$

Теперь вычислим F статистику критерия Фишера:

$$\tilde{F} = \frac{S_y^2}{\bar{S}_y^2} = \frac{12,5}{0,09} = 138,88$$

Пара свободной степени по критерию Фишера

Из таблицы при $(v_1; v_2) = (k-1; n-k) = (1; 3)$ находим 5% критическую точку: $F^T = 0,95(1; 3) = 5,32$

Однако $\tilde{F} = 138,88 > 5,32$ означает, что уравнение регрессии, которое мы находим, не противоречит экспериментальным результатам, которые можно принять за уравнение, которое мы ищем, с погрешностью 5%.

Таким образом, найденные уравнения регрессии могут быть использованы для определения температур застывания при не проведённых концентрацию экспериментах и для научных исследований в этом направлении.

Список литературы:

1. Фозилов С.Ф. Разработка технологии получения депрессорных присадок для дизельных топлив из полимерных отходов. Автореферат дисс. доктора тех. наук. – Ташкент. – 2017. – 68 с.
2. Фозилов С.Ф. Моделирование зависимости температуры застывания дизельного топлива от концентрации композиционной полимерной депрессорной присадки. Материалы международной научно-технической конференции «ресурсо- и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные материалы». Ташкент. – 2013. – С. 160–162.
3. Фозилов С. Ф., Бердиева З. М., Рузиева К. Э., Киёмов Ш. Ф., Норова М. С. Математическое моделирование низкотемпературных свойств синтезированной депрессорной присадки на дизельное топливо // Молодой ученый. – 2014. – №8. – С. 57-59.
4. Фозилов С. Ф., Хожиев Р, Шарипов Ж. О., Фармонов Х. Математическое моделирование композиционной депрессорной присадки добавляемого к дизельному топливу. Актуальные проблемы химической технологии. Материалы республиканской научно-практической конференции Бухара, – 2014. – С.165–167.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ИЗ МЕСТНОГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Фозилов Садриддин Файзуллаевич

*д-р техн. наук, профессор, Инженерно-технологический институт,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: sadriddinf@mail.ru*

Ахмедова Озода Бахромовна

*докторант, Инженерно-технологический институт,
Узбекистан, Бухара*

Нуруллаева Зарина Валиевна

*преподаватель, Инженерно-технологический институт,
Узбекистан, Бухара*

Комилов Муродилло Зоирович

*канд. техн. наук, Инженерно-технологический институт,
Узбекистан, Бухара*

Асадова Дилнавоз Файзуллаевна,

*преподаватель, Инженерно-технологический институт,
Узбекистан, Бухара*

Ражабов Рустам Нусратилло ўгли

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

BASIC DIRECTIONS OF APPLICATION OF LOW-MOLECULAR POLYETHYLENE FROM LOCAL SECONDARY RAW MATERIALS

Sadriddin Fozilov

*Doctor of Technical Science, Professor, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara*

Ozoda Akhmedova

*Post-doctoral student, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara*

Zarina Nurullayeva

*Lecturer, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara*

Murodillo Komilov

*Candidate of Technical Sciences, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara*

Dilnavoz Asadova

*Lecturer, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Bukhara*

Rustam Razhabov

*Lecturer, Tashkent Chemical – Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Ввод в эксплуатацию Шуртанского газохимического комплекса и запуск производства полиэтилена позволили нам увеличить количество видов полимеров. Целью данного исследования является изучение свойств НМПЭ полученных в Шуртанском газохимическом комплексе и изучение его влияния на свойства дизельные фракции утяжелённого фракционного состава компонентов дорожного битума и печного топлива. В данной статье решена проблема технологии выделения низкомолекулярного полиэтилена из местных отходов.

ABSTRACT

The commissioning of the Shurtan gas chemical complex and the launch of polyethylene production allowed us to increase the number of types of polymers. The purpose of this study is to study the properties of NMPE obtained in the Shurtan gas chemical complex and to study its effect on the properties of diesel fractions of the heavier fractional composition of the components of road bitumen and heating oil. In this article was solved the problem of technology obtained low molecules polyethylene from the local waste.

Ключевые слова: мономер, полимер, сополимер, катализаторы Циглери-Натта, дизельное топливо, суспензия, химический реагент, низкомолекулярный полиэтилен.

Keywords: monomer, polymer, copolymer, catalysts Tsigleri-Natta, diesel fuel, suspension, a chemical reagent, low-molecular polyethylene.

В Шуртанском газохимическом комплексе получают полиэтилен в процессе полимеризации этилена в растворе циклогексана из катализаторов Циглер-Натта ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{TiCl}_4$), во время процесса образуются отходы низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) в качестве дополнительного продукта. Его объем в среднем составляет 1,5-2,0 тонны в год, в зависимости от сорта производимого полиэтилена, также было выявлено что в составе этих отходов содержится до 5-10% низкомолекулярного полиэтилена. В настоящее время эти переработанные отходы используются для различных целей. Здесь полиэтилен синтезируется по анионо-координированному механизму с участием катализатора Циглера-Натта, при этом получают высококой, средней и низкой плотности полиэтилен путем добавления к цепи основного полимера часть бутан-1, что позволяет контролировать плотность полимера в широком диапазоне.

Следовательно, продукт, полученный в комплексе, представляет собой сополимер бутена-1 с этиленом. В боковой цепи наблюдаются содержание коротких связей в составе макромолекулы этиленового сополимера, полученного при низком давлении, длина которых определяется количеством сополимерного мономера (бутен-1). Линейное описание полиэтиленовой макромолекулы обеспечивает достаточные анизотропные свойства пленки на ее основе. Рабочее давление в колонне поддерживается на уровне 700-900 кПа или ниже. Это намного ниже, чем рабочая температура в колонке LV. Температура кубовой части в колонне RV составляет 180-235 °C, а верхней части - 170-185 °C.

Без инородных добавок и без структурообразующих полимеров низкомолекулярный полиэтилен представляет собой продукт белого или серовато-желтого цвета. Свойства НМПЭ могут широко варьироваться в зависимости от технологических параметров процесса полимеризации этилена и применяемых инициаторов. На свойства НМПЭ также влияет количество белого (инициативного) масляного остатка, который служит растворителем для пероксидных ингибиторов, используемых в процессе полимеризации.

В лаборатории исследовано, что количество масла в НМПЭ составляет около 12,5% массы. Средняя молярная масса НМПЭ установлена в промежутке от 1000 до 5000 г/мас. Общее количество групп CH_3 примерно в 3 раза больше, чем у полиэтилена высокого давления, и составляет от 4 до 8 единиц на 100 атомов углерода. Вместе с этим большинство из них в полуразветвленном строении, среди которых этильные и бутильные радикалы занимают большую часть [1].

Низкомолекулярный полиэтилен широко используется в следующих отраслях промышленности: в качестве компонента технологической пластики для производства и обработки цветных металлов, их сплавов, применяемых для прозрачности и шлифования в машиностроении; в целлюлозно-бумажной промышленности для формирования восковой композиции и покрытия картона или глянцевого бумаги с целью придания эластичности при низких температурах; в качестве дополнительного технологического пластификатора и смягчителя для чистки резиновых изделий. В текстильной промышленности в целях недопущения смачивания тканей, повышения устойчивости к разрыву, повышения прочности швов; в косметологии, стоматологии, ветеринарии и растениеводстве - в качестве основы косметики, лечебных средств и мазей, которые играют роль компонента НМПЭ, создающего структуру, определяющую плотность и устойчивость изделия.

Существуют и другие направления применения НМПЭ в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Однако, поскольку диапазон изменений свойств НМПЭ, производимого в Шуртанском газохимическом комплексе широк и его объем невелик (около 100-150 тонн в год), поиск формального применения НМПЭ, по-видимому, является актуальным вопросом.

В ряде направлений, перечисленных выше, требуется НМПЭ со строгими установленными показателями качества и значениями молярной массы. Это требует первоначального фракционирования НМПЭ, которое, в свою очередь, увеличивает ее стоимость, что уменьшает количество целевого компонента и

усложняет технологию делая такие производства не-прибыльными.

До недавнего времени при формировании ценовой политики, в Шуртанском газохимическом комплексе, НМПЭ считался дополнительным продуктом процесса полимеризации. Соответственно, цена НМПЭ будет значительно ниже полиэтилена высокого молекулярного давления, который является товарным продуктом. Низкая стоимость НМПЭ привлекает покупателей, поэтому ее продажа не является проблемой.

Например, при использовании НМПЭ в качестве модифицирующего дополнения при производстве окислированных кровельных битумов объем производства не превышает 1000 тонн в год. Поэтому целесообразно применять НМПЭ в качестве дополнения к модификации свойств определенных продуктов в небольших количествах и без предварительного фракционирования [3].

Одним из таких направлений является применение НМПЭ для снижения качественных показателей нефтепродуктов, в частности, температур отверждения топлива и улучшения реологических свойств товарных битумов.

В качестве дизельной фракции с отягощенным фракционным содержанием дизельного топлива в данном исследовании использовалось дизельное топливо (ДТ), полученное с 13-ой установки БНПЗ:

- плотность в 20 °С 849, 3 кг / см³;
- коксуемость по конрадсону 0,42% массы;
- температура застывания +2°;
- кинематическая вязкость 20 °С при 21, 3 мм²/С.

В таблице 1 приведены результаты исследования влияния добавок, от различных образцов НМПЭ 0,05 и 0,2% массы, для кинетической вязкости и температуры застывания ДТ. Экспериментально выявлено следующее:

-Добавление 0,05 % масс образца НМПЭ № 1-3 в ДТ приводит к снижению кинематической вязкости на 13 ... 15%;

• При добавлении в таком же количестве образца НМПЭ № 4, напротив, наблюдается увеличение вязкости на 38%;

• При увеличении концентрации НМПЭ на 0,2% массы в образцах НМПЭ № 1, 2 и 4 показатели увеличиваются. Вязкость ДТ уменьшается при добавлении 0,2% масс образца НМПЭ № 3.

Таблица 1.

Влияние добавок НМПЭ на кинематическую вязкость и плотность дизельного топлива при 20 °С

Массовая доля НМПЭ в ДТ % масс.	Вязкость 20 °С, мм ² /с (ГОСТ 33-2000)	Температура застывания °С (ГОСТ 20287-91)
ДТ	21,5	+2
образец № 1 НМПЭ		
0,05	18,2	- 16
0.2	19,5	- 20
образец № 2 НМПЭ		
0,05	18,8	- 19
0.2	22,9	- 20
образец № 3 НМПЭ		
0,05	18,7	- 20
0.2	18,2	- 20
Образец № 4 НМПЭ		
0,05	29,8	- 15
0.2	30,3	- 17

Для получения депрессорных присадок дизельного топлива используют низкомолекулярные полиолефины с молекулярной массой от 800 до 3000 г / моль и молекулярно-массовым распределением от 1,5 до 3. В то же время депрессионные свойства улучшаются при уменьшении молярной массы добавок с массой 0,05%.

В результате проведенных исследований можно сказать, что, несмотря на широкий спектр изменения свойств, НМПЭ вторичного сырья Шуртанского газохимического комплекса может быть предложен в

качестве депрессорных присадок при производстве топлива из нефтепродуктов. При этом с добавлением НМПЭ, объем производства этих нефтепродуктов может составить 200 тонн в год.

Таким образом можно сделать вывод о том, что в результате проведенных исследований было выявлено, что низкомолекулярный полиэтилен - отход Шуртанского газохимического комплекса можно использовать в качестве депрессорно-диспергирующих веществ для топлив из полученных из нефтепродуктов.

Список литературы:

1. Поляков А.В., Полиэтилен высокого давления /; под общ. ред. А.В. Полякова. - М.: Химия, 1988. - 200 с.

2. Гольфар В.И., Деев Е., Бильдинов И.К. и др.; Резиновая смесь: пат. 99128018 RU, МПК C08L27/20, C08K13/02 / заявитель ЗАО «Басайри» (RU). - № 99128018/04; заявл. 31.12.99; опубл. 09.10.01 // Федеральная служба по интеллектуальной собственности патентам и товарным знакам (Роспатент) [Электронный ресурс]. - М., 2007. - Режим доступа: <http://www.fips.ru>. - Дата доступа: 19.11.2007.
3. Шийчук Д.В., Окисленный низкомолекулярный полиэтилен как смазочно-охлаждающий состав / А.В. Шийчук, Д.В. Колесникова // Химия и технология топлив и масел. - 1991. - № 7. - С. 5 - 6.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ С 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛОМ**Парпиев Нусрат Аззамович**

профессор химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУ
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

Маткаримова Назокат Одилбековна

докторант Ургенчского государственного университета,
Узбекистан, г. Ургенч

Хасанов Шодлик Бекпулатович

ст. науч. сотр. Хорезмской академии Маъмуна,
Узбекистан, г. Хива
E-mail: shadlik@mail.ru

SYNTHESIS AND RESEARCH OF COORDINATION COMPOUNDS OF TWO-VALVE COBALT, NICKEL AND COPPER WITH 2-MERCAPTOBENZTHIAZOL**Nusrat Parpiev**

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

Nazokat Matkarimova

PhD student, Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench

Shodlik Khasanov

Senior Researcher, Khorezm Academy of Mamun
Uzbekistan, Khiva

АННОТАЦИЯ

В статье приведена методика синтеза координационных соединений двухвалентных кобальта, никеля и меди с 2-меркаптобензтиазолом. Состав синтезированных соединений установлен методом элементного анализа. На основании данных ИК-спектроскопии предложена структура синтезированных соединений.

ABSTRACT

The article presents a method for the synthesis of coordination compounds of bivalent cobalt, nickel and copper with 2-mercaptobenzthiazol. The composition of the synthesized compounds was determined by elemental analysis. Based on the data of IR spectroscopy, the structure of the synthesized compounds is proposed.

Ключевые слова: координационное соединение, 2-меркаптобензтиазол, лиганд, дентатность, валентные колебания, деформационные колебания.

Keywords: coordination compound, 2-mercaptobenzthiazole, ligand, dentation, stretching vibrations, deformation vibrations.

В настоящее время ведутся многочисленные исследования по изучению получения, строения и свойств производных 2-меркаптобензтиазолов, являющихся исходными веществами для получения соединений с ценными производственными и фармацевтическими свойствами. Некоторые производные каптакса были выделены из растений, например алкалоидлюциферин [2-(бензотиазолил-2)-

Δ 2 -тиазолин-4- карбоновая кислота] и биолуминисцент [2- (5-гидроксibenзотиазолил-2)тиазол-4- карбоновая кислота] [1]. Некоторые производные могут проявлять антимикробные, противогрибковые, фунгицидные свойства [2,3]. Известны производные проявляющие биологическую активность [4,5,6].

Тиолы обладают высокой нуклеофильностью и низкой основностью, что дает возможность получения производных по тиольной группе [7]. Наличие в

молекуле таких электронодонорных атомов как, азот и сера показывает возможность комплексообразования данного соединения с ионами 3d-металлов. Хотя комплексообразование производных каптакса проводились многими авторами, но комплексообразующие свойства самого каптакса изучены мало. Исходя из вышесказанного нами проведен синтез и исследование строения координационных соединений 2-меркаптобензтиазола с двухвалентным кобальтом, никелем и медью.

Материалы и методика. В работе использованы сульфаты меди(II), кобальта(II) и никеля(II) квалификации “ч.д.а.” Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на приборе Nova 300 фирмы Analytik Jena (Германия), элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы - на приборе “EA 1108” фирмы Carlo-Erba (Италия). ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрофотометре IRAffinity-1S фирмы “Shimadzu” (Япония), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм с разрешением 2 см⁻¹.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа комплексов 2-меркаптобензтиазола с Ni(II), Co(II) и Cu(II)

Соединение	Ме, %		S, %		N, %		C, %		H, %		Брутто формула
	найденно	вычислено	Найдено	вычислено	Найдено	Вычислено	найденно	Вычислено	найденно	Вычислено	
[(C ₇ H ₄ NS ₂) ₂ Ni]	15,18	15,01	32,84	32,57	7,73	7,12	42,40	42,74	2,67	2,54	NiC ₁₄ H ₈ N ₂ S ₄
[(C ₇ H ₄ NS ₂) ₂ Co]	15,97	15,01	32,86	32,57	7,06	7,12	42,79	42,74	2,46	2,54	CoC ₁₄ H ₈ N ₂ S ₄
[(C ₇ H ₄ NS ₂) ₂ Cu]	16,22	16,01	32,15	32,16	7,19	7,03	42,40	42,21	2,11	2,51	CuC ₁₄ H ₈ N ₂ S ₄

Методика синтеза комплексов 2-меркаптобензтиазола с ионами двухвалентных кобальта, никеля и меди. Для синтеза комплексных соединений 0,013 моль 2-меркаптобензтиазола растворяли в воде и добавляли 0,012 моль гидроксида калия. В полученную смесь при перемешивании магнитной мешалкой добавляли водный раствор 0,0065 моль сульфата меди (II). Полученная реакци-

онная смесь перемешивалась в течении 0,5 часов. Полученный осадок фильтровали на воронке Бюхнера под вакуумом.

Полученный осадок промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу.

Для определения состава и брутто формулы полученных соединений проведен элементный анализ (табл.1).

Результаты и их обсуждение.

