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(92)

Ноябрь 2021

Часть 4

Москва
2021

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:

Горбачевский Евгений Викторович, канд. техн. наук;

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;

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Манасян Сергей Керопович, д-р техн. наук;

Мажидов Кахрамон Халимович, д-р наук, проф;

Мартышкин Алексей Иванович, канд. техн. наук;

Мерганов Аваз Мирсултанович, канд. техн. наук;

Пайзуллаханов Мухаммад-Султанхан Саидвалиханович, д-р техн. наук;

Серегин Андрей Алексеевич, канд. техн. наук;

Усманов Хайрулла Сайдуллаевич, канд. техн. наук;

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

Tengiz Magradze, PhD in Power Engineering and Electrical Engineering.

U55 Universum: технические науки: научный журнал. – № 11(92). Часть 4.

М., Изд. «МЦНО», 2021. – 104 с. – Электрон. версия печ. публ. –

<http://7universum.com/ru/tech/archive/category/1192>

ISSN : 2311-5122

DOI: 10.32743/UniTech.2021.92.11-4

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 3

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание

Химическая технология	5
ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ИОНИТА С d-МЕТАЛЛАМИ	5
Абдувалиева Мукаддам Жуманазаровна Касимов Шерзод Абдузаирович Тураев Хайит Худайназарович Шарофов Мирзохаёт Нуриддинович	
СНИЖЕНИЕ ОПЕРАЦИОННЫХ ЗАТРАТ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ОПТИМАЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ АМИНОВ НА СЕРООЧИСТНОЙ УСТАНОВКЕ ГАЗЛИЙСКОГО ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА	9
Абдурахимов Мухаммад Анварович	
ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПИРОЛИЗНОГО ДИСТИЛЛЯТА	14
Асадова Дилнавоз Файзуллоевна Хайитов Руслан Рустамжонович	
ПЕЧАТНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ БУМАГ	20
Буланов Исмоил Абдулмуминович Усманов Диёр Хайруллаевич	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ БЕНЗАЛЬДЕГИДА С ДИЭТАНОЛАМИНОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИЕЙ	24
Губайдуллин Ринат Шавкатович Алимухамедов Музафар Ганиевич Адилов Равшан Иркинович	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ	29
$\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Дадамухамедова Нилуфар Абдурашидовна Абдикаюмова Мохинур Абдурашидовна Ахмаджонова Манзурахон Холдаровна Абдумавлонова Муниса Тойир кизи Тогашаров Ахат Салимович	
МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СЕНСОРА	33
Даминов Гулом Назиркулович Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович Анварова Сурайё Бахтиеровна Буриев Рашидбек Уктамжонович	
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИИЗОЦИАНАТА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ФЕНИЛ-АЗО-ТИМОЛАМИ	36
Ибрагимов Абдумалик Азизович	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО АЗОКРАСИТЕЛЯ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	41
Исмаилов Бобурбек Махмуджанович Махсумов Абдухамид Гафурович	
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ И КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ α - АМИНОКЕТОНОВ	44
Курбанов Мингникул Жумагуллоевич Рахматова Гузал Ботировна	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ФРАКЦИИ АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА ХРОМАТО – МАСС – СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	49
Муртазаев Ферузбек Исматович Махмудов Мухтор Жамолович Наубеев Темирбек Хасетуллаевич	
ВЫДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА С ЦЕЛЬЮ ДОВЕДЕНИЯ ЕГО ДО НОРМ ЕВРО-5	52
Муртазаев Ферузбек Исматович Махмудов Мухтор Жамолович Наубеев Темирбек Хасетуллаевич	