Таблица 2.

Характеристические частоты и их отнесения в ИК спектрах лиганда и комплексов на его основе, см⁻¹

Соединения	C-N	C=N	C-S	S-H	S-M
C ₇ H ₅ NS ₂	1282	1597	667	2560	-
[(C ₇ H ₄ NS ₂) ₂ Ni]	1315	1585	617	-	491
[(C ₇ H ₄ NS ₂) ₂ Co]	1326	1562	660	-	511
[(C ₇ H ₄ NS ₂) ₂ Cu]	1311	1537	661	-	516

В спектрах свободного лиганда идентифицированы спектры поглощений в области 667 см⁻¹ (C-S кольца), 1282 см⁻¹ (C-N), 1597 см⁻¹ (N=C) и 2560 см⁻¹ (S-H). Анализ ИК-спектров координационных соединений показывает, что при координации лиганда с ионом металла спектры поглощения C-S (кольцо) уменьшаются на 12-60 см⁻¹, вследствие замещения водорода тиогруппы на ион калия, а затем в процессе комплексообразования на ион 3d-металла полоса поглощения при 2560 см⁻¹ отсутствует. Спектр поглощения N=C группы уменьшается на 6-50 см⁻¹. Спектр поглощения C-N группы увеличивается на 29-44 см⁻¹, что указывает на то, что данная функциональная группа не вступает в реакцию комплексообразования (табл.2). На

основании изменения полос поглощения функциональных групп лиганда можно предположить, что координация с центральным ионом идет через атом серы кольца и атом серы S-H группы, а также через атом азот соединенного двойной связью с атомом углерода кольца. В результате координации образуется координационное соединение сэндвичевого типа с координационным числом иона центрального атома равного 6.

Таким образом, исходя из результатов элементного анализа установлена брутто-формула синтезированных соединений. На основании данных ИК-спектроскопии предложено следующее строение (рис.1):

Рисунок 1. Предлагаемая структура синтезированных соединений

Список литературы:

1. Aleksandrov A. A., Vlasova, E. V., Elchaninov M. M. Synthesis and properties of 2-(2-furyl) and 2-(2-thienyl) benzoxazole. Zhurnal organicheskoy himii [Journal of Organic Chemistry]. 2010. Vol. 46. No. 6. Pp. 1847-1851.
2. Huang W., Yang G. F. Microwave-assisted one-pot synthesis and fungicidal activity of polyfluorinated 2-benzylthiobenzothiazoles. Bioorganic and Medicinal Chemistry. 2006. No. 14. P. 8280-8285
3. Sidoova E., Loos D., Bujdakova H., Kallova J. New anticandidous 2-alkylthio-6- aminobenzothiazoles. Molecules. 1997. No. 2. P. 36-42
4. Gutsu Ya. E., Pascal A. S., Zhungietu G. I. C. C. No. 1574601 A 1, USSR. Appl. 4405832/23- 04, 06.04.1988. Publ. 30.06.1990. Bull. No. 24 // [Electronic resource] / Mode of access: <http://patents.su/3-1574601-sposobpolucheniya-2-merkaptobenzimidazolov.html> [accessed: 08.09.2017]
5. Aikawa K., Aoki K. Pat. 07. 228. 530. Japan // C. A. 1995. Vol. 124. Pp. 784П
6. Herban J., Crisan L., Baliu S., Luca M., Iordache G. Pat. 90456. Rom. Chem. Abstr. 1988. Vol. 108. P. 150474.
7. Рамазанова П. А., Али А. М. М., Магомедова Х. А., Гаджимурадова Р. М. Синтез производных 2-меркапто-бензотиазола // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. 2017. Т. 11. № 3. С. 27-34.

АЗОТНОФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАБАЛАНСОВОЙ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ ЦИКЛИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Холмуродов Жамшидбек Эркинович

мл. науч. сотр. лаборатории фосфорных удобрений
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: erkinovichjamshid@mail.ru

Нуъмонов Бахтиёржон Омонжонович

мл. науч. сотр. лаборатории фосфорных удобрений
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kimyogar1985@mail.ru

Алимов Умарбек Кадырбергенович

канд. техн. наук, Тяньзинский университет науки и технологии,
Китайская Народная Республика, г. Тяньзинь
E-mail: umaralihonalimov@mail.ru

Намазов Шафаат Саттарович

заведующий лабораторией «Фосфорные удобрения»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: diana-ye@yandex.ru

NITROGEN-PHOSPHATE FERTILIZERS BASED ON BALANCED OFF ORE DECOMPOSITION USING CYCLIC METHOD

Jamshidbek Holmurodov

Junior scientific fellow of Phosphate Fertilizer laboratory of Institute of General and Inorganic Chemistry,
Uzbek Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

Bakhtiyorjon Numonov

Junior scientific fellow of Phosphate Fertilizer laboratory of Institute of General and Inorganic Chemistry,
Uzbek Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

Umarbek Alimov

PhD, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin
P. R. China

Shafaat Namazov

Head of Phosphate fertilizer laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Проведено лабораторное исследование по разложению минерализованной массы концентрированной фосфорной кислотой (40,76% P_2O_5) при 450%-ной её норме. Изучен процесс нейтрализации до $pH = 4,0; 4,5$ и $5,0$ аммиаком кислого монокальцийфосфата, выделенного из насыщенного раствора продуктов фосфорнокислотного разложения. В зависимости от значения pH получают азотнофосфорные удобрения с содержанием 9,15-10,86% N; 55,98-56,71% $P_2O_{5\text{общ.}}$, из них 98,02-98,85% и 79,22-83,51% находятся в усвояемой и водорастворимых формах. В них содержание $CaO_{\text{общ.}}$ составляет 5,66-5,93%, из них 96,29-97,13% находятся в усвояемой форме. Не следует забывать, что кальций является пятым питательным элементом после азота, фосфора, калия и серы. Продукты с найденным урегулированным составом вполне обеспечат кальциевое голодание растений в период их вегетации как в водной так усвояемой формами CaO .

ABSTRACT

The laboratory exploration on decomposition mineralized mass with concentrated phosphoric acid (40.76% P_2O_5) at 450 % of stoichiometric rate was carried out. Neutralization process of acid mono basic calcium phosphate separated from a stock solution of phosphoric acid decomposition products was studied using ammonia at pH to be 4.0; 4.5 and 5.0. Depending on the pH, nitrogen-phosphate fertilizers were obtained with content of 9.15-10.86% N; 55.98-56.71% P_2O_{5total} , of which 98.02-98.85% and 79.22-83.51% are in acceptable and water soluble forms. There have CaO_{total} to be 5.66-5.93%, 96.29-97.13% in relative acceptable form. Notice that calcium is as the fifth element along nitrogen, phosphorous, potassium and sulfur. Products with the found regulated composition will completely provide calcium starvation of plants during their vegetation both in water and assimilated forms of CaO .

Ключевые слова: минерализованная масса, упаренная фосфорная кислота, разложение, монокальцийфосфат, аммиак, азотнофосфорное удобрение, состав.

Keywords: mineralized mass, evaporated phosphoric acid, decomposition, mono basic calcium phosphate, ammonia, nitrogen-phosphate fertilizer, composition.

В регионе Средней Азии Узбекистан занимает лидирующую позицию по производствам азотных, фосфорных и калийных удобрений. Так, по данным [1] в I полугодии 2018 года «Узкимесаноат» произвел 589,6 тысяч тонн минеральных удобрений, в том числе: 466,8 тысяч тонн азотных, 76,44 тысяч тонн фосфорных, 46,3 тысяч тонн калийных. Из них 64,4 тысяч тонн экспортировано в Казахстан и 5 тысяч тонн в Киргизию.

Следует отметить, что потребность сельского хозяйства Узбекистан обеспечивается азотными, фосфорными и калийными удобрениями на 100%, 33% и 59%, при ежегодном их производстве в количестве 839,58; 145,33 и 168,47 тыс. т в расчете в 100% питательных веществ соответственно. Ближайшие годы АО «Дехканабадский калийный завод» производительность хлорида калия будет увеличиваться на 600 тонн в год KCl или 360 тыс. тонн в год K_2O , то есть превысит потребность республики в калийных удобрениях.

Наиболее сложная ситуация сложилась с производством фосфорсодержащих удобрений. Во-первых, не хватает сырья для их производства. В то же время на Кызылкумском фосфоритовом комбинате в отвалах скопилось свыше 10 млн. т минерализованной массы (12-14% P_2O_5) – забалансовой фосфоритной руды, которая является отходом процесса обогащения фосфоритов.

Кызылкумский фосфоритовый комбинат производит ежегодно 716 тыс. тонн мытого обожженного концентрата, имеющего 26% P_2O_5 (МОК-26) из 1875 тыс. т фосфоритной руды со средним содержанием 17,12% P_2O_5 . Выброс в отвал забалансовых руд со статусом минерализованная масса (12-14% P_2O_5) и шламовый фосфорит (10-12% P_2O_5) составляет 42% от исходной руды или 134,77 тыс. тонн отхода в пересчете на 100% P_2O_5 . В условиях острейшего дефицита фосфатного сырья её тоже желательно вовлечь в производство фосфорсодержащих удобрений.

Одним из альтернативных технологических приемов переработки низкосортных фосфоритов можно считать рециркуляционный метод разложения фосфатного сырья при избыточном норме концентрированной фосфорной кислоты с последующей кристаллизацией монокальцийфос-

Температура процесса разложения сырья составляла 110-130°C при продолжительности 1-1,5 часов.

фата (МКФ) в собственной фосфорной кислоте, отделением его от маточного раствора и возврата последнего в цикл разложения [2].

В научно-технической литературе имеются сведения о доступности циклического способа для получения двойного суперфосфата из низкосортных фосфатов с приемлемой технико-экономической эффективностью. К числу работ по переработке бедных фосфоритов относится [3], где изучен процесс получения двойного суперфосфата марки А путем разложения Чилисайского бедного фосфорита с содержанием 17,7% P_2O_5 высокой 450-550 %-ной нормой термической фосфорной кислоты (ТФК) и её концентрацией 40-42% P_2O_5 при 80-95°C. Кристаллизация МКФ проводилась при 40°C в течение 90 мин. Затем кристаллы МКФ с содержанием 28,7-31,3% свободной H_3PO_4 были нейтрализованы известняком и гранулированы на лабораторном чашевом грануляторе. При этом готовый продукт содержит (масс. %): $P_2O_{5общ.}$ 51,50; $P_2O_{5усв.}$ 49,30; $P_2O_{5водн.}$ 47,20; $P_2O_{5своб.}$ 0,7; влаги 2,80.

В работе [4] был использована рядовая фосфоритовая мука месторождений Кокджон и Коксу из Каратауского бассейна. На основе графических расчётов найдено оптимальное условие ведения процесса: концентрация ТФК – 40% P_2O_5 , её норма – 450-500% от стехиометрии на образование МКФ, температура разложения и кристаллизации – 95 и 40°C соответственно. Авторы данной работы для нейтрализации кристаллов кислого МКФ предлагают использовать аммиачную воду либо оксид кальция. После нейтрализации и сушки получен продукт состава (масс. %): $P_2O_{5общ.}$ - 54,28; $P_2O_{5усв.}$ - 52,23; $P_2O_{5водн.}$ - 52,14; $P_2O_{5своб.}$ - 3,01 либо $P_2O_{5общ.}$ - 54,53; $P_2O_{5усв.}$ - 51,11; $P_2O_{5водн.}$ - 51,13; $P_2O_{5своб.}$ - 3,97 соответственно.

Циклический способ изучен ещё на примере Кингиссепского флотоконцентрата состава (масс. %): P_2O_5 – 28,90; CaO – 43,00; R_2O_3 – 1,5; MgO – 1,90, как ТФК, так и экстракционной фосфорной кислотами (ЭФК) с концентрациями 55-65% P_2O_5 , взятыми в количестве 400-600% от стехиометрии твердого осадка получен двойной суперфосфат состава (масс. %): $P_2O_{5общ.}$ – 51-54; $P_2O_{5усв.}$ – 50-52,5; $P_2O_{5водн.}$ – 39-50,7; N – 2,0-5,9; CaO – 13-14. [5].

После кристаллизации, аммонизации и сушки Следует отметить, что все вышеописанные циклические

способы получения двойного суперфосфата базируются на использовании дорогостоящей ТФК, либо требуется предварительная очистка ЭФК, что отрицательно сказывается на себестоимости готового продукта.

Циклическая технология получения двойного суперфосфата проверена на фосфоритовой муке Центральных Кызылкумов [6-8]. Для этого была применена упаренная ЭФК концентрацией 35,69; 41,2 и 44,98% P_2O_5 с целью разложения фосмуки при нормах 200-600% от стехиометрии на МКФ в течение 60 мин и температуре 95°C. После кристаллизации МКФ и нейтрализации его мелом и водным (25%) раствором аммиака, получены фосфорные и азотно-фосфорные удобрения в пределах 50,51-53,56% P_2O_5 ; 44,15-49,05% P_2O_5 и 53,01-57,40% P_2O_5 ; 9,31-11,41% N соответственно. Тогда как в работе [9] использована забалансовая руда – ММ в качестве нейтрализующего реагента по снижению кислотности МКФ, полученного после разложения фосфоритовой муки и МОК-26. Продукты нейтрализации представляют из себя двойной суперфосфат состава (масс.%): от 43,32 до 47,10 $P_2O_{5\text{общ.}}$, от 40,43 до 46,08% и от 39,21 до 44,62% $P_2O_{5\text{усв.}}$ по 2 %-ной лим. к-те и 0,2 М раствору трил. Б и от 35,64 до 43,18% $P_2O_{5\text{вод.}}$ соответственно.

Данная работа стала предпосылкой для проведения исследования по разложению ММ избыточной нормой ЭФК.

В исследованиях использовалась ММ состава (вес. %): 14,33 P_2O_5 ; 43,02CaO; 1,19MgO; 1,38 Fe_2O_3 ; 1,18 Al_2O_3 ; 2,22 SO_3 ; 14,70 CO_2 и осветленная упаренная ЭФК состава (масс. %): 40,76 P_2O_5 ; 0,035CaO; 0,74MgO; 0,81 Fe_2O_3 ; 0,84 Al_2O_3 ; 3,84 $SO_{3\text{общ.}}$. Для получения последней в качестве исходной ЭФК служила состав (масс.%): 18,44 P_2O_5 ; 0,21 CaO; 0,44 MgO; 0,33 Fe_2O_3 ; 0,79 Al_2O_3 ; 1,50 SO_3 . Её концентрировали методом упаривания.

Лабораторные опыты проведены следующим образом: в термостатированный реактор с заведомой количеством упаренной ЭФК и снабженной лопастью мешалкой загружали навеску измельченной ММ по порциям. Температура в термостате поддерживалась при 90°C с помощью терморегулятора. Процесс разложения ММ проводили при 450%-ной норме ЭФК.

Химизм взаимодействия фосфатного сырья с фосфорной кислотой заключается в следующем. Фосфорная кислота вначале реагирует с карбонатом кальция:

затем с основными фосфатными составляющими:

Продолжительность процесса разложения с момента окончания загрузки фоссырья – 30 минут. После завершения процесса разложения содержимое реактора фильтровали на воронке Бюхнера при разрежении 160 мм.рт.ст. или 0,02 атм., чтобы удалить недоразложенную часть фосфатного сырья.

Далее проводились охлаждение фильтрата и кристаллизация МКФ при 40°C в течение 2 часов самопроизвольно (без перемешивания) изогидрическим методом [10]. Образующейся кристаллы МКФ отделяли от маточного раствора методом центрифугирования. Недоразложенная часть фосфатного сырья и маточный раствор согласно по циклической схеме подвергается сульфатизацию.

Выделенный кислый монокальцийфосфат с содержанием 27,87% $P_2O_{5\text{своб.}}$ нейтрализовали газообразным аммиаком до pH = 4,0; 4,5 и 5,0. Грануляцию аммонизированной массы осуществляли методом окатывания. Гранулы высушивали при 90°C. Высушенные продукты анализировали на содержание различных форм фосфора, азота и кальция по методикам [11]. Усвояемую форму P_2O_5 определяли по растворимости как в лимонной кислоте, так и в растворе трилона Б, усвояемую форму CaO – только по лимонной кислоте, pH продукта определяли по 10 %-ной водной суспензии после её часового взбалтывания. Статическую прочность гранул измеряли на приборе МИП-10-1 [12]. Результаты приведены в таблице.

Из неё видно, что в зависимости от pH были получены азотнофосфорнокальциевые удобрения состава (масс. %): 9,15-10,86 N; 55,98- 56,71 $P_2O_{5\text{общ.}}$; 54,87-56,06 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те; 54,14-55,78 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трил. Б; 44,35-47,36 $P_2O_{5\text{водн.}}$; 5,66-5,93 CaO_{общ.}; 5,45-5,76 CaO_{усв.}; 2,20-2,80 CaO_{водн.}. В них $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те : $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 98,02-98,85%; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трил. Б : $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 96,71-98,36%; $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 79,22-83,51%; CaO_{усв.} : CaO_{общ.} = 96,29-97,13 и CaO_{водн.} : CaO_{общ.} = 38,87-47,22 с прочностью гранул 4,34-6,31 МПа и вполне пригодных для безтарного хранения, транспортировки и применения. Кальций является пятым питательным компонентом, стоящим после азота, фосфора, калия и серы [13]. То есть комплексные удобрения по составу и свойствам вполне превосходят традиционный аммофос.