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИЙ ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ	57
Муриддинов Баходир Фахриддинович Негматов Сайибжан Садикович Тилавова Лола Инатиллоевна	
ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТА ИЗ РАСТЕНИЙ <i>Salsola oppositifolia</i> И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО В КАЧЕ- СТВЕ ЗЕЛЕННОГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ	63
Номозов Абдор Карим угли Бекназаров Хасан Сойибназарович Абдусаломов Абдумалик Рахматулла угли	
ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КАДМИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ПОЧВ ФЕРГАНСКОЙ ОБЛАСТИ	68
Рахматов Улмас Хамракулова Муборак Хакимовна Мирзаев Дилшоджон Мирзахалимович Абдисаматов Элмуроджон Дилмуродович	
ИННОВАЦИОННЫЕ БИМОДАЛЬНЫЕ СМОЛЫ	74
Садирова Саодат Насреддиновна	
МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ГИДРОКСИДА КАЛИЯ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ С УЧЕТОМ СВОЙСТВ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ УЗБЕКИСТАНА	77
Туракулов Беҳзод Бегматович Чавлиева Фарогат Бойбуриевна Кучаров Бахром Хайриевич Эркаев Ақтам Улашевич Фарходова Назокат Фарход кизи Мамажонов Махамададил Мамажанович	
ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИСАДОК ПОВЫШАЮЩИХ ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО БЕНЗИНА	83
Тургунов Илхом Иброхимжон угли Нуркулов Файзулла Нурмунинович Джалилов Абдулахат Турапович	
ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбционных свойств AI-ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ИОНАМ	87
Уташев Ёлкин Ишназарович Маматалиев Нозим Нимаджонович Абдикамалова Азиза Бахтияровна	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПО СЕРНОКИСЛОТНОМУ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕИ	91
Фазилова Мукаддас Халиллаевна Хасанов Шодлик Бекпулатович Алимов Умарбек Кадырбергенович Ибрагимов Дилшод Уразбоевич Садуллаев Саиджон Рузимбоевич	
ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	97
Фозилов Хасан Садриддин ўғли Шарипов Мирзо Зокирович Фозилов Садриддин Файзуллаевич Мавлонов Бобохон Арашович Гайбуллаева Анора Файзуллаевна	

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI - 10.32743/UniTech.2021.92.11.12549

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ИОНИТА
С d-МЕТАЛЛАМИ**Абдувалиева Мукаддам Жуманазаровна**

преподаватель Термезского филиала
Ташкентского государственного технического университета
имени И. Каримова,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: muqaddamabduvaliyeva@gmail.com

Касимов Шерзод Абдузаирович

доц. кафедры,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: sh_kasimov@rambler.ru

Тураев Хайит Худайназарович

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

Шарофов Мирзохаёт Нуриддинович

студент Термезского филиала
Ташкентского государственного технического университета
имени И. Каримова,
Республика Узбекистан, г. Термез

IR-SPECTROSCOPIC AND THERMAL PROPERTIES OF THE COMPLEX COMPOUND
OF OXYGEN-CONTAINING IONITE WITH d-METALS**Muqaddam Abduvaliyeva**

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

Sherzod Kasimov

Associate professor of the department,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Khayit Turaev

Doctor of Chemistry, Professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Mirzohayot Sharofov

Student of the Termez branch
of the Tashkent State Technical University named after I. Karimov,
Republic of Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлена ИК-спектроскопия комплекса ионообменного ионита с катионами d-металлов на основе мочевины, формальдегида и динатриевой соли этилендиаминететрауксусной кислоты. По результатам ИК-спектроскопических и термических исследований предложены структура и реакции полученного ионита.

ABSTRACT

This paper presents the IR spectroscopy of a complex of an ion-exchange ion exchanger with d-metal cations based on urea, formaldehyde, and disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid. Based on the results of IR spectroscopic and thermal studies, the structure and reactions of the obtained ion exchanger are proposed.

Ключевые слова: сорбент, мочевины, формальдегид, динатриевой соли этилендиаминететрауксусной кислоты, ИК спектроскопия, термические характеристики, структура.

Keywords: sorbent, urea, formaldehyde, disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid, IR spectroscopy, thermal characteristics, structure.

Введение. В настоящее время разработан широкий спектр ионообменных комплексообразующих полимеров и полимерных матриц. Известно, что промышленными методами получения таких сорбентов являются поликонденсация, полимеризация и сополимеризация мономеров, содержащих различные функциональные группы. [1]. Гаджиева С.Р. и другие [2] синтезировали новый полимерный лиганд путем модификации сополимера малеинового ангидрида со стиролом с рубановой кислотой. [3] описали синтез ионообменных смол в присутствии поликонденсации о- и п-гидроксibenзойных кислот в присутствии резорцина и катехолсвязывающего агента формальдегида. [4] в статье получены ионообменные полимеры на основе поликонденсации п-нитрофенола, триэтилентетрамина и формальдегида в присутствии 2 М NaOH.