На основе результатов исследования составлен материальный баланс производства на 1 т P_2O_5 в азотнофосфорном удобрении (рисунок).

Таблица 1.

Состав азотнофосфорнокальциевых удобрений, полученных циклическим методом фосфорнокислотного разложения минерализованной массы

Наименование показателей	Содержание компонентов, масс. %		
pH 10%-ного р-ра	4,21	4,88	5,66
$P_2O_{5\text{общ}}$	56,71	56,17	55,98
$P_2O_{5\text{усв.}}$ в 2 % лим. к-те	56,06	55,44	54,87
$P_2O_{5\text{усв.}}$ по 0,2М трил. Б	55,78	54,73	54,14
$P_2O_{5\text{водн.}}$	47,36	45,74	44,35
$CaO_{\text{общ}}$	5,93	5,69	5,66
$CaO_{\text{усв.}}$	5,76	5,51	5,45
$CaO_{\text{водн.}}$	2,80	2,36	2,20
N	9,15	10,05	10,86
$\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$, в 2%-лим.к-те, %	98,85	98,70	98,02
$\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$, по 0,2 М трил. Б, %	98,36	97,44	96,71
$\frac{P_2O_{5\text{водн.}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$, %	83,51	81,43	79,22
$\frac{CaO_{\text{усв.}}}{CaO_{\text{общ}}}$, в 2%-лим. к-те, %	97,13	96,84	96,29
$\frac{CaO_{\text{водн.}}}{CaO_{\text{общ}}}$, %	47,22	41,48	38,87
Прочность гранул, МПа	4,34	5,16	6,31

Рисунок 1. Материальный баланс производства азотнофосфорнокальциевых удобрений, полученных циклическим методом фосфорнокислотного разложения минерализованной массы

Таким образом, изучен процесс получения концентрированного комплексного азотнофосфорно-кальциевого удобрения путем разложения ММ – отхода Кызылкумской фосфоритной руды повышенной

нормой упаренной ЭФК. Разработанный способ создает возможность вовлечения забалансовой руды в действующую технологию ОА «Аммофос-Максам» и получения комплексного фосфорсодержащего удобрения.

Список литературы:

1. Вести. uz / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://vesti.uz/13-22/> (дата обращения 10.09.2019)
2. Двойной суперфосфат. Технология и применение. / Шапкин М.А., Завертяева Т.И., Зинюк Р.Ю., Гуллер Б.Д. - Л.: Химия, 1987 – 216 с.
3. Ахметова С.О. Разработка технологии двойного суперфосфата из Чилисайских фосфоритов: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. - Шымкент, 1994. - 18 с.
4. Мырзахметова Б.Б. Разработка технологии производства комплексного органоминерального удобрения на основе гуматов местного происхождения. Дисс. канд. техн. наук. - Шымкент, 2012. – 145 с.
5. Зинюк Р.Ю., Фомичева Т.И., Шапкин М.А., Позин М.Е. Исследование в области циркуляционного способа производства двойного суперфосфата. // Журнал прикладной химии. – 1979. - Т.52. - №7. - С. 1445-1450.
6. Алимов У.К., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. Циркуляционный способ получения двойного суперфосфата из фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2013. - т. 90. - № 8. – С. 375-381.
7. Алимов У.К., Намазов Ш.С., Реймов А.М. Нетрадиционный способ переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов в стандартные удобрения. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2014. - т. 91. № 8. – С. 377-387.
8. Алимов У.К., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М. Исследование процесса получения двойного суперфосфата из низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2014. - т. 91. - № 7. – С. 323-332.
9. Алимов У.К., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Каймакова Д.А. Использование минерализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов в процессе получения двойного суперфосфата циклическим способом. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2017. - т. 94. - № 1. – С. 1-10.
10. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. - М.: Химия, 1968. - 304 с.
11. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М. Зайцев и др. – М.: Химия, 1975. - 218 с.
12. ГОСТ 21560.2 – 82. Удобрения минеральные. Методы испытания. - М.: Госстандарт, 1982. - 30 с.
13. Азимов Р.А. Физиологическая роль кальция в солеустойчивости хлопчатника. – Ташкент: ФАН, 1973. – 204 с.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ КРАХМАЛА**Холназаров Баходир Азамович**

ст. науч. сотрудник-исследователь, Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: Baxodir. Xolnazarov@rambler.ru

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, проф., Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез

Холмуродова Сабохат Алмахматовна

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

Джалилов Абдулахат Турапович

акад. АН РУз, проф., д-р хим. наук, директор Ташкентского научно-исследовательского института
химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрат

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGELS BASED
ON STARCH COPOLYMERS****Bakhodir Kholnazarov**

Senior researcher, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Hayit Turaev

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

Sbokhat Kholmurodova

Lecturer Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Abdulakhat Djalilov

Doctor of chemical sciences, Professor, academician, Director of the State Unitary Enterprise
of the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiotinsky

АННОТАЦИЯ

Получены, охарактеризованы гидрогели на основе омыленных продуктов поли(акрилонитрил, АН)-крахмалов (Кр) и исследованы их водоотталкивающие свойства. АН мономер полимеризовали с использованием желатинизированного крахмала. Омыление поли(АН)-крахмальных композитов проводили в гидроксиде натрия с получением гидрогелей. Реакция привитой сополимеризации характеризовалась инфракрасной спектроскопией (ИК) и морфологической структурой продукта, что подтверждается сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

ABSTRACT

Hydrogels based on saponified products of poly (acrylonitrile, AN), starches (St) were obtained and characterized, and their water-repellent properties were investigated. The AN monomer was polymerized using gelatinized starch. The saponification of poly (AN) -starch composites was carried out in sodium hydroxide to obtain hydrogels. The graft copolymerization reaction was characterized by infrared spectroscopy (IR) and the morphological structure of the product, as evidenced by scanning electron microscopy (SEM).

Ключевые слова: композитные гели, акрилонитрил, крахмал, инициатор, водопоглощение, омыление.

Keywords: composite gel, akrilonitril, starch, initiator, water absorption, saponification.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрогели представляют собой трехмерную гидрофильную полимерную сеть, способную впитывать большое количество воды. По этой причине они широко используются в области биомедицины и фармацевтики, в такой как мягкие контактные линзы, перевязочные материалы, суперабсорбенты и лекарственные препараты системы доставки [5]. Они также используются в сельском хозяйстве в качестве защиты почвы в виде гелевой суспензии в корневой зоне растений до пересадки, предотвращают высыхание корней, уменьшают увядание и шок от пересадки и улучшают выживаемость растений [6]. Хотя гидрогели на основе синтетических полимеров, таких как полиакриламид, полиакриловая кислота, поливиниловый спирт (ПВС) и полиэтиленоксид были тщательно изучены, однако их свойства нуждаются в дальнейшем улучшении для специальных применений [3]. Но, с другой стороны, гидрогели природных полимеров, особенно полисахаридов, в последнее время нашли широкое применение благодаря своим уникальным преимуществам. Полисахариды, как правило, нетоксичны, биосовместимы, биоразлагаемы и распространены [4]. Гидрогели на основе привитого сополимера омыленного крахмала широко используются в потребительских товарах, таких как прокладки при недержании у взрослых, подгузники и гигиенические прокладки [2]. Среди корневых крахмалов, которые обладают высокой способностью к набуханию в воде, картофельный крахмал демонстрирует очень быстрое и исключительно высокое набухание при относительно низкой температуре. Картофельный крахмал предпочтительно используют при получении гидрогелей. С другой стороны, зерновой крахмал, такой как кукурузный крахмал, имеет сравнительно низкую способность к набуханию, и, следовательно, существует необходимость в улучшении его способности к набуханию посредством химической модификации, особенно посредством прививки гидрофильными мономерами. Настоящее исследование было предпринято с целью улучшения водопоглощающей способности кукурузного крахмала, который был подвергнут последующему воздействию обработок: 1) желатинизации крахмала при различной температуре, 2) полимеризации АН с желатинизированным крахмалом с использованием калия персульфата (КПС) и бисульфата натрия в качестве инициатора, 3) омыления поли(АН)-крахмальных композитов под воздействием гидроксида натрия и 4) осаждения омыленного композитного крахмала, его сушки и измельчения с получением в конечном итоге гидрогеля в виде порошка. Также была изучена зависимость водопоглощения гидрогеля от температуры желатинизации и от факторов, влияющих на полимеризацию АН с желатинизированным крахмалом, молярного соотношения АН/крахмала, а также от температуры и продолжительности полимеризации и от времени омыления.

Объекты и методы исследования

В эксперименте использован кукурузный крахмал производства «Golden Corn» Ташкентского крахмалопаточного завода, акрилонитрил (АН) «Навои Азот ООО», калий персульфат (КПС), бисульфат натрия, гидроксид натрия.

Сушеный крахмал (5 г) в известном объеме дистиллированной воды желатинизировали путем нагревания при температуре (90°C) в течение 30 минут в колбе на 100 мл в термостатической водяной бане. Затем желатинизированный крахмал охлаждали до 25-30°C и варьировали количество АН. Для получения различных молярных соотношений АН/крахмал было приготовлено несколько растворов. В свежеприготовленные растворы были добавлены для получения инициатора сополимеризации калий персульфат и метабисульфит натрия. Температуру реакции постепенно повышали до 50°C. Реакцию проводили при 50°C в течение 180 минут. По завершении процесса сополимеризации продукт гидролизировали в течение 2 часов при 95°C в 0.9 М растворе гидроксида натрия. Весь объем полученной смеси был разделен на две части. Одна часть была зарезервирована для омыления, как описано ниже, для получения гидрогеля, а другая часть была осаждена 96% этанолом. Осадок отделяли фильтрованием и сушили в электрической печи при 60°C в течение 5 часов.

Измерение абсорбции или набухания:

Абсорбция сверхабсорбирующих полимеров измеряется по свободному методу набухания и выражается как задержка воды значением (ЗВЗ), рассчитанная в граммах воды на грамм сухого полимера. Таким образом, точно взвешенное количество исследуемого гидрогеля (1 г) погрузили в 1000 мл дистиллированной воды при комнатной температуре и оставили в течение 90 мин до полного увлажнения. Набухший гидрогель был отделен от непоглощенной воды путем просеивания через тарированное сито от 100 до 150 меш. Гидрогель было разрешено дренировать на сите в течение 10 мин, и сито затем было взвешено, чтобы определить вес воды, которая вызвала набухание гидрогеля. Вода (впитывающая или набухающая характеристика) была рассчитана г/г с использованием следующего уравнения:

$$\text{Задержка воды значение (г / г)} = W_2 - W_1 / W_1$$

W_2 и W_1 – масса набухшего гидрогеля и сухого абсорбента в граммах соответственно.

Результаты и их обсуждение

Омыление поли(АН)-крахмала сополимером дало сверхпоглощающий материал. Желатинизация крахмала перед прививкой увеличивает вместимость водопоглощения. В текущем исследовании, когда кукурузный крахмал был подвергнут термообработке с получением желатинизированного крахмала и последний был полимеризован АН с последующим омылением из полученных продуктов полимеризации, несколько реакций состоялось. Среди них были реакции предложено уравнениями 1-5.

1

2

3

4

5

Композит представлен реакциями уравнений 1-4, гидрогель представлен уравнением 5. Приведенная выше схема реакции показывает, что прививка связана с образованием гомополимера и окислением крахмала. Это также показывает, что омыление превращает одну и ту же привитую поли(АН)-цепь и гомополистическую (АН) цепь с цианогруппой (-CN) в

качестве основной группы как в амидную (-CONH₂), так и в карбоксилатную (-COONa) группы.

Время омыления. Как уже указывалось, в случае щелочных поли(АН)-крахмальных композитов при 95°C нитрильные группы превращаются в смесь амидных и карбоксилатных групп и промежуточные окрашенные продукты.

Таблица 1.

Влияние времени омыления на величину поглощения воды гидрогеля, полученного из поли(АН)-крахмала

Время омыления (мин)	30 60 90 120 150 180 240
Водопоглощение	108 190 273 352 405 563 539

Поглощение воды означает, что этот гидрогель находится в сверхадсорбентном состоянии, поскольку 1 г гидрогеля поглощает 563 г дистиллированной воды. Эти многообещающие результаты делают целесообразным приготовление гидрогелей,

пригодных для использования в качестве подгузников и адсорбирующего материала для удаления красителей и тяжелых металлов из промышленных стоков и других сточных вод.

Рисунок 1. ИК-спектроскопия (а) акрилонитрила и (б) гидрогеля

В спектре акрилонитрила полосу, наблюдаемую в области $2227,8 \text{ см}^{-1}$, можно отнести к растяжению группы $-\text{CN}$ из АН (рис. 1а). Гидрогель содержит в основной цепи крахмала боковые цепи, которые несут карбоксамидные и карбоксилатные функциональные группы, о чем свидетельствуют 3 новых пика в областях 1425 , 1556 и 1662 см^{-1} (рис. 1б). Эти

пики объясняются $\text{C}=\text{O}$ -растяжением в карбоксамидных функциональных группах, а также симметричным и асимметричным режимами растяжения карбоксилатных групп. Как показано на рис. 1б и схеме, после щелочного гидролиза большая часть нитрильных групп превращается в карбоксамидные и карбоксилатные группы.

Рисунок 2. СЭМ гидрогеля на основе крахмала и акрилонитрила

Поверхности полимерных гидрогелей наблюдали с помощью СЭМ. Рис. 2 показывает изображение СЭМ синтезированного сверхпоглощающего гидрогеля. Как видно из рис. 2, гидрогель имеет пористый состав. Предполагается, что эти поры являются областями проникновения воды и мест взаимодействия внешних стимулов с гидрофильными группами привитых сополимеров.

Условия реакции: 120 мин; ПАН: 7,5 г; Кр: 5 г (рис 4). Изменение способности к набуханию сверхпоглощающего вещества Кр-поли(ПАН) в солевых

растворах различной концентрации. Поскольку полимеризация не участвует, нет необходимости в токсичном и дорогом мономере или сшивателе, следовательно, такие проблемы, как контроль полимеризации, потеря конверсии и остаточное количество мономера, исключаются. Конечно, этот практический подход не может быть упомянут как относительно «зеленый процесс».

Рисунок 3. Влияние времени щелочного гидролиза на набухаемость гидрогеля (минут)

Рисунок 4. Влияние концентрации солей на набухаемость гидрогеля

ВЫВОДЫ

В настоящем исследовании мы приготовили сверхпоглощающий гидрогель Кр-поли(АН) путем сшивания во время щелочного гидролиза сополимеров крахмала. Продукт охарактеризован методом ИК-Фурье-спектроскопии. Поскольку полимеризация не участвует, нет необходимости в токсичном и

дорогом мономере или сшивателе, следовательно, такие проблемы, как контроль полимеризации, потеря конверсии и остаточное количество мономера, исключаются. Кроме того, этот одностадийный метод подготовки проводился при нормальных атмосферных условиях за короткий промежуток времени.

Список литературы:

1. Исследование нового гидрогеля, синтезированного на основе крахмала, акриламида и бентонита / Б.А. Холназаров, Х.Х. Тураев, Ш.Д. Ширинов, А.Т. Джалилов // Научный журнал «Universum: технические науки». – 2019. – № 4 (61). – С. 50-53.
 2. Синтез гидрогеля на основе крахмала и акриловой кислоты / Б.А. Холназаров, Х.Х. Тураев, Ш.Д. Ширинов, А.Т. Джалилов // Композиционные материалы: научно-технический и производственный журнал. – 2019. – № 1. – С. 50-51.
 3. Huglin M.B. and Zakaria M.B. Swelling properties of copolymeric hydrogels prepared by gamma irradiation. J. Appl. Polym. Sci. 1986. Vol. 31. P. 457.
 4. Kholnazarov B., Turaev Kh., Dzhalilov A. Synthesis of starch, acrylamide, acrylic acid and montmorillonite-based superabsorbent polymer composite. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2019. Vol. 5 (6). P. 69-73
 5. Rosiak J.M. and Ulanski P. Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. Rad. Phys. Chem. 1999. Vol. 55. P. 139.
- Wang Y.T. Medium and hydrogel affect production and wilting of tropical ornamental plants. Hort. Sci. 1989. Vol. 24. P. 941.

ПОЛУЧЕНИЕ ХИНОЛИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ РЕАКЦИЕЙ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

Хошимов Шахром Мансурович

ассистент кафедры общей химии, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: xoshimov.shaxrom1989@mail.ru

Абсарова Дилрабо Камроновна

ст. преп. кафедры общей химии, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана

Собиров Анвар Одилович

ст. преп. кафедры общей химии, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана

Мамажонова Рашида Тухташевна

ст. преп. кафедры общей химии, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана

PRODUCTION OF CHINOLINE BASES BASED ON AROMATIC AMINES BY REACTION WITH CARBOXYLIC COMPOUNDS FOR PRODUCING HETEROCYCLES IN VAPOR PHASE

Shakhrom Khoshimov

Assistant, Department of General Chemistry, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Dilrabo Absarova

Senior Lecturer, Department of General Chemistry, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Anvar Sobirov

Senior Lecturer, Department of General Chemistry, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Rashida Mamazhonova

Senior Lecturer, Department of General Chemistry, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

В статье описаны способы получения гетероциклов и синтеза хинолина из анилина, ацетальдегида и формальдегида в паровой фазе. Указаны оптимальные катализаторы и температурные показатели, объемные скорости, увеличивающие выход хинолина. Изучено влияние высоты слоя катализатора на выход 2- и 4-метилхинолинов и конверсию исходных реагентов. При использовании методов, указанных в статье, чистота 2- и 4-метилхинолинов составляет 97,0-98,0%.

ABSTRACT

The article describes methods for producing heterocycles and the synthesis of quinoline from aniline, acetaldehyde and formaldehyde in the vapor phase. Optimal catalysts and temperature indices, space velocities increasing the quinoline yield are indicated. The effect of the height of the catalyst layer on the yield of 2- and 4-methylquinolines and the conversion of the starting reagents was studied. When using the methods specified in the article, the purity of 2- and 4-methylquinolines is 97.0 - 98.0%.

Ключевые слова: хинолин, 2-метилхинолин, 4-метилхинолин, металлокомплекс, 2-метилпиридин, 4-метилпиридин, бентонит, кротоновый альдегид, полихинолин, кротоновая конденсация.

Keywords: quinoline, 2-methylquinoline, 4-methylquinoline, metal complex, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, bentonite, crotonic aldehyde, polyquinoline, croton condensation.

Хинолин и его производные – важнейший класс азотгетероциклов. Они обладают широким спектром биологического действия, проявляют противомаларийную, противобактериальную, антидиабетическую и противовоспалительную активность [8,17]. Полихинолины, полученные из хинолинов, могут использоваться при синтезе нано- и мезоструктурных соединений, представляющих интерес в качестве материалов для органической электроники и нелинейной оптики [10,13].

В Узбекистане, где хорошо развита химическая промышленность, мочевины, тиомочевины, аммиак, формальдегид, ацетальдегид – потенциальное сырье для производства гетероциклических соединений – являются многотоннажными продуктами химической промышленности. Кротоновый альдегид и паральдегид являются побочными продуктами при производстве ацетальдегида путем гидратации ацетилена.

Разработка новых эффективных технологий рационального использования природных ресурсов и защиты окружающей среды определяет дальнейшее совершенствование теории и практики наукоемких технологий извлечения цветных и редкоземельных металлов из низкоконцентрированных природных и техногенных материалов [1,4].

В связи с важным практическим значением производных хинолина для различных отраслей промышленности, и особенно для фармацевтической химии, создание простых, удобных, эффективных и оригинальных методов их синтеза является актуальной задачей для современной органической химии [10; 12,14,16].

Хинолин и его производные являются важным классом гетероциклических соединений. Методам получения хинолинов посвящено множество работ, начиная с конца XIX века. Хинолиновый фрагмент присутствует в молекулах многих природных соединений [11,14,16], например в алкалоидах. Хинолин является синтоном для получения фармакологических препаратов, которые используются как противомаларийные средства [6,7].

Классические методы для формирования кольца хинолина основаны на реакциях по Скраупу, Дебнеру-Миллеру [18] или Комбе [5,8] с глицерином, не-

насыщенными альдегидами, кетонами и 1,3-дикарбонильными соединениями в присутствии кислот. Применение этих методов ограничено для хинолинов с полярными функциональными группами из-за высоких температур реакции и использования в качестве катализатора сильных кислот или оснований.

В последние годы новую страницу в химии хинолинов открыл металлокомплексный катализ [14,21].

Каталитические методы синтеза хинолинов имеют ряд преимуществ перед классическими благодаря толерантности к функциональным группам и расширению круга субстратов, используемых при конструировании хинолинов. Из-за использования комплексов переходных металлов в не стехиометрических, а в каталитических количествах облегчается процедура выделения целевых продуктов при уменьшении количества отходов [15,17,19]. Отдельные проблемы синтеза хинолинов с использованием металлокомплексных катализаторов освещены в монографиях [3,9,20].

Получение гетероциклов в паровой фазе

Хинолиновые основания представляют большую ценность как сырье для производства ряда фармацевтических препаратов.

Процесс образования хинолиновых оснований относится к сложным, параллельно-последовательным процессам, включающим нуклеофильное присоединение альдегидов к ароматическим аминам, дегидратацию, дегидроциклизацию, дегидрирование и др. Поэтому катализаторы для синтеза хинолинов должны быть полифункциональными и способными сочетать процессы дегидратации, дегидроциклизации, дегидрирования и др.

Известно, что соединения кадмия и цинка являются типичными катализаторами нуклеофильного присоединения аминов к альдегидам; соединения цинка, хрома и железа являются катализаторами дегидратации, дегидрирования и дегидроциклизации. В свете вышеизложенного в качестве контактной массы нами были использованы смешанные полифункциональные катализаторы, состав и свойства которых приведены в табл. 1.

В качестве носителя использовали гидрат оксида алюминия и бентонита Навоинского месторождения.

Катализаторы готовили методом мокрого смешивания, формования, сушки и прокаливания.

Таблица 1.

Основные физические и эксплуатационные характеристики разработанных катализаторов

№	Состав катализатора, %масс	Насыпная масса, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Механическая прочность, МПа	Средний пробег до регенерации, час
1.	CdF ₂ – 5,0 ZnO – 3,0 Cr ₂ O ₃ – 5,0 γ-Al ₂ O ₃ – 87	0,880	115,0	5,5	56,0
2.	CdF ₂ – 8,0 ZnO – 5,0 Cr ₂ O ₃ – 3,0 Fe ₂ O ₃ – 3,0 γ-Al ₂ O ₃ – 81	0,910	136	6,0	80,0
3.	CdF ₂ – 6,0 ZnO – 8,0 Cr ₂ O ₃ – 5,0 Al ₂ O ₃ – 81,0	0,860	175	6,2	64,0
4.	CdF ₂ – 5,0 ZnO – 10,0 Fe ₂ O ₃ – 5,0 Al ₂ O ₃ – 80,0	0,870	162	7,0	85,0
5.	CdF ₂ – 5,0 ZnO – 10,0 Cr ₂ O ₃ – 3,0 Fe ₂ O ₃ – 3,0 Бентонит – 79,0	0,925	170	7,2	48,0

Синтез хинолина и метилхинолинов

Синтезирован хинолин из анилина, ацетальдегида и формальдегида в паровой фазе. Показано, что при пропускании эквимольных количеств анилина,

ацетальдегида и формальдегида (35%-ного водного формальдегида) при температуре 380-440°C над катализатором № 2 образуется хинолин с умеренным выходом. Реакция идет по схеме: 1

Реакция идет ступенчато: в начале взаимодействия ацетальдегид с формальдегидом образуют аль-

доль, с повышением температуры происходит расщепление воды с протеканием кротоновой конденсации, в результате чего образуется акролеин.

Как правило, амин присоединяется по C=C-связи молекулы акролеина и потом следует циклизация с образованием хинолина.

Полученный продукт характеризуется следующими показателями: бесцветная жидкость с весьма неприятным запахом, температура кипения 237°C.

При одновременной подаче смеси анилина, ацетальдегида и формальдегида в реактор наблюдаются

значительные потери ацетальдегида. Поэтому нами вначале получен 3-оксипропанал. Затем его подвергли гетероциклизации с анилином. Синтезирован хинолин с выходом 52% от теории.

Рисунок 1. ПМР-спектр хинолина

Рисунок 2. ПМР-спектр метилхинолина

Изучено влияние температуры на выход хинолина. Установлено, что с повышением температуры с 360 до 440°C наблюдается плавное повышение выхода хинолина, которое достигает максимума при температуре 420°C.

Изучение влияния объемной скорости на выход хинолина показало, что с увеличением объемной скорости от 0,1 до 3,0 час⁻¹ выход хинолина возрастает, при этом повышение конверсии анилина показывает протекание процесса во внутренней диффузионной области.

Полученный продукт характеризуется следующими показателями: бесцветная маслянистая жидкость, температура плавления (в °C): -15,6 температура кипения (в °C): 237,7; плотность: 1,095 (20°C, г/см³); показатель преломления (для D-линии натрия): 1,6268 (20°C).

В аналогичных условиях протекает реакция анилина с кротоновым альдегидом: рассчитанное количество анилина и кротонового альдегида с помощью плунжерных насосов через испаритель поступает в верхнюю часть реактора. Реактор представляет собой трубчатый аппарат (17 труб диаметром 50 мм, высотой 1500 мм) с внешним обогревом. Образовавшаяся парогазовая смесь охлаждается с помощью холодильника и накапливается в сборнике.

Выделение индивидуальных компонентов осуществляется ректификацией. Чистота 2- и 4-метилхинолинов составляет 97,0-98,0%. Через каждые 75 часов катализатор подвергают регенерации кислородом воздуха при температуре 450-500°C в течение 8 часов.

Реакция идет по схеме:

4.

2-метилхинолин образуется по реакции Скрауппа, 4-метилхинолин – против правил. Выход 2- и 4-метилхинолинов при оптимальных условиях (температура – 380-400°C, общая объемная скорость – 0,2 ч⁻¹, соотношение анилин: кротоновый альдегид – 2:1 моль) составляет 35,0 и 42,0% соответственно. Изучено влияние высоты слоя катализатора на выход

2- и 4-метилхинолинов и конверсию исходных реагентов. Для этого в реактор через каждые 150 мм установлены пробоотборники. Доказано, что при одинаковой объемной скорости с увеличением высоты слоя катализатора увеличивается степень конверсии кротоновой фракции и анилина (рис. 3).

Рисунок 3. Влияние высоты слоя катализатора на выход хинолинов и конверсии кротоновой фракции. Температура – 400°C, $V_{кр.фр.} = 0,2 \text{ ч}^{-1}$; анилин:кротоновая фракция = 2:1. 1. 2-Метилхинолин; 2. 4-Метилхинолин; 3. Карбазол

Как видно из данных рисунка 3., с увеличением высоты слоя катализатора до 600 мм выход 2- и 4-метилхинолинов плавно повышается. Дальнейшее увеличение высоты приводит к снижению выхода 2- и 4-

метилхинолинов из-за протекания побочных реакций; исследования показали, что одним из этих побочных продуктов является карбазол, максимальный выход которого – 19%.

Карбазол образуется по следующей схеме:

5.

При этом конверсия кротонового альдегида достигает 98%.

Заменяя кротоновый альдегид на кротоновую фракцию и используя аммиак в присутствии катали-

затора № 6 при температурах 360-420°C, мы установили, что основными продуктами реакции являются смеси 2- и 4-метилпиридина (до 50%), 2-метил-5-

этилпиридина (до 26%). В качестве побочных продуктов образуются ацетонитрил, а также смесь ди- и триметилпиридина, смола и вода.

Нами исследовано влияние температуры, объемной скорости, соотношения исходных реагентов, высоты слоя катализатора и др. на выход целевых продуктов и конверсию кротоновой фракции.

Влияние температуры изучалось в интервале 360-420°C (табл. 2).

Таблица 2.

Влияние температуры на выход целевых продуктов
Кротоновая фракция: аммиак = 1:2; $V_{\text{общ.}} = 200 \text{ ч}^{-1}$, катализатор № 6

№	Температура, °C	Содержание в катализаторе, %			Σ побочных продуктов	Конверсия кротоновой фракции
		2-метилпиридин	4-метилпиридин	2-метил-5-этилпиридин		
1.	350	5,0	3,0	3,0	8,0	35,0
2.	360	14,0	8,0	8,0	12,0	45,0
3.	370	18,0	12,0	11,0	14,0	56,0
4.	380	22,0	16,0	14,0	18,0	64,0
5.	390	32,0	22,0	20,0	26,0	85,0
6.	400	38,0	25,0	25,0	12,0	95,0
7.	410	36,0	24,0	26,0	14,0	98,0
8.	420	37,0	23,0	25,0	15,0	98,0
9.	430	33,0	22,0	20,0	25,0	99,0

Как видно из данных таблицы, ниже 360°C реакция практически не идет. С повышением температуры от 360°C до 400°C выход целевых продуктов плавно повышается, достигая максимума при 400°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода целевых продуктов за счет протекания побочных реакций – осмоление, полимеризация, разложение и др.

Изучение объемной скорости на выход целевых продуктов, конверсии кротоновой фракции и селективности процесса показало, что с повышением объемной скорости аммиака от 150 до 300 ч^{-1} , кротоновой фракции от 0,1 до 0,7 ч^{-1} плавно снижается выход пиридинов.

Список литературы:

1. Адсорбционное осветление нейтрализованного соевого масла сорбентами местного происхождения / М.Х. Хамракулова и др. // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2003. – №. 10. – С. 53-55.
2. Дадаходжаев А.Т., Маматалиев Н.Н. Способы извлечения никеля из отходов производств и его применение // Universum: технические науки. – 2019. – № 4 (61). – С. 27-32.
3. Селимов Ф.А., Джемилев У.М., Пташко О.А. Металлокомплексный катализ в синтезе пиридиновых оснований. – М.: Химия, 2003. – С. 223-233.
4. Хамракулова М.Х., Кадиров Ю. Совершенствование процесса адсорбционной рафинации хлопкового масла сорбентами местного происхождения // International scientific review of the problems and prospects of modern science and education: Сб. тр. конф. (Boston, USA, 24-25 сентября 2018 г.). – 2018. – С. 13-16.
5. Agrawal A.K., Jenekhe S.A. Electrochemical properties and electronic structures of conjugated polyquinolines and polyanthrazolines. Chemistry of materials. 1996. Vol. 8. No. 2. P. 579-589.
6. Altenbach R.J. et al. Synthesis, potency, and in vivo profiles of quinoline containing histamine H3 receptor inverse agonists. Journal of medicinal chemistry. 2007. Vol. 50. No. 22. P. 5439-5448.
7. Borsche W., Ried W. Chinolinsynthese mit 2-Amino-benzal-4-toluidinen. Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1943. Vol. 554. No. 1. P. 269-290.
8. Chen Y.L. et al. Synthesis and antibacterial evaluation of certain quinolone derivatives. Journal of Medicinal Chemistry. 2001. Vol. 44. No. 14. P. 2374-2377.
9. Craig J.C., Pearson D.E. Potential antimalarials. 7. Tribromomethylquinolines and positive halogen compounds. Journal of medicinal chemistry. 1971. Vol. 14. No. 12. P. 1221-1222.
10. Dillard R.D., Pavey D.E., Benslay D.N. Synthesis and antiinflammatory activity of some 2, 2-dimethyl-1, 2-dihydroquinolines. Journal of medicinal chemistry. 1973. Vol. 16. No. 3. P. 251-253.
11. Dzhemilev U.M. et al. Synthesis of substituted quinolines via the condensation of anilines with aliphatic and aromatic aldehydes in the presence of transition metal and rare-earth metal catalysts. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1991. Vol. 40. No. 6. P. 1248-1253.

12. Ebisu H. et al. Pharmacologic profiles of GA0113, a novel quinoline derivative angiotensin II AT1-receptor antagonist. *Journal of cardiovascular pharmacology*. 1999. Vol. 34. No. 4. P. 526-532.
13. Johnson J.V. et al. 2, 4-Diamino-5-benzylpyrimidines and analogs as antibacterial agents. 12. 1, 2-Dihydroquinolylmethyl analogs with high activity and specificity for bacterial dihydrofolate reductase. *Journal of medicinal chemistry*. 1989. Vol. 32. No. 8. P. 1942-1949.
14. Jones C.P., Anderson K.W., Buchwald S.L. Sequential Cu-catalyzed amidation-base-mediated Camps cyclization: A two-step synthesis of 2-Aryl-4-quinolones from o-halophenones. *The Journal of organic chemistry*. 2007. Vol. 72. No. 21. P. 7968-7973.
15. Madapa S., Tusi Z., Batra S. Advances in the syntheses of quinoline and quinoline-annulated ring systems. *Current Organic Chemistry*. 2008. Vol. 12. No. 13. P. 1116-1183.
16. Maguire M.P. et al. A new series of PDGF receptor tyrosine kinase inhibitors: 3-substituted quinoline derivatives. *Journal of medicinal chemistry*. 1994. Vol. 37. No. 14. P. 2129-2137.
17. Roma G. et al. 1, 8-Naphthyridines IV. 9-Substituted N, N-dialkyl-5-(alkylamino or cycloalkylamino)[1, 2, 4] triazolo [4, 3-a][1, 8] naphthyridine-6-carboxamides, new compounds with anti-aggressive and potent anti-inflammatory activities. *European journal of medicinal chemistry*. 2000. Vol. 35. No. 11. P. 1021-1035.
18. Stille J. K. Polyquinolines. *Macromolecules*. 1981. Vol. 14. No. 3. P. 870-880.
19. Tribute A. Professor Usein Memetovich Dzhemilev. *ARKIVOC*. 2011. Vol. 8. P. 1-19.
20. Yamashkin S. A., Oreshkina E. A. Traditional and modern approaches to the synthesis of quinoline systems by the Skraup and Doebner-Miller methods. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2006. Vol. 42. No. 6. P. 701-718.
21. Yao C. et al. One-pot solvent-free synthesis of quinolines by C–H activation/C–C bond formation catalyzed by recyclable iron (III) triflate. *RSC Advances*. 2012. Vol. 2. No. 9. P. 3759-3764.