Методом классической полярографии изучена сорбция ионов Pb^{2+} из растворов $Pb(NO_3)_2$ новой хелатирующей катионной смолой, синтезированной на основе глицидилметакрилата, метилметакрилата с нефтяным битумом и гидроксипропилендифосфоновой кислотой [5]. В статье [6] проведен термогравиметрический анализ модифицированного сорбента, исследованы условия сорбции ионов тяжёлых металлов на модифицированном сорбенте. Изучена кинетика сорбции меди, цинка и кадмия полимерным комплексообразующим сорбентом, [7] изучены возможности получения новых хелатирующих (комплексообразующих) ионообменников на основе сополимеров глицидилметакрилата (GMA), метилметакрилата (MMA), трипропиленгликольдиакрилата (TPGDA) и комплексона оксиэтилендифосфоновой кислоты (OEDP) [8] группой авторов в исследовании, полимерная смола p-CMF-II была синтезирована конденсацией пара-крезола (p-C) и меламина (M) с формальдегидом (F) в присутствии 2 М HCl в качестве катализатора с молярным соотношением реагирующих мономеров 2: 1: 3. Смолу охарактеризовали элементным спектром, ИК- и ЯМР-спектром. Хелатно-ионно-обменные свойства этого полимера были изучены для семи ионов металлов: ионы Fe (III), Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II),

Cd (II) и Pb (II). В статье [9] новое хелатирующее волокно полиэтилентерефталат и тиосемикарбазид (ПЭТ-ТСК) было приготовлено с ПЭТ для быстрого удаления Hg^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} из воды.

Целью данной работы было изучение ИК-спектроскопических и термических свойств сорбента на основе мочевины, формальдегида и динатриевой соли этилендиаминететрауксусной кислоты (ЭДТА).

Экспериментальная часть

Статическая обменная емкость сорбента по меди определена по ГОСТ 20255.1-89. ИК-спектроскопические исследования проводили с использованием инфракрасного порошкового метода инфракрасного излучения IR Fourier IRTracer-100 SHIMADZU (Япония) (диапазон $400-4000\text{ см}^{-1}$, размеры 4 см^{-1}). Термоаналитические исследования проводили одновременно на анализаторе Netzsch STA 409 PG (Германия), термопаре типа K (Low RG Silver) и алюминиевых тиглях. Все измерения проводились в инертной атмосфере азота при скорости потока азота 50 мл / мин. Температурный диапазон измерений $25-370\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева 5 град / мин. Объем пробы для одного измерения 5-10 мг. Система измерения проводилась с набором стандартных веществ KNO_3 , In, Bi, Sn, Zn.

ИК спектроскопические и термоаналитические исследования проводили в анализаторах в Ташкентском научно исследовательском институте химической технологии.

Результаты и их обсуждение

Комплексообразующий ионит, карбамидоформальдегидная смола была получена модификацией динатриевой солью этилендиаминететрауксусной кислоты (ЭДТА). Синтез ионита проводили при $90-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1–1,5 ч до образования смолообразного вещества белого цвета .

Согласно полученным результатам, реакция комплексообразующего ионообменного синтеза может быть представлена следующим образом:

соответствует колебаниям группы CONHR, колебания, происходящие в области 2358-2300 см^{-1} , указывают на присутствие $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$. $^+$ группа, $\text{HOC}=\text{CH}-\text{COOR}$ при 1633,7 см^{-1} , группы показали присутствие простой эфир-группы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ на частоте колебаний 1134 см^{-1} , группы CH при 771 см^{-1} и группы $\text{C}-\text{OH}$ на 648 см^{-1} . (Рис 1).

Рисунок 1. ИК-спектр координационного соединения, образованного ионом МФЭДТА с ионом меди (II)

Согласно результатам анализа дифференциальной сканирующей калориметрии, изменение массы с нарушением структуры соединения при нагревании

сорбента анализируется путем наблюдения различных экзотермических и эндотермических эффектов.

Рисунок 2. График ДСК-ТГ-ДТГ иона МФЭДА

При рассмотрении диаграмм сорбента DSK-TG-DTG наблюдается единственный эндотермический пик в интервале температур 240,5–324 °С. Первый указывает на то, что сорбент плавится при 205 °С. Разложение началось при 283,88 °С. В интервале температур 207–365 °С уменьшение массы образца составило 68,1%. Этому процессу соответствуют

два эндотермических пика. Полная энтальпия распада составляет $\Delta Q = -694,71$ Дж/г. (рис. 2).

Выводы

Определен ИК-спектр координационного соединения синтезированного ионита с катионами d-металлов. Предложены термический анализ, структура и реакция хелатного сорбента.