РЕШЕНИЕ ВОПРОСОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НЕФТЕШЛАМА

Шукуруллаев Ботир Аманбоевич

*мл. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент*

SOLUTION OF MATTERS FOR RECEIPT AND USE OF BINDING RECEIVED FROM OIL SLUDGE

Botir Shukurullaev

*Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan.
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье приводятся принципиальная схема получения связующего из нефтешлама, состав и физико-механические свойства полученного связующего, расчет материального баланса сырья и продукции. Показано, что при использовании полученного связующего улучшается прочность, гидроизоляция асфальтовых покрытий и экологичность региона.

ABSTRACT

The article gives a schematic diagram of a binder from oil sludge, the composition and physico-mechanical properties of the obtained binder, the calculation of the material balance of raw materials and products. It is shown that when using the obtained binder, the strength, waterproofing of asphalt pavements and the environmental friendliness of the region improve.

Ключевые слова: асфальтовые покрытия, связующее, нефтешлам, экология, материальный баланс, смолы, асфальтены.

Keywords: asphalt coatings, binder, oil sludge, ecology, material balance, resins, asphaltenes.

В настоящее время, в условиях продолжающегося экономического кризиса, рациональное использование вторичных ресурсов и отходов производств в различных сферах экономики и решение при этом проблем импортозамещения определяет эффективность разрабатываемых новых технологий. Поэтому решение вопросов получения и использования связующего полученного из нефтешлама является одной из актуальных задач для Республики Узбекистан и входит в разряд импортозамещающих технологий с использованием оптимальных вариантов композиций различных материалов.

Учитывая вышеизложенное, ИОНХ АН РУз с использованием коллоидно-химических подходов к решению вопросов и использования принципов нанотехнологий, проводят работы по разработке и внедрению связующих из нефтешлама. Наше исследование состоит из получения связующего из добавок и их применения в соответствующих отраслях промышленности [1].

Обработка нефтешлама делится на термические, химические и биологические группы. Термическими методами обработки нефтешлама являются сжигание, сушка, пиролиз и другие высокотемпературные

процессы. Согласно данным, химическая обработка выбросов нефтешлама тепловыми методами является экономически эффективной. С учетом вышеизложенного, разработана технологическая схема эффективной переработки нефтешлама, которая представлена рисунке 1.

На основе этой принципиальной схемы связующее нагревают до температуры 50-60°C и направляют в приводную колонну под атмосферным давлением. При нагревании колонны до 350°C из шлама отделяются легкие фракции и вода. Затем воздух подается для окисления. После завершения процесса получается кубовый остаток (связующее).

Для технологического процесса важным этапом является расчет материального баланса сырья и продукции переработки нефти. Расчет материального баланса технологического процесса получения связующего из жидкого нефтешлама приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Материальный баланс получения связующего из жидкого нефтешлама

Название продукта	Масса, кг
Жидкий нефтешлам	10
Легкая фракция	0,6
Вода	0,75
Связующий	8,5
Потери	0,15

Как видно из таблицы, при получении из нефтешлама с помощью окисления связующего выделяется из 10 кг жидкого нефтешлама фракция легкого жира 0,6%, воды 0,75%, 85% связующего, а технологические потери не превышают 0,15%. Этот метод является наиболее эффективным методом получения из жидкого нефтешлама с 70-90% связующего в зависимости от химического состава нефтешлама.

Рисунок 1. Принципиальная схема получения связующего из нефтешлама

Таблица 2.

Технологический режим параметров испытательной установки жидкого нефтешлама

№	Показатели хода процесса и производительности устройства	Ед.изм.	Технологические параметры
1	Объемный расход	соат ⁻¹	0,2
2	Температура сырья до основного блока	°C	50-55
3	Температура в кубовом сечении приводной колонны	°C	350
4	Температура на выходе из колонны	°C	220
5	Температура на выходе фракции из конденсатора	°C	60
6	Давление в колонне	КПа	100
7	Процент окисляющего воздуха	%	300
8	Давление окисляющего воздуха	КПа	250
9	Температура на выходе колонны	°C	275
10	Расход воды на охлаждение 1 литра фракции	литр	3

Полученное связующее из нефтешлама используется в качестве гидроизолирующей добавки для основания дорожного покрытия. Следовательно, подготовка дорожных покрытий, которые экономят нефтяные ресурсы за счет нефтешламов, является

необходимым фактором для пополнения нефтяного ресурса. Критерии получения высококачественных вяжущих для асфальтового покрытия в местной среде являются актуальной задачей [3,5].

Таблица 3.

Состав нефтешлама из нефтехранилища организации «Мубаракнефтегаз»

№	Состав	Пример, % масс				
		1	2	3	4	5
1	Нефтепродукты такие как:	85.1	86	87	82	85
	Парафин	45.0	42.5	46.2	37.6	40.4
	Асфальтены	35.0	38.4	33.1	28.5	30.5
	Смолы	22.0	12.1	8.0	13.7	12.8
	Минеральные добавки	9.0	11.0	7.5	8.1	9.4
	вода	3.5	2.7	2.4	3.0	2.6
2	Песок, % диаметр гранул, мм					

	0,001-0,1	15-16	14-17	12-12.8	15.2-17.0	14.2-17.1
	0,1-1,0	12-18	10-11	8.8-9.4	11.7-12.7	11.5-12.6
	1,0-1,5	20-25	22-26	26.8-28.0	27.0-29.2	21.0-28.0
	1,5-2,2	50-56	45-47	48.057.0	50.0-54.0	49.0-53.0

Экспериментальные испытания показали, что использование нефтешлама вместо Джаркурганской нефти, которая в настоящее время используется в качестве дорожного покрытия автомагистралей, оказалось экономически и экологически безопасным методом.

При этом смолы, асфальтены, тяжелые парафины и ароматические углеводороды, которые являются частью нефтешлама, окисляются атмосферным воз-

духом и образуют хорошее водонепроницаемое покрытие. По этой причине такое покрытие повышает эксплуатационные качества дороги.

Связующим из нефтешлама покрывают дороги, с последующей засыпкой смесью щебня, гравия и песка и повторным покрытием связующим из расчета 0,5-1,1 м³ на 100 м². Готовность дорожного полотна достигается в течение 24-48 часов в зависимости от температуры окружающей среды и дорожного покрытия.

Таблица 4.

Результаты экспериментальных испытаний полученного связующего используемого в дорожном строительстве

№	Использование нефтешлама, м ³ /м ²		Доля нефтепродуктов в нефтешламе, % масс	Время обработки основания, в часах	Предел прочности образца на сжатие, МПа	Скорость влагопоглощения за 24 часа, %	Температура воздуха, °С
	На дороге	На гравии					
1	0,5	0,8	50	77,5	8,5	0,06	25
2	0,3	1,1	50	57,0	8,2	0,06	30
3	0,7	0,5	50	221,0	8,3	0,06	10
4	0,5	0,8	20	77,5	8,1	0,06	25
5	0,5	0,8	70	77,5	8,6	0,06	25
6	0,5	0,8	18	77,5	7,1	0,09	25
7	0,2	1,1	50	77,5	5,1	0,08	25
8	0,8	0,5	50	77,5	8,5	0,06	25
9	0,5	0,4	50	77,5	5,0	0,09	25
10	0,5	1,2	50	77,5	8,0	0,07	25

В зависимости от состава и физико механических свойств полученного связующего, последние могут быть использованы для строительства автомобильных дорог, при этом улучшается прочность, гидроизоляция асфальтовых покрытий и экологичность региона.

Полученное связующее было введено в эксплуатацию на трассе 1293 км Алматы-Бишкек-

Ташкент-Термез 15 августа 2014 года на расстоянии 300 метров и эффективно используется по сей день, отвечающее полностью требованиям стандарта.

Как видно из таблицы 5, экспериментальный образец оказался очень близким к связующему, полученному при анализе дорожного битума в качестве аналога.

Таблица 5.

Физико-химические свойства полученного связующего

№	Соотношение H ₂ SO ₄ к нефтешламу	Температура, °С	время, мин	Условная вязкость θ , отверстие разряда 5 мм, C ₆₀ ⁵ , сек	Пенетрация при 298 К, мм	Температура кинетического размягчения, °С	Удлинение при 298 К
1	Нефтешлам (контроль)			22			
2	98:2	403	30	78	70	313	45
3	97:3	403	30	147	80	314	53
4	95:5	403	30	530	90	315	62
5	90:10	403	30	Клейкая масса	137	316	65

Список литературы:

1. Фукс Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. – М.- Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 328 с.
2. Глаголева О.Ф., Капустин В.М., Гюльмисарян Т.Г. и др. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти /Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина.- М.: Химия, Колос, 2006.– 400 с.
3. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000.– 663 с.
4. Шукуруллаев Б.А., Омонов С.О. Получение асфальтобитума из промыслового нефтешлама // Сб. статей V Межд. научн.-практ. конф. “Инновационное развитие науки и образования” 23 марта 2019г. - Пенза МЦНС “Наука и просвещение”, 2019. - С.47-49.
5. Шукуруллаев Б.А. , Хамидов Ш.Б. Получение окисленного связующего из промысловых нефтешламов //Сб. трудов Респ. научн.-практ. конф. «Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами», 27 апрель 2019. - С. 121-123.

**ПОЛУЧЕНИЕ 27-30%-НОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА АММОНИЯ
ИЗ ГАЗООБРАЗНОГО АММИАКА И КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА**

Юлдашев Хаёт Хурматович

ассистент, Ферганский политехнический институт,

Узбекистан, г. Фергана

E-mail: h.yuldashev@ferpi.uz

**PRODUCTION OF A 27-30% AMMONIUM SULPHATE SOLUTION
FROM GAS AMMONIA AND CONCENTRATED SULFURIC ACID FOR USE
IN THE PRODUCTION OF SIMPLE SUPERPHOSPHATE**

Khaet Yuldashev

Assistant, Ferghana Polytechnic Institute

Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

В работе на опытно-промышленной установке получены образцы 27-30%-ного раствора сульфата аммония с получением водного 9-10%-ного раствора аммиака и с последующей нейтрализацией концентрированной серной кислотой с концентрацией не менее 92,5% до pH 7,5-8,0. Изучены состав и свойства полученных образцов. Подобран оптимальный режим работы для опытно-промышленной установки.

ABSTRACT

In a pilot plant, samples of a 27-30% solution of ammonium sulfate were obtained to obtain aqueous 9-10% solution of ammonia and then neutralized with concentrated sulfuric acid with a concentration of at least 92,5% to a pH of 7,5-8,0. The composition and properties of the obtained samples were studied. The optimal operating mode for the pilot plant was selected.

Ключевые слова: сульфат аммония, аммиак, серная кислота, суперфосфат.

Keywords: ammonium sulfate, ammonia, sulfuric acid, superphosphate.

Введение. Как известно, сера играет важную роль в жизнедеятельности растений. Достаточно сказать, что сера, как и азот, является обязательной составляющей белков и 90% содержания ее в растениях приходится на белковые соединения [9]. Одним из основных источников серы для растений является сульфат аммония, который производят в основном двумя методами – сатураторным и бессатураторным.

Производство сульфата аммония возникло вначале на газовых, затем на коксогозовых заводах из аммиака, улавливаемого из светильного и коксового газов. Производство сульфата аммония из газов коксовых печей особенно расширилось в связи с мощным развитием металлургической промышленности, требующей больших количеств кокса. После Первой мировой войны для получения сульфата аммония стали в больших количествах применять синтетический аммиак [6].

Предлагаемый метод получения сульфата аммония, в отличие от классических методов, заключается в том, что получают раствор сульфата аммония нейтрализацией 9-10%-ной аммиачной воды, концен-

трированной (не менее 92,5%) серной кислотой. Полученный водный раствор сульфата аммония имеет концентрацию 27-30%, которую можно использовать для производства суперфосфата.

Производство сложного удобрения на основе простого суперфосфата по классической схеме существует уже более 150 лет фактически в неизменном виде, что не отвечает современным требованиям ни по качеству получаемого продукта, ни по интенсивности его осуществления. Для совершенствования технологии сложных удобрений на базе простого суперфосфата в дальнейших опытах разложение фосфатного сырья осуществляли концентрированной серной кислотой [7]. Одним из эффективных способов интенсификации процесса разложения природных фосфатов серной кислотой является применение интенсифицирующих добавок – сульфата аммония или бисульфата аммония [8]. В процессе переработки природного фосфата смесью серной кислоты и сульфата аммония (бисульфатом аммония) образуется азотно-фосфорное удобрение, так называемый азоти-рованный суперфосфат, содержащий 6-10% N и 10,5-

14% усвояемой P_2O_5 [11]. В работе авторов [12] велись работы по получению комплексных удобрений, содержащих в своем составе, кроме фосфора, водорастворимую серу в виде $(NH_4)_2SO_4$ и усвояемого гипса. Из этого следует, что использование или при-

сутствие сульфата аммония в комплексных удобрениях увеличивает эффективность применения данного минерального удобрения.

Опытно-экспериментальная часть. Схема опытно-промышленной установки по получению раствора сульфата аммония показана на рисунке 1.

Рисунок 1. Принципиальная схема опытно-промышленной установки по получению раствора сульфата аммония: 1 – скруббер-аммонизатор; 2 – емкость для серной кислоты; 3 – дозирующий плунжерный насос; 4, 8, 10 – центробежный насос; 5 – емкость для раствора $(NH_4)_2SO_4$; 6 – емкость для воды и аспирации; 7 – скруббер для улавливания аммиака; 9 – теплообменник

Эксперименты проводили следующим образом. В скруббер-аммонизатор 1 принимается свежая артезианская вода до уровня 50%. Принимается в рубашку скруббера-аммонизатора 1 захлажденная (или охлаждающая) вода и циркулируется по системе охлаждения. Для проверки заполнения рубашки скруббера-аммонизатора 1 захлажденной (или охлаждающей) водой открывается воздушник на рубашке скруббера-аммонизатора 1 и после выпуска воздуха закрывается.

В скруббер-аммонизатор 1 принимается артезианская вода из сборника 6 и с помощью насоса 4 в количестве $3,5 \div 3,6 \text{ м}^3$ до уровня $45 \div 50\%$ по уровнюмеру подается в скруббер-аммонизатор 1. Устанавливается циркуляция воды через циркуляционный насос 4 по линии входа и выхода раствора.

Для получения аммиачной воды в скруббер-аммонизаторе 1 в нижнюю часть медленно подается газообразный аммиак, при этом не допускается превышение температуры получаемого аммиачно-водного раствора выше 40°C (TIR 04, TIR 03, TIR 05). При росте температуры жидкости выше 40°C уменьшается количество подаваемого газообразного аммиака

в скруббер-аммонизатор 1 путем прикрытия запорной арматуры на линии подачи газообразного аммиака.

Реакция получения аммиачной воды из газообразного аммиака и воды протекает по следующему уравнению:

При этом выделяется тепло в процессе растворения аммиака в количестве 495 ккал/кг (2070 кДж/кг) [10].

Для улавливания непрореагировавшего газообразного аммиака включается в работу система улавливания газов и паров из скруббера-аммонизатора 1. Непрореагировавший газообразный аммиак выходит из верхней части скруббера-аммонизатора 1 и направляется в аппарат – промыватель выброса газов и паров 7. Очищенный воздух после промывателя выброса газов и паров 7 сбрасывается в атмосферу. Сборник 6 предварительно заполняется водой на 50%, и включается циркуляция воды в системе улавливания: сборник 6 – циркуляционный насос 8 – теплообменник-холодильник 9 – промыватель выброса газов и паров 7. По мере роста концентрации аммиака

в промывочном растворе часть его подается в верхнюю часть скруббера – аммонизатора 1 через насос 4 для переработки. Недостаток промывочного раствора компенсируется подпиткой свежей артезианской водой в сборник конденсата газов и паров 6.

Подачу газообразного аммиака прекращают при достижении концентрации аммиака в аммиачной воде 9,0%, которая определяется периодически согласно ГОСТ [2; 3].

Серная кислота (не менее 92,5%) из емкости 2 с помощью дозирующего плунжерного насоса 3 подается на верхнюю часть скруббера – аммонизатора 1 со смешиванием циркуляционной аммиачной воды.

Реакция нейтрализации аммиачной воды серной кислотой протекает по следующему уравнению:

Температура раствора в скруббер-аммонизаторе 1 во время подачи серной кислоты поддерживается не выше 50°C и регулируется путем увеличения или уменьшения количества подаваемой серной кислоты

в скруббер-аммонизатор 1. Продолжительность операции – 4 часа. Суммарный расход серной кислоты будет в пределах 580-650 литров в зависимости от концентрации аммиака в растворе. В процессе нейтрализации аммиачной воды серной кислотой производят периодический отбор проб на анализ концентрации раствора на содержание сульфата аммония и свободного аммиака согласно методикам [10] и ГОСТ [2-5]. Конечная концентрация сульфата аммония в растворе должна быть 27-30%, а pH – 7,5-8,0. После достижения показателей продолжается циркуляция раствора сульфата аммония в течение 15÷20 минут через циркуляционный насос 4 по линии входа и выхода раствора.

По истечении времени циркуляции раствор сульфата аммония перекачивается в сборник для хранения сульфата аммония 5 с объемом V-16 м³ с помощью насоса 4.

С помощью насоса 10 раствор сульфата аммония подается потребителю.

Результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Концентрация аммиака при получении аммиачной воды

№	Время, час	Концентрация аммиака, %	Температура процесса, °C
1	1	3,2	32
2	2	6,1	35
3	3	9,5	32

Таблица 2.

Концентрация аммиака и сульфата аммония при получении раствора сульфата аммония

№	Время, час	Концентрация аммиака, %	Концентрация сульфата аммония, %	Температура процесса, °C	pH
1	1	7,65	5,6	42	
2	2	5,15	13,1	42	
3	3	2,79	20,2	45	
4	4	0,3	27,2	45	8,2

Результаты и их обсуждение. Из таблицы 1 видно, что для получения 9,5%-ного водного раствора аммиака необходимо 3 часа. Из-за подачи охлаждающей воды в рубашку скруббера-аммонизатора 1 температура процесса поддерживалась в среднем 33°C.

В таблице 2 приведены данные о снижении концентрации аммиака в растворе с добавлением серной кислоты и ростом концентрации сульфата аммония.

Здесь также из-за подачи охлаждающей воды в рубашку скруббера-аммонизатора 1 температура процесса поддерживалась в среднем 43,5°C. Продолжительность процесса – 4 часа.

Заключение. Таким образом, путем получения 9,5% аммиачной воды и ее дальнейшей нейтрализацией концентрированной (не менее 92,5) серной кислотой был получен 27,2% раствор сульфата аммония, который можно использовать в производстве суперфосфата.

Список литературы:

1. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. – Вып. 16. Анализ продуктов в цехе капролактама. – М.: Химия, 1968. – 80 с.
2. ГОСТ 9-92 Аммиак водный технический. Технические условия // База ГОСТов [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://allgosts.ru/71/060/gost_9-92 (дата обращения: 12.11.2019).

3. ГОСТ 29237-91 (ИСО 7108-85) Раствор аммиака технический. Определение содержания аммиака. Титриметрический метод // База ГОСТов [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://allgosts.ru/71/060/gost_29237-91 (дата обращения: 12.11.2019).
4. ГОСТ 30181.1-94 Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота в сложных удобрениях (в аммонийной и амидной формах с отгонкой аммиака) // База ГОСТов [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://allgosts.ru/65/080/gost_30181.1-94 (дата обращения: 12.11.2019).
5. ГОСТ 30181.9-94 Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли общего азота в сложных удобрениях (дистилляционный метод с восстановлением нитратного азота хромом и минерализацией органического азота) // База ГОСТов [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://allgosts.ru/65/080/gost_30181.9-94 (дата обращения: 12.11.2019).
6. Еримбет Н., Арыстанбаев К.Е. Автоматизация процесса получения сульфата аммония бессатураторным методом / Н. Еримбет, К.Е. Арыстанбаев, Южно-Казахстанский гос. ун-т им. М. Ауезова // Молодой ученый. – 2016. – № 4 (108). С. 33-37.
7. Интенсивная технология получения РК-удобрения / Р.М. Назирова, С.М. Таджиев, С.Р. Мирсалимова, Ш.Ш. Акрамов, Ферганский политехн. ин-т, ИОНХ АНРУз // Современные научные исследования и разработки. – 2018. – № 3 (20). – С. 415-418.
8. Самедов М.М., Оруджев С.С., Самедова Т.А. Интенсификация и математическое описание процесса производства суперфосфата // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 8. – С. 19.
9. Содержание серы в почвах Ульяновской области. Урожайность яровой пшеницы и баланс элементов питания в черноземе, выщелоченном при применении серосодержащих удобрений / Д.А. Захарова, В.С. Смывалов, А.Х. Куликова, Е.А. Черкасов // International agricultural journal. – 2019. – № 3 (369). – С. 50-54.
10. Соколовский А.А., Яшке Е.В. Технология минеральных удобрений и кислот. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
11. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – 4-е изд., испр. / М.Е. Позин и др. – Л.: Химия, 1974. – Ч. II. – С. 768.
12. Физико-химические и товарные свойства сложных азот-фосфор-сера-кальцийсодержащих удобрений / С.С. Ортикова, У.К. Алимов, О.А. Бадалова, Ш.С. Намазов // Химическая промышленность сегодня. – 2017. – № 5. – С. 25-29.

РАЗРАБОТКА НОВОГО СОСТАВА ДЛЯ ШЛИХТОВАНИЯ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ПРЯЖИ

Исмадова Раъно Ахадовна

соиск., Бухарский государственный университет,
Узбекистан, Бухара
E-mail: ximiya@mail.ru

Ибрагимова Феруза Баходирхановна

канд. техн. наук, доц., Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара

Амонов Мухтар Рахматович

д-р техн. наук, проф., Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара

Шарафутдинова Румия Инфаровна

преподаватель, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара

DEVELOPMENT OF A NEW COMPOSITION FOR DRESSING COTTON YARN

Rano Ismatova

Applicant, Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara

Feruza Ibragimova

PhD, associate Professor, Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara

Mukhtar Amonov

doctor of technical Sciences, Professor, Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara

Rumiya Sharafutdinova

Lecturer, Bukhara state University
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

Разработан состав шлихтующей композиции на основе крахмала и ПВС, что привело к повышению содержания крахмала в клеящих композициях без снижения качества шлихтования.

Выявлено, что присутствие ПВС в крахмальном растворе приводит к повышению степени тиксотропного восстановления. Установлено, что шлихтующая полимерная композиция на основе крахмала и ПВС способствует высокой степени расщепления крахмала.

ABSTRACT

The composition of the dressing composition based on starch and PVA was developed, which resulted in improving the starch content in the adhesive compositions without reducing the quality of dressing.

It was found that the presence of PVA in the starch solution lead to an increase in the degree of thixotropic effect. It was found that the dressing polymer composition based on starch and PVA provides a high degree of starch cleavage.

Ключевые слова: шлихта, крахмал, ПВС, композиция, тиксотропное восстановление, модификация, загустка.

Keywords: dressing, starch, PVA, composition, thixotropic reduction, modification, thickening.

В настоящее время, несмотря на наличие целого ряда синтетических продуктов для шлихтования, ситуация принципиально не изменилась: доля крахмальных шлихтующих составов достигает порядка 75%. Огромный расход ценного пищевого продукта на цели шлихтования не только наносит существенный ущерб продовольственным ресурсам, но и является источником сильного загрязнения водоемов, поскольку весь крахмал в ходе расшлихтовки уходит в стоки [1-3]. В этой связи чрезвычайно актуальной становится задача поиска путей уменьшения содержания крахмала в клеящих композициях без снижения качества шлихтования.

В качестве химических модификаторов крахмала используют низко- и высокомолекулярные амины и амиды, нитрильные соединения, соли акриловых кислот, производные карбамида и другие вещества. Прививка крахмалу функциональных групп, носителями которых являются перечисленные соединения, улучшает его адгезионную способность, повышает эластичность образуемых пленок и, соответственно, снижает потребление шлихты [4].

Учитывая изложенное, вполне обоснованной представляется попытка использовать добавление синтетического полимера поливинилового спирта (ПВС) в крахмальные шлихтующие композиции в целях снижения концентрации крахмала и повышения эффективности шлихтования.

В связи с этим в данной статье приводятся результаты применения водорастворимых полимерных композиций на основе природного полимера крахмала и синтетического полимера ПВС для шлихтования хлопчатобумажной пряжи.

Планировалось оценить влияние концентрации ПВС на относительную вязкость крахмальных гелей

и основные показатели эффективности шлихтования пряжи при различном содержании крахмала и ПВС в шлихтующих композициях.

Работа строилась таким образом, что одновременно варьировались концентрации и крахмала, и ПВС, которые назначались методом случайного выбора. Такой подход к приведению поискового эксперимента наиболее целесообразен, поскольку позволяет охарактеризовать широкое поле исследуемых параметров небольшим количеством экспериментальных точек.

Содержание крахмала в шлихтующей композиции изменяли в диапазоне от 4 до 6%, ПВС – от 1,0-3,0% (в пересчете от веса крахмала).

Как и следовало ожидать, введение ПВС в состав полимерной композиции приводит к уменьшению подвижности макромолекулы крахмала, т. е. к ограничению их теплового движения, повышению структурированности системы и образованию более жесткой цепи, и, вследствие этого, вязкость системы повышается. Кроме того, добавление в крахмальные клейстеры ПВС приводит к переходу упруго-хрупкой системы в упруго-пластическую, т. е. повышаются пластичные свойства пленок шлихтующей полимерной композиции и ПВС выступает в роли пластификатора. Как и следовало ожидать, процесс пластификации шлихтующих полимеров существенным образом влияет на физико-механические свойства хлопчатобумажной пряжи.

Растворы полимеров, в том числе крахмала, не являются бесструктурными. Под структурой растворов понимают взаимное расположение молекул растворителя и полимера, конформацию макромолекул, взаимодействие между макромолекулами полимера.

Таблица 1.

Предел текучести и степень тиксотропного восстановления растворов крахмала с различным содержанием ПВС

Состав и содержание компонентов		Предел текучести, Па	Степень тиксотропного восстановления, %
Крахмал, %	ПВС от веса крахмала, %		
4	-	3,76	76,4
	1,0	4,23	88,3
	1,5	7,19	91,2
	2,0	11,65	93,4
	2,5	17,28	97,7
	3,0	31,45	98,4
5	-	4,81	78,2
	1,0	6,73	90,6
	1,5	10,82	93,5
	2,0	14,73	95,2
	2,5	22,19	97,3
	3,0	37,60	99,1

О стабильности структуры можно судить по значениям степени тиксотропного восстановления (табл. 1). Из таблицы 1 видно, что крахмальные клейстеры, содержащие ПВС, характеризуются более высокими значениями степени тиксотропного восстановления.

Такое постепенное восстановление структуры и, следовательно, увеличение ее прочности происходит не только тогда, когда система находится в покое, но и при течении системы со скоростью меньшей той, которая обусловила данную степень разрушения первоначальной структуры. Однако при обратном переходе от установившегося режима течения с высокой скоростью к течению с меньшей скоростью происходит некоторое восстановление структуры, и, соответственно, эффективная вязкость и прочность структуры увеличиваются, и чем больше содержание ПВС в системе, тем этот эффект более выражен.

Таким образом, введение в клейстер крахмала ПВС приводит к повышению коэффициента тиксотропного восстановления, т. е. повышению скорости релаксационных процессов.

Представляло интерес оценить влияние концентрации ПВС на технологические свойства ошлихтованной пряжи. Данные лабораторных испытаний представлены в таблице 2. Анализ данных таблицы 2 показал, что только после достижения полного расщепления крахмального клейстера устанавливается некоторое постоянное значение разрывной нагрузки и удлинения. При этом повышение концентрации ПВС в значительной степени повлияло на обрывность пряжи в ткацком станке. Так, например, при концентрации серицина 1,0% в составе композиции обрывность составляет 0,39, а увеличение его концентрации до 3,0% приводит к уменьшению обрывности до 0,26.

Адгезионные свойства являются основным показателем шлихтующих составов, т. к. они способствуют повышению прочности пряжи путем образования на ней пленки адгезива. Для достижения прочной адгезионной пленки необходима низкая вязкость и поверхностное натяжение системы, чтобы шлихта проникла вглубь волокна, и она должна быть достаточно вязкой, чтобы оставаться на поверхности пряжи в виде пленки.

Таблица 2.

**Изменение свойства шлихты и ошлихтованной пряжи при различных концентрациях ПВС.
Концентрация крахмала 4%**

Концентрация ПВС, % от веса сухого крахмала	Степень расщепления, %	Приклей, %	Разрывная нагрузка, Г,сН	Разрывное удлинение, Е, %	Обрывность, обр/метр
1,0	69,8	4,6	264	9,1	0,39
1,5	72,6	4,8	286	7,4	0,34
2,0	7,4	5,1	314	6,4	0,29
2,5	8,6	6,3	317	5,7	0,28
3,0	93,8	6,8	321	5,2	0,26
мягкая пряжа	-	-	223	15,4	-

Шлихта с низкой вязкостью быстро проникает вглубь нити, но, как правило, обладает незначительной клеящей способностью и, следовательно, не обеспечивает достаточной защиты поверхности нити, хотя вследствие склеивания большого количества волокон нить получает некоторый прирост прочности, при этом значительно снижается удлинение. Высоковязкая шлихта, напротив, остается в большинстве случаев на поверхности нити и при переработке легко осыпается.

Изучение вязкости шлихтующих составов на основе крахмала и ПВС показало (рис.), что адгезионные свойства шлихты будут зависеть от состава шлихты. Во всех опытах содержание ПВС в составе композиции составило 3,0%. Увеличение вышеука-

занной концентрации приводит к резкому повышению вязкости, и это, в свою очередь, способствует пленкообразованию в барабане, что отрицательно влияет на процесс шлихтования, т. е. за счет пленкообразования происходит обрыв комплекса нитей в процессе прохождения через гребенки шлихтовальной машины.

Кроме того, благодаря высокой адгезионной и структурообразующей способности ПВС к хлопковому волокну расход клеящих материалов при использовании их в шлихтовании уменьшается в 1,3-1,5 раза по сравнению с чисто крахмальной шлихтой, при этом показатель обрывности в ткачестве снижается на 20-25%, а прочностные показатели повышаются в пределах от 21 до 24%.

Рисунок. Зависимость вязкости крахмального раствора от концентрации ПВС. Концентрации крахмала: 1 – 3, 2 – 4, 3 – 5, 4 – 6%

Оценивая результаты проведенного исследования с технологической точки зрения, можно подчеркнуть, что применение полимерной композиции позволяет одновременно снизить содержание крахмала в шликтующих составах и улучшить важнейшие физико-механические характеристики ошлихтованных основ.

Таким образом, разработанная шликтующая полимерная композиция на основе крахмала и ПВС

обеспечивает получение высокодисперсной, гомогенной шликты с высокой степенью расщепления крахмала. Повышенная степень полезного использования шликтующей полимерной композиции позволяет снизить удельный расход крахмала при одновременном повышении качества шликтования.

Список литературы:

1. Загустки на основе природных и синтетических полимерных композиций для печатания тканей / М.Р. Амонов, Г.А. Ихтиярова, О.М. Яриев, К.А. Равшанов // Узбекский химический журнал. – 2002. – № 4. – С. 71-77.
2. Ибрагимова Ф.Б., Амонов М.Р., Ихтиярова Г.А. Оценка влияния состава композиции загустки на предел текучести и качество фиксации печатной краски // Пластические массы. – 2002. – № 10. – С. 42.
3. Изучение реологических свойств шликтующей полимерной композиции на основе рисового крахмала и полиакриламида / М.Р. Амонов, О.У. Нурова, Д.Ч. Музаффаров, А.С. Казаков // Узбекский химический журнал. 2002. – № 3. – С. 52-56.
4. Синтетическая полимерная композиция для шликтования хлопчатобумажной пряжи / М.Р. Амонов, Ш.Н. Давиров, А.С. Казаков, О.М. Яриев // Текстильная промышленность. – 2001. – № 6. – С. 21-22.

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

ПОВЫШЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МОЩНОСТИ
ЭЛЕКТРОПРИВОДОВ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА*Абдуллаев Мухаммадсайфулло**ст. преп., Андижанский машиностроительный институт,
Узбекистан, г. Андижан,
E-mail: mohirbek2702@mail.ru**Ахмадалиев Уткирбек Акрамжонович**ассистент, Андижанский машиностроительный институт,
Узбекистан, г. Андижан,
E-mail: keenjon7@gmail.ru*

INCREASING POWER COEFFICIENT OF AC ELECTRIC DRIVES

*Mukhammadsayfullo Abdullayev**Senior teacher, Andijan Machine-Building Institute,
Uzbekistan, Andijan**Akhmadaliev Utkirbek**Assistant, Andijan Machine-Building Institute,
Uzbekistan, Andijan*

АННОТАЦИЯ

В данной статье рассмотрены вопросы повышения коэффициента мощности электроприводов, в частности электроприводов переменного тока, как наиболее широко применяемые в промышленном производстве. Подробно проанализированы зависимости коэффициента мощности от потерь мощности, возникающих в электроприводах с асинхронными двигателями серии 4А. В статье выявлены причины вызывающие потери мощности и энергии в электроприводах, особенно в переходных процессах ЭП.

В настоящей статье предлагаются, наряду с традиционными способами, альтернативные пути повышения коэффициента мощности электроприводов переменного тока.

ABSTRACT

This article discusses the issues of increasing the power factor of electric drives, in particular AC electric drives, as the most widely used in industrial production. The dependences of the power factor on power losses occurring in electric drives with 4A series induction motors are analyzed in detail. The article identifies the causes of the loss of power and energy in electric drives, especially in transient transients.

This article proposes, along with traditional methods, alternative ways to increase the power factor of AC electric drives.

Ключевые слова: Коэффициент мощности, потери мощности, потери энергии, реактивная мощность, циркуляция мощности, синхронные двигатели, синхронные компенсаторы, конденсаторные установки, тиристорные источники реактивной мощности, фильтрокомпенсирующие и фильтросимметрирующие устройства.