Список литературы:

1. Тураев Х.Х., Эрмуратова Н.А., Чориева Н.Б., Касимов Ш.А., Йулчиева М.Г. Аминокислотлар билан модификацияланган карбамид формальдегид смолалар асосида комплекс ҳосил қилувчи сорбент синтези // Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари– Термиз.-2020 №. 5. – С. 264.
2. Гаджиева С.Р. и др. Сорбционное определение кобальта (II) на хелатообразующим сорбенте на основе полибутадиена //Экология и промышленность России. – 2014. – №. 7. – С. 36-37.
3. Shah B.A., Shah A.V., Tailor R.V. Characterization of hydroxybenzoic acid chelating resins: Equilibrium, kinetics, and isotherm profiles for Cd (II) and Pb (II) uptake //Journal of the Serbian Chemical Society. – 2011. – Т. 76. – № 6. – С. 903-922.
4. Kalbende P.P., Zade A.B. Sorption Studies of Terpolymers Based on p-Nitrophenol, Triethylenetetramine, and Formaldehyde // Separation Science and Technology. – 2015. – Т. 50. – №. 7. – С. 965-974.
5. Chalov T.K., Khakimbatova K.K., Kalmuratova M., Tolemisova D.K., Sadykov K.A. Sorption ability of chelating cation exchangers based on glycidyl methacrylate in relation to Pb²⁺ ions //Chemical Journal of Kazakhstan. – 2019. – №1. – С.70-75.
6. Атаева Н.И., Татаева С.Д. Концентрирование и определение меди, цинка и кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентом //Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2012. – №. 1. – С. 240-244.
7. Е.Е. Ергожин¹, Н.А. Бектенов², К.М. Калмуратова¹,*, К.А. Садыков¹, Г.Е. Абдралиева¹, Ж.Н. Кайнарбаева¹. Синтез и исследование хелатообразующих ионитов на основе сополимеров эпоксиакрилатов // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2021. . – №. 73 – С.24-31. //doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.02
8. Singru R.N. et al. Eco-friendly application of p-cresol–melamine–formaldehyde polymer resin as an ion-exchanger and its electrical and thermal study //Desalination. – 2010. – Т. 263. – №. 1-3. – С. 200-210.
9. Monier M., Abdel-Latif D.A. Modification and characterization of PET fibers for fast removal of Hg (II), Cu (II) and Co (II) metal ions from aqueous solutions //Journal of hazardous materials. – 2013. – Т. 250. – С. 122-130.

СНИЖЕНИЕ ОПЕРАЦИОННЫХ ЗАТРАТ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ОПТИМАЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ АМИНОВ НА СЕРООЧИСТНОЙ УСТАНОВКЕ ГАЗЛИЙСКОГО ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

Абдурахимов Мухаммад Анварович

*заведующий отделом сбора, подготовки и транспорта газа,
Акционерное Общество «O'ZLITINEFTGAZ»,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mabdurakhimov@yandex.ru*

REDUCING THE OPERATING COSTS WHEN APPLYING THE OPTIMAL AMINE RATIO AT THE PURIFICATION UNIT OF THE GAZLI GAS REFINING PLANT

Mukhammad Abdurakhimov

*«UZLITINEFTGAZ» joint-stock company,
Head of the gathering, gas preparation
and transportation department,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В соответствии с Постановлением Президента Республики Узбекистан №ПП-4388 от 09.07.2019 года «О мерах по стабильному обеспечению экономики и населения энергоресурсами, финансовому оздоровлению и совершенствованию системы управления нефтегазовой отраслью» предусмотрено повышение операционной эффективности и оптимизации затрат предприятий нефтегазовой отрасли, а также снижения их долговой нагрузки с привлечением независимых международных экспертов.

Применение абсорбента для очистки от кислых компонентов природного газа с концентрацией (массовая) 28 %-ного МДЭА и 2 %-ного ДЭА на всех нитках сероочистной установки (СОУ) Газлийского газоперерабатывающего завода взамен 30 %-ного МДЭА, дает возможность сэкономить операционные затраты до 1,0 млн. долл. США в год за счет сокращения потребления энергетических ресурсов (водяной пар, электричество, холодная вода и т.д.). Также применение вышеуказанной концентрации аминовых растворов дает возможность приведения количества углекислого компонента в товарном газе до требований государственного стандарта O'zDSt 948, который будет введен с 01.01.2022 г., и тем самым избежать штрафных санкций со стороны компаний, предоставляющих услуги по его транспортировке в адрес газоперерабатывающих предприятий.

ABSTRACT

In accordance with the Decree of the President of the Republic of Uzbekistan №PP-4388 dated 09.07.2019 "On measures to provide the economy and the population with energy resources, financial recovery and improvement of the oil and gas industry management system" their debt burden with the involvement of independent international experts.