Keywords: Power factor, power loss, energy loss, reactive power, power circulation, synchronous motors, synchronous compensators, capacitor units, thyristor reactive power sources, filter compensating and filter balancing devices.

Электрический привод, подключённый к сети переменного тока, потребляет из неё не только активную мощность, но и реактивную. Активная мощность расходуется на полезную работу ЭП и покрыва-

ет потери, а реактивная мощность обеспечивает создание электромагнитных полей двигателя и не совершает полезную работу. Точнее реактивная мощность не потребляется, а циркулирует между сетью

и двигателем. Реактивная мощность нагружает систему электроснабжения двигателя, вызывая дополнительные потери напряжения и энергии в её элементах. Поэтому всегда стремятся к обеспечению максимально возможного $\cos\varphi$ электропривода, что приводит к снижению уровня циркулирующей реактивной мощности.

Работа ЭП характеризуется средневзвешенным коэффициентом мощности, который определяется следующим отношением

$$\cos\varphi_{\Sigma} = \frac{A_a}{A_n} = \frac{\sum_{i=1}^n P_{ai} t_i}{\sum_{i=1}^n S_i t_i}; \quad (1)$$

где, S_i – полная или кажущаяся мощность на участке цикла

$$S_i = P_a + jQ. \quad (2)$$

В установившемся режиме с постоянной скоростью коэффициент мощности ЭП рассчитывается как

$$\cos\varphi = \frac{P_a}{S} = \frac{P_a}{\sqrt{P_a^2 + Q^2}}. \quad (3)$$

Рисунок 1. Зависимости номинального коэффициента мощности АД серий 4А от номинальной мощности и скорости вращения (а) и коэффициента мощности АД от коэффициента нагрузки (б), кривая 1 для $p = 2$, кривая 2 для $p = 4$

Для большинства асинхронных двигателей $\cos\varphi_{\text{ном}} \approx 0,8 \div 0,9$. Для этих значений $Q = (0,5 \div 0,75)/1$, т.е. асинхронный двигатель на каждый киловатт активной мощности потребляет из сети 0,5—0,75 квар реактивной мощности. Чем ниже $\cos\varphi_{\text{ср}}$, тем большую реактивную мощность потребляет асинхронный двигатель из сети, загружая ее дополнительным током и вызывая в ней дополнительные потери.

Коэффициент мощности асинхронного двигателя существенно зависит от его нагрузки. При холостом ходе коэффициент мощности двигателя невелик, так как относительно велика доля реактивной мощности по сравнению с активной. По мере увеличения нагрузки возрастает и $\cos\varphi_{\text{ср}}$, достигая своего максимального значения примерно в области номинальной нагрузки асинхронного двигателя. В качестве примера на рис.1, б приведены зависимости $\cos\varphi_{\text{ср}}$ от кратности механической нагрузки $P_c/P_{\text{ном}}$ для двигателей серии 4А при различных уровнях номинальных $\cos\varphi_{\text{срном}} = 0,9$ (кривая 5), 0,8 (кривая 4) и 0,6 (кривая 3).

Угол φ – это сдвиг фаз между векторами напряжения сети и потребляемым током ЭП: если привод потребляет реактивную мощность, то существует сдвиг фаз $\cos\varphi < 1$, если ЭП не потребляет реактивную мощность, то $\cos\varphi = 1$.

Работа ЭП постоянного тока, выполненного по системе «Управляемый выпрямитель – двигатель постоянного тока» также характеризуется коэффициентом мощности. [1]

Активная и реактивная мощности, входящие в формулы (1), (2) и (3), для трёхфазного асинхронного двигателя в установившемся режиме могут быть рассчитаны по следующим формулам

$$P_a = P_l = 3U_{\text{ф}} I_l \cos\varphi = P_{\text{мех}} + \Delta P = M\omega + K + V_l + V_2; \quad (4)$$

$$Q = 3I_{\mu}^2 x_{\mu} + 3I_1^2 x_1 + 3I_2'^2 x_2'. \quad (5) \text{ или}$$

$$Q = 3U_{\text{ф}} I_{\mu} + 3I_2'^2 x_k' = 3U_{\text{ф}} I_{\mu} + M\omega_o s x_k / R_2'. \quad (6)$$

Ниже на рис.1,а приведены зависимости номинального коэффициента мощности асинхронных двигателей различных номинальных мощностей $P_{\text{ном}}$ и чисел пар полюсов p . Характерным для них является более высокое значение $\cos\varphi_{\text{ср}}$ для двигателей большой мощности и скорости вращения. [2]

Асинхронные двигатели являются основными потребителями реактивной мощности в системах электроснабжения, поэтому повышение коэффициента их мощности представляет собой важную технико-экономическую задачу. Основные мероприятия по повышению $\cos\varphi_{\text{ср}}$ асинхронных двигателей состоят в следующем:

1. Замена малозагруженных двигателей двигателями меньшей мощности.
2. Ограничение времени работы двигателей на холостом ходу, что объясняется характером зависимости $\cos\varphi_{\text{ср}}$ от нагрузки двигателя, приведенной на рис.1, б.
3. Снижение подводимого к двигателю напряжения, показанное с помощью зависимостей на рис.2, которые демонстрируют, что при снижении напряжения U_j уменьшается ток намагничивания, что приводит к снижению потребляемой двигателем реактивной мощности и тем самым к уменьшению потерь мощности в двигателе и элементах системы электроснабжения.

4. Применение устройств компенсации реактивной мощности. Для компенсации реактивной мощности и повышения тем самым cosφ электроприводов могут использоваться различные средства компенсации. К их числу относятся:

а) фильтрокомпенсирующие и фильтросимметрирующие устройства, обеспечивающие одновременно компенсацию реактивной мощности, фильтрацию высших гармоник и уменьшение отклонений напряжения по фазам;

б) синхронные двигатели;

в) синхронные компенсаторы, представляющие собой синхронные двигатели, работающие без нагрузки;

г) конденсаторные установки;

д) тиристорные источники реактивной мощности.

Вместе с тем при неизменном моменте нагрузки M при этом происходит увеличение тока ротора I_2 , что может привести к дополнительному нагреву двигателя. Поэтому этот способ энергосбережения может использоваться при пониженных нагрузках двигателя, не превышающих 40—50% от номинальной.

Переключение «треугольник» — «звезда». Этот способ снижения напряжения возможен при равенстве номинального фазного напряжения обмотки статора двигателя и линейного напряжения сети. При нагрузках двигателя, близких к номинальному уровню, обмотки статора включены по схеме «треугольника» «Д» и двигатель работает при номинальном напряжении обмоток статора с полным магнитным потоком.

При снижении нагрузки обмотки статора двигателя переключаются на схему «звезды» «Y», к ним подводится пониженное в $\sqrt{3} = 1,73$ раза напряжение, за счет чего снижаются ток намагничивания и реактивная мощность. Важно отметить, что при этом потери мощности в двигателе в зависимости от коэффициента его нагрузки κ_n могут как уменьшаться, так и увеличиваться.

Анализ показывает, что при коэффициенте нагрузки $\kappa_n < 0,7$ потребляемая двигателем реактивная мощность в схеме «звезды» всегда меньше, чем в схеме «треугольника». Снижение потерь мощности в двигателе при переходе на схему «звезды» будет иметь место начиная со значений коэффициента нагрузки двигателя $\kappa_n < 0,4$. [2]

Рисунок 2. Зависимости токов ротора и намагничивания асинхронного двигателя от напряжения на его статоре

Система УВ—ДПТ питается от сети переменного тока и потребляет при этом реактивную мощность. Это определяется тем, что регулирование напряжения на якоре двигателя происходит за счет задержки открытия тириستоров управляемого выпрямителя. Вследствие этого происходит сдвиг фазы потребляемого ЭП тока по отношению к напряжению сети и ЭП начинает потреблять реактивную мощность из сети. Кроме того, работа системы УВ—ДПТ вызывает искажение синусоидальной формы напряжения системы электроснабжения. Это оказывает вредное воздействие на другие ЭП, что выражается в повышенном нагреве электродвигателей, снижении их мощности и КПД, усилении вибрации и шума при их работе.

Искажение синусоидальной формы напряжения приводит к появлению высших гармоник напряжения, которые нарушают нормальную работу других потребителей электроэнергии, устройств автоматики, защиты и сигнализации, создает помехи в линиях связи. Несинусоидальность напряжений и токов приводит к дополнительным погрешностям измерительных приборов, а также оказывает отрицательное воздействие и на батареи конденсаторов, применяемых для компенсации реактивной мощности, вызывая их перегрузку по току и напряжению. Все это определяет важность общей задачи по необходимости повышения качества сетевого напряжения.

Коэффициент мощности вентильного ЭП постоянного тока определяется углом управления тиристоров управляемого выпрямителя и его нагрузкой, от которой зависит угол коммутации. Снижение скорости (увеличение диапазона регулирования) приводит к уменьшению коэффициента мощности ЭП.

Рисунок 3. Зависимости коэффициента мощности системы «преобразователь – двигатель» от относительной скорости (а) и диапазона регулирования

Анализ зависимости $\cos \varphi$ от относительной скорости ω^* при номинальной нагрузке на валу двигателя (рис.3,а) показывает, что уменьшение коэффициента мощности происходит пропорционально снижению скорости, т.е. увеличению диапазона регулирования. [3]

Повышения коэффициента мощности системы УВ – ДПТ, кроме выше рассмотренных способов, путём использования специальных законов управления УВ и способов коммутации их вентилях. К их числу относятся поочерёдное и несимметричное управление преобразователями, а также искусственная коммутация вентилях преобразователей. [2]

Список литературы:

1. Ключев В.И. Теория электропривода. Москва Энергоатомиздат: 2001.
2. Бекишев Р.Ф., Дементьев Ю.Н. Общий курс электропривода. Томск: 2010.
3. Khashimov A.A., Pampias I.K., Energy saving Solid State Drives. Asynchronous Motors for Technological Machines and Installations; ISBN 978-960-93-3063-3, Athens, 2011

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНХРОННОГО ДВИГАТЕЛЯ С ПРОДОЛЬНО-ПОПЕРЕЧНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ

Пирматов Нурали Бердиярович

*д-р техн. наук, профессор, Ташкентский государственный технический университет им. И.А. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент*

Гиясов Санжар Мирхамитович

*старший преподаватель, Ташкентский государственный технический университет им. И.А. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sanjar7909@mail.ru*

SIMULATION OF A SYNCHRONOUS MOTORS WITH DIRECT AND QUADRATURE EXCITATION

Nurali Pirmatov

*Doctor of technical sciences, professor, Tashkent state technical University named after I.A. Karimova,
Uzbekistan, Tashkent*

Sanjar Giyasov

*Senior teacher, Tashkent state technical University named after I.A. Karimova,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Разработана модель, позволяющая исследовать параметры синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением. Модель реализована в компьютерной программе Matlab Simulink на основе дифференциальных уравнений Парка-Горева. С помощью модели исследован пусковой режим синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением.

ABSTRACT

Model has been developed to study the parameters of a synchronous motor with direct and quadrature excitation. The model is implemented in the Matlab Simulink computer program based on Park-Gorev differential equations. Using the model, the starting mode of a synchronous motor with direct and quadrature excitation is investigated.

Ключевые слова: синхронный двигатель; продольно-поперечная возбуждение; дифференциальные уравнения; моделирование; Matlab.

Keywords: the synchronous motors; direct and quadrature excitation; the differential equation; modeling.

Среди электрических двигателей устройство синхронного двигателя несколько сложнее, чем асинхронного, но он обладает рядом преимуществ, что позволяет применять его в ряде случаев вместо асинхронного. Наличие продольной и поперечной обмоток возбуждения в роторе синхронного двигателя, позволяет поворачивать магнитное поле возбуждения в разные стороны относительно ротора [1], что дает возможность существенно улучшить характеристики, повысить перегрузочную способность двигателя в установившихся и квазистационарных симметричных режимах. Кроме того, перегрузочная способность синхронного двигателя может быть автоматически увеличена за счет повышения тока возбуждения, например, при резком кратковременном повышении нагрузки на валу двигателя. Поэтому моделирование режимов работы синхронного двигателя с продольно-поперечным

возбуждением и исследование различных динамических режимов данного двигателя представляет собой важную научно-техническую задачу. Исходя из этого, в данной статье составлена модель пускового режима синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением в программе Matlab.

Конструктивное отличие синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением от обычного синхронного двигателя заключается в устройстве ротора [1]. Ротор исследуемого синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением состоит из массивного полюса, в котором расположены две обмотки возбуждения, сдвинутых на угол 90 электрических градусов.

Пуск синхронного двигателя непосредственным включением в сеть невозможен, так как ротор из-за своей значительной инерции не может быть сразу

увеличен вращающимся полем статора, частота вращения которого устанавливается мгновенно. В результате устойчивая магнитная связь между статором и ротором не возникает. Для пуска синхронного двигателя приходится применять специальные способы, в котором применяется способ пуска в исследуемом двигателе, получивший название асинхронного.

Невозбужденный синхронный двигатель включают в сеть. Возникшее при этом вращающееся магнитное поле статора наводит в массивном полюсе ЭДС, которые создают токи. Взаимодействие этих токов с полем статора вызывает появление на зубцах полюса электромагнитных сил. Под действием этих сил ротор приводится во вращение. Обмотки возбуждения при этом должны быть соединены на активном сопротивлении, так как в противном случае в ней наводилось бы вращающееся поле значительно большей ЭДС. После разгона ротора до частоты вращения близкой к синхронной, обмотки возбуждения подключают к источнику постоянного тока. Образующийся при этом синхронный момент втягивает ротор двигателя в синхронизм. Чем меньше нагрузка на валу двигателя, тем легче его вхождение в синхронизм.

При исследовании пускового режима синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением используются дифференциальные уравнения Парка-Горева, записанные в системе координатных осей $d, q, 0$, жестко связанных с ротором. Уравнения составляющих напряжения статора и ротора по продольным d и поперечным q осям для двигательного режима с учетом принятого направления положительных осей и общепринятых допущений [2] могут быть записаны в следующем виде:

Для статора

$$\begin{aligned} U_d &= r i_d + p \Psi_d - \omega \Psi_q \\ U_q &= r i_q + p \Psi_q - \omega \Psi_d \end{aligned} \quad (1)$$

Для ротора

$$\begin{aligned} U_{fd} &= r_{fd} i_{fd} (K_d + 1) + p \Psi_{fd} \\ U_{fq} &= r_{fq} i_{fq} (K_q + 1) + p \Psi_{fq} \\ 0 &= r_{kd} i_{kd} + p \Psi_{kd} \\ 0 &= r_{kq} i_{kq} + p \Psi_{kq} \end{aligned} \quad (2)$$

Уравнения потокосцеплений контуров этих обмоток:

$$\begin{aligned} \Psi_d &= x_d i_d + x_{ad} i_{fd} + x_{ad} i_{kd} = x_d i_d + x_{ad} (i_{fd} + i_{kd}) \\ \Psi_q &= x_q i_q + x_{aq} i_{fq} + x_{aq} i_{kq} = x_q i_q + x_{aq} (i_{fq} + i_{kq}) \end{aligned}$$

$$\Psi_{fd} = x_{fd} i_{fd} + x_{ad} i_d + x_{ad} i_{kd} = x_{fd} i_{fd} + x_{ad} (i_d + i_{kd}) \quad (3)$$

$$\Psi_{fq} = x_{fq} i_{fq} + x_{aq} i_q + x_{aq} i_{kq} = x_{fq} i_{fq} + x_{aq} (i_q + i_{kq})$$

$$\Psi_{kd} = x_{kd} i_{kd} + x_{ad} i_{fd} + x_{ad} i_d = x_{kd} i_{kd} + x_{ad} (i_{fd} + i_d)$$

$$\Psi_{kq} = x_{kq} i_{kq} + x_{aq} i_{fq} + x_{aq} i_q = x_{kq} i_{kq} + x_{aq} (i_{fq} + i_q)$$

Уравнение движения ротора:

$$J p \omega = M_{\Sigma M} - M_C \quad (4)$$

Электромагнитный момент:

$$M_{\Sigma M} = \Psi_d i_q - \Psi_q i_d \quad (5)$$

Приведенные уравнения (1) – (5) является математической моделью синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением.

Для облегчения составления модели в компьютерной программе Matlab из уравнений (1) – (3) найдем выражения для потокосцеплений всех контуров двигателя:

$$\Psi_d = x_d i_d + x_{ad} (i_{fd} + i_{kd}) = \frac{1}{p} (U_d - r i_d - \omega \Psi_q)$$

$$\Psi_q = x_q i_q + x_{aq} (i_{fq} + i_{kq}) = \frac{1}{p} (U_q - r i_q - \omega \Psi_d)$$

$$\Psi_{fd} = x_{fd} i_{fd} + x_{ad} (i_d + i_{kd}) = \frac{1}{p} (U_{fd} - r_{fd} i_{fd} (K_d + 1)) \quad (6)$$

$$\Psi_{fq} = x_{fq} i_{fq} + x_{aq} (i_q + i_{kq}) = \frac{1}{p} (U_{fq} - r_{fq} i_{fq} (K_q + 1))$$

$$\Psi_{kd} = x_{kd} i_{kd} + x_{ad} (i_{fd} + i_d) = -\frac{1}{p} r_{kd} i_{kd}$$

$$\Psi_{kq} = x_{kq} i_{kq} + x_{aq} (i_{fq} + i_q) = -\frac{1}{p} r_{kq} i_{kq}$$

На основе уравнений (4) – (6) построена модель в программе Matlab. Структурная схема этой модели показана на рис. 1.

С помощью этой модели исследован пусковой режим синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением мощностью 12 кВт, напряжением 220 В и скоростью вращения ротора 1500 об/мин. Осциллограмма пускового режима исследуемого двигателя показана на рис. 2. Из рис. 2 видно, что время разгона до подсинхронной угловой скорости составило 1,9 сек.

Рисунок 1. Модель синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением

Входными параметрами данной модели (рис.1) являются следующие величины:

- напряжения статора по осям d и q U_d и U_q ;
- напряжения обмоток ротора по осям d и q U_{fd} и U_{fq} ;
- активные сопротивления обмоток статора, ротора и массивного полюса по осям d и q r , r_{fd} , r_{fq} , r_{kd} и r_{kq} ;
- реактивные сопротивления обмоток статора, ротора, массивного полюса и реакция якоря по осям d и q x_d , x_q , x_{fd} , x_{fq} , x_{kd} , x_{kq} , x_{ad} и x_{aq} ;

- кратность пускового резистора по продольным и поперечным обмоткам K_d и K_q ;

- частота питающего напряжения f ;
- момент инерции ротора J ;
- число пар полюсов p ;
- момент сопротивления на валу M_c .

Выходными параметрами данной модели (рис.1) являются следующие величины:

- электромагнитный момент двигателя $M_{эм}$;
- угловая скорость вращения ротора ω ;
- токи в контурах статора и ротора по осям d и q i_d , i_q , i_{fd} , i_{fq} , i_{kd} и i_{kq} .

Рисунок 2. Осциллограмма пускового режима синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением

Оценка результатов модели осуществлялась путем их сравнения с экспериментальными данными [3-4].

Разработанная модель имеет возможность описания закономерностей изменения электромагнитного момента, угловой скорости ротора и токи в контурах статора и ротора во времени.

Список литературы:

1. Ахматов М.Г. Синхронные машины. Специальный курс: Учеб. пособие для втузов – М.: Высшая школа, 1984. – 135 с.
2. Пирматов Н.Б., Ахматов М.Г. Анормальные режимы работы синхронных машин двухосного возбуждения. Ташкент: Изд-во ТашГТУ, 2003. – 158 с.
3. Пирматов Н.Б., Гиясов С.М. Пусковой режим работы явнополюсного синхронного двигателя с продольно-поперечным возбуждением // Проблемы энерго- и ресурсосбережения. – 2017. – № 3-4. – С. 53-55.
4. Пирматов Н.Б., Гиясов С.М. Экспериментальное определение пусковой характеристики синхронного двигателя двухосным возбуждением // Проблемы и перспективы развития инновационного сотрудничества в научных исследованиях и системе подготовки кадров: тезисы докл. международной научно практической конференции. (Бухара 24-25 ноябрь 2017 г.). – Бухара. – С. 212-213.

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ И ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ УСТРОЙСТВА СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Халиков Абдулхак Абдулхаирович

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

Email: xalikov_abdulkhak@mail.ru

Ибрагимова Озода Абдулхаковна

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

Email: xalikov_abdulkhak@mail.ru

WATER DISINFECTION AND RELIABILITY ASSESSMENT OF DEVICES FOR CONTROL OF SPATIAL ELECTROMAGNETIC FIELD

Abdulkhak Halikov

*dr. sciences, prof. Tashkent Institute of Railway Engineers,
Uzbekistan, Tashkent*

Ozoda Ibragimova

*dr. sciences. Tashkent Institute of Railway Engineers,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрены вопросы обеззараживания воды, уничтожение всех видов микробов, исследованы надежность прототипа и разработанного устройства систем управления пространственным электромагнитным полем.

ABSTRACT

The paper considers the issues of water disinfection, the destruction of all types of microbes, explores the reliability of the prototype and the developed device control systems for spatial electromagnetic field.

Ключевые слова: обеззараживания, электрическое и магнитное поле, кавитация молекул воды, надежность.
Keywords: disinfection, electric and magnetic field, cavitation of water molecules, reliability.

Задачей исследований является обеззараживание воды, исследование надежности прототипа и разработанного устройства систем управления пространственным электромагнитным полем, определение влияния параметров электромагнитных полей, длительности импульса на количество жизнеспособных клеток болезнетворных микроорганизмов.

Биополе микроорганизмов имеет электромагнитную сущность с очень малыми напряженностями. При помещении микроорганизмов во внешнее импульсное электромагнитное поле неизбежно происходит значительная деформация биополя микроорганизмов, в результате чего наступает их массовая гибель [1].

Для идеальной однородной жидкости вероятность образования пузырьков за счет разрыва жидкости становится заметной при больших растягивающих напряжениях, так например прочность на разрыв воды равна $1,5 \cdot 10^8$ Па. Максимальное растяжение воды $2,8 \cdot 10^7$ Па.

Гидродинамическая кавитация возникает также при влиянии электрического тока и магнитного поля на установку обеззараживания воды, разработанной авторами работы, единым пространственным электромагнитным полем (ЕПЭП) [2-4].

Изменение размеров и формы молекул воды возможно при продольном магнитном поле и в направлении перпендикулярном к направлению поля. Согласно теории Максвелла происходит изменение давления:

$$P = \frac{I}{g} (1+R) \cos^2 \phi = \langle \omega \rangle (1+R) \cos^2 \phi, \quad (1)$$

где I – интенсивность электромагнитного поля,

g – скорость электромагнитного поля,

$\langle \omega \rangle$ – среднее значение объемной плотности энергии,

ϕ – угол падения,

R – коэффициент отражения.

Интенсивность электромагнитного поля пропорциональна квадрату амплитуды вектора $\vec{E}$ поля $I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\mu \mu_0}} E_m^2$. (2) Уравнения Максвелла для движущихся сред записываются:

$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + (\text{grad} \vec{A} \cdot \vec{\mathcal{G}}) \ll c, \varepsilon_a, \mu_a, \gamma_a$ – постоянные

$$\begin{aligned} \text{rot} \vec{H} &= \gamma (\vec{E} + [\vec{\mathcal{G}} \vec{B}]), \\ \text{rot} \vec{E} &= - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \end{aligned} \quad (3)$$

Рисунок 1. Траектория движения воды

$$R_0 = - \frac{m_0 \mathcal{G}_n}{q_0 B_0}, \quad h = 2 \pi \frac{m_0 \mathcal{G} \cos \alpha}{q_0 B}, \quad (4)$$

где R_0 – радиус закрутки,
 h – шаг закрутки.

Накручивание на стержень увеличивает кавитацию молекул воды, которая вызвана тем, что за счет центробежных сил к осевой зоне вихревого потока выжимаются легкие радикалы H и H^+ . Это усиливает напряженность электрического поля, создаваемого упорядоченными диполями кластеров, при этом на оси вращающегося столба воды образуется положительный потенциал, а на периферии у стенки трубы – отрицательный.

Кластеры жидкой воды представляют собой упорядоченную кристаллическую структуру в форме сфера-цилиндров.

Явление в закрученном потоке воды вызвано понижением статического давления на его оси, что благоприятствует образованию кавитации, то есть появлению микропузырьков. В случае сильной закрутки столба воды, эти пузырьки сливаются в газопаровую полость цилиндрической формы с постоянным изменением во времени и пространстве ее диаметра, длины и положения [5].

$$\text{div} \vec{B} = 0.$$

Электрическое поле увеличивается на величину $[\vec{\mathcal{G}} \vec{B}]$ – поля, возникающего при движении проводящей среды в магнитном поле.

В виду того, что в металлическом стержне (внутри неметаллической трубы установки) возникает и электрическое, и магнитное поле. Скорость имеет и продольную и поперечную составляющую $\mathcal{G}_{cn}$ и $\mathcal{G}_n$, которая показана на рисунке 1а.

Поэтому траектория движения воды, согласно теории, будет по винтовой линии, (Рисунок 1.б.) т.е. накручивается вокруг металлического стержня.

Рисунок 2. Направление магнитного поля и тока плотности

Вода не заполняет весь объем трубы и имеет место ее безнапорное течение.

За счет движения жидкости во внешнем поле B_x на металлическом стержне индуцируются токи плотностью δ_y (Рисунок 2). В свою очередь, индуцированные токи создают собственное магнитное поле

B_z , которое создает объемные силы, уравновешивающиеся поперечным к потоку градиентом давления $(-\frac{\partial P}{\partial Z})$.

Очищенная вода не подвергается воздействию со стороны поля, оно действует только на микроорганизмы и отходы тяжелых металлов.

В силу стационарности течения $\frac{\partial P}{\partial Z} = \text{Const}$, из уравнения движения

$$\nabla p = [\bar{\delta} \cdot \bar{B}] + \eta \nabla^2 \bar{g}$$

получим $\frac{\partial p}{\partial z} = -\delta_y B_x + \eta \frac{d^2 g_z}{dx^2}$, (5)

где η – вязкость воды.

По закону Ома $\delta_y = \gamma(E_y + g_z B_x)$, где $E_y = \text{const}$, так как $\text{rot} \bar{E} = 0$

Отсюда

$$\eta \frac{d^2 g_z}{dx^2} - \gamma B_x^2 g_z = \frac{\partial p}{\partial r} + \gamma E_y B_x = -\gamma B_x^2 g_0, \quad (6)$$

где $g_0 = g_z|_{x=0}$. С учетом граничных условий ($g = 0$, $Bx = 0$), когда $x = \pm d$ найдем

$$g_z(x) = g_0 \left(1 - \frac{ch \frac{d_0}{d} x}{ch d_0}\right), \quad (7)$$

$$\text{где } d_0 = dB_x \sqrt{\frac{\gamma}{\eta}}.$$

Изменение скорости $g_z(x)$ показана на Рисунке 3.

Рисунок 3. Изменение скорости $g_z(x)$ от расстояния по оси трубы

Как видно из рисунка 3, зависимости скорости от расстояния по оси трубы, нулевые точки скорости соответствуют времени действия импульса. Средняя скорость достигает 2м/с.

Длительность импульса, которая составляет от 8мкс до 134 мкс и регулируются системой управления. Поэтому размер микроба будет равен от $8 \cdot 10^{-6} \text{с} \cdot 2 \text{м/с} = 16 \cdot 10^{-6} \text{м} = 16 \text{мкм}$, до верхнего предела $134 \cdot 10^{-6} \text{с} \cdot 2 \text{м/с} = 268 \cdot 10^{-6} \text{м} = 0,268 \text{мм}$, что соответствует размерам микробов [6].

Как свидетельствует анализ разработанных конструкций устройств систем управления импульсным электромагнитным полем, из всех вариантов способа обеззараживания воды импульсным электромагнитным полем, предлагаемое устройство систем управления ЕПЭП отвечает требованиям надежности, устойчивости с большим коэффициентом полезного действия, позволяет регулировать диапазон преобразования импульса напряжения в исполнительном элементе обмотки возбуждения.

Общий уровень надежности всего устройства или системы в целом зависит от совокупности этих

надежностей. Рост требований к надежности в последние годы объясняется повышением сложности современных технических устройств, включающих огромное количество (10^4 - 10^5) элементов, сложности условия эксплуатации, таких как: влияния температуры, влажности, вибрации, ударов, радиации и т.п. [7].

Расчет надежности разрабатываемого устройства включает в себя ряд независимых составляющих: механическую ($P_{\text{мех.н.}}$), элементную ($P_{\text{эл.н.}}$) и метрологическую ($P_{\text{мет.н.}}$). Тогда общая надежность устройства равняется

$$P = P_{\text{мех.н.}} \cdot P_{\text{эл.н.}} \cdot P_{\text{мет.н.}} \quad (8)$$

При расчете каждой составляющей учитывается три вида отказов: катастрофический (внезапный), параметрический (постепенный) и перемежающийся:

$$P(t) = P_{\text{к.о}}(t) \cdot P_{\text{пар.о}}(t) \cdot P_{\text{пер.о}}(t). \quad (9)$$

Вероятность безотказной работы при параметрических и перемежающихся отказах принимаются

равной $P_{пар.о}(t)=1$ и $P_{пер.о}(t)=1$. Закон изменения вероятности при катастрофических законах обычно принимается экспоненциальный, т.е. интенсивность отказов устройства не зависит от времени и все его элементы равно-надежны.

Элементная составляющая надежности определяет вероятность отсутствия катастрофических отказов отдельных элементов, зная интенсивность отказов λ_i конструктивных элементов разработанного устройства можно определить другие характеристики надежности. Суммарная интенсивность отказа разработанного устройства определяется интенсивностью отказов каждого его элемента.

Произведем ориентировочный расчет надежности двух разработанных устройств систем управления ЕПЭП [8].

Элементная надежность устройства, согласно, определяется следующим образом:

$$P_{ЭН}(t) = \prod_{i=1}^n P_{ЭН(i)}(t), \quad (10)$$

где $P_{ЭН(i)}(t) = e^{-\lambda_i t}$ – вероятность безотказной работы i – го элемента устройства.

Подставляя (10) в (9), получим: $P_{ЭН}(t) = e^{-\sum_{i=1}^n \lambda_i t}$. (11)

Подставляя в (11) интенсивность отказов группы элементов, определим элементную надежность разработанного устройства за 1000 часов эксплуатации.

Расчет надежности показывает, что более надежно разработанное устройство управления ЕПЭП. Относительная низкая надежность устройства прототипа проявляется в сравнительно большем количестве контактов с наконечниками и соединений пайкой. Также сравнительно большое количество радиодеталей таких как, резисторы, микросхемы, конденсаторы. Как показали экспериментальные исследования, наибольшее влияние на надежность устройства управления ЕПЭП оказывает вибрация, создаваемая обмоткой возбуждения. При испытании разработанного устройства были выявлены недостаточное крепление узлов деталей, не качественные контакты

выходных и входных наконечников болтовых соединений и нагрев обмотки возбуждения. Интенсивность отказов находится как:

$$\lambda = \frac{1-P}{t}. \quad (12)$$

Подставляя значение $P_{мет.н}$ и $P_{Э.Н}$ в (3) получим вероятности безотказной работы за 1000 часов эксплуатации разработанного устройства управления ЕПЭП.

Среднее время безотказной работы T_M устройства управления ЕПЭП:

$$T_M = \frac{1}{\lambda}. \quad (13)$$

Для устройства прототипа

$$T_{M(П)} = \frac{1}{29,663 \cdot 10^{-6} \cdot q^{-1}} = 33712 \text{ ч.}$$

Для разработанного устройства

$$T_{M(P)} = \frac{1}{21,158 \cdot 10^{-6} \cdot q^{-1}} = 47263,4 \text{ ч.}$$

Разница составляет:

$$T_M = T_{M(P)} - T_{M(П)} = 13551,4 \text{ ч.}$$

Проведенные исследования надежности прототипа и разработанного устройства управления ЕПЭП показали, что наиболее надежнее разработанное устройство.

Таким образом, предложенная методика расчета дает возможность рассчитать вероятность безотказной работы не только готового устройства, но и разрабатываемого на стадии проектирования. Это позволяет выявить степень влияния различных факторов на надежность изделия и выбрать наиболее рациональное схемное решение.

Список литературы:

1. Ибрагимова О.А., Колесников И.К., Халиков А.А. //Очистка, обеззараживание и обессоливание воды пространственным электромагнитным полем. Энергосбережение и водоподготовка. Издательство: ЭНИВ (Москва) 2014. №3 (89). С. 9-13.
2. Ибрагимова О. А. Устройства систем управления единым пространственным электромагнитным полем. Автореферат докторской диссертации. Ташкент, 2016.-28с.
3. Kolesnikov I.K., Khalikov A. A., Ibragimova O.A., Kurbanov J.F. Theoretical bases of the disinfection, removing of salts and peelings of water by united spatial field. //Europen Applied Sciences, ISSN 2195–2183. Nationales ISSN–Zentrum für Deutschland. 2013, №11. Volum 1. PP. 82–85.
4. Khalikov A.A., Ibragimova O.A. Blanket representation and expedient of disinfecting of water the pulsing electromagnetic field. //IUM Ingenuering JOURNAL. ISSN: 1511–788X. Vol. 14, № 2. Malaysia, 2013,–PP.163–172.
5. Ю.П. Рассадкин. Вода обыкновенная и необыкновенная. – М.: «Галерея» СТО», 2008.-840с.
6. dic.academic.ru/dic.nsf/dic_microbiology/2576/ (Размеры).

7. Ибрагимова О.А., Халиков А.А. Анализ надёжности систем управления устройством обеспечения единого пространственного электромагнитного поля. Журнал ВЕСТНИК ТУИТ. ISSN 2010–9857. Ташкент, 2014.– №1(29).–с.63–69.
8. Ибрагимова О.А. Разработка устройств систем управления единым пространственным электромагнитным полем.–Ташкент: «Фан» АН РУз.,2012. –120с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

№ 11(68)
Ноябрь 2019

Часть 3

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 25.11.19. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 6,25. 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+