The use of an absorbent for purification from acidic components of natural gas with a concentration (mass) of 28% MDEA and 2% DEA at all lines of the desulfurization unit (DSU) of the Gazli gas processing plant instead of 30% MDEA, makes it possible to save operating costs up to 1,0 million USD per year by reducing the consumption of energy resources (steam, electricity, cold water, etc.). Also, the use of the above concentration of amine solutions makes it possible to bring the amount of carbon dioxide in the commercial gas to the requirements of the state standard O'zDSt 948, which will be introduced from 01.01.2022, thereby avoiding penalties from companies providing gas transportation services to gas processing plant.

Ключевые слова: газ, состав, сероводород, абсорбент, экономика, переработка, качество, установка, оптимизация.
Keywords: gas, composition, hydrogen sulfide, absorbent, economic, processing, quality, unit, optimization.

Введение

В Республике Узбекистан принимаются меры по последовательной модернизации и технологическому перевооружению системы электро- и газоснабжения, совершенствованию основ энергосбережения и механизмов взаиморасчетов за поставляемые электрическую энергию и природный газ.

Проводимые мероприятия направлены на развитие энергетической отрасли, являющейся одним из важнейших факторов устойчивого социально-экономического роста, повышения деловой активности и инвестиционной привлекательности страны, уровня жизни и благосостояния населения.

При этом общий объем кислых компонентов в составе газа достигает 3,59 % мольн. (в т.ч. H_2S – 0,86% и CO_2 – 2,73 %). В результате чего, сероводород из сырьевого газа практически извлекается полностью, а двуокись углерода – частично. Для очистки сернистого природного газа в объеме 180-185 тыс. м³/час (для одной нитки), требуемое количество регенерируемого МДЭА по расчетам составляет 155-160 т/час (давление на входе в установку принято 55 атм.) [2].

Многочисленные исследования, выполненные на базе специального программного продукта, посвященные выбору оптимального соотношения метилдиэтаноламина (МДЭА) – селективно поглощающий сероводород и диэтаноламина (ДЭА) – селективно поглощающий углекислый компонент из состава природного газа, результаты которых показывают, что при концентрации (соотношении) 28 %-ного МДЭА и 2 %-ного ДЭА (комбинированный), требуемое количество смеси регенерированного аминового раствора составляет 145-150 т/час (давление на входе в установку принято 55 атм.) (Рисунок 2).

Рисунок 2. График зависимости требуемого количества аминов и количества CO_2 (мольн.) в товарном газе

Результаты исследований

В настоящее время на СОУ Газлийского ГПЗ объем регенерируемого 30 %-ого водного раствора метилдиэтаноламина (МДЭА) составляет 140-145 т/час (для одной нитки), который обеспечивает качество товарной продукции с содержанием сероводорода 4,9 ppm и углекислого газа 1,58-1,61 % и не соответствует требованиям государственного стандарта (O'zDSt 948) в перспективе [3].

В целях достижения параметров товарного газа до требований государственного стандарта расчеты показывают о необходимости увеличения объема раствора (30 %-ого водного раствора МДЭА) до 155-160 т/час, что на 8-10 % больше фактического показателя.

Замена существующего раствора амина (30 %-ого водного раствора МДЭА) с концентрацией (соотношением) 28 %-ого МДЭА и 2 %-ого ДЭА при объеме 145-150 т/час дает возможность очистку природного газа до требований государственного стандарта (качество товарной продукции с содержанием сероводорода до 2,48 ppm и углекислого газа 1,44 %).

Экономическая эффективность

Снижение объема раствора на 8-10 % позитивно скажется на потреблении энергетических ресурсов (водяной пар, хладагент, электроэнергия и т.д.) в процессе эксплуатации. Таким образом применение комбинированного аминового раствора, взамен существующего дает возможность сэкономить средства до 283,2 тыс. долл. США в год для одной нитки, а для трех ниток данный показатель составляет до 850,0 тыс. долл. США (Таблица 1).

Таблица 1.

Сравнительный анализ фактического (базовый) и предлагаемого (комбинированный) вариантов

№	Наименование показателей	Ед. изм.	Вариант-1 (базовый)	Вариант-2 (комбинированный)	Разница +/-	Вы-ручка, долл. США
1	Описание вариантов		Очистка газа <u>30%-ным водным раствором МДЭА</u>	Очистка газа смесью <u>28%-ного МДЭА и 2%-ного ДЭА</u> водного раствора	Экономия по сравнению с <u>вариантом-1</u>	
2	Поступающее сырьё	м ³ /ч	185098	185098	-	
3	Очищенный газ	м ³ /ч	180801	180835	34	1,1
4	Регенерированный раствор - подача на адсорбер	кг/ч	160000	145000	15000	
5	Насыщенный раствор - подача на десорбер	кг/ч	166551	151441	15110	
6	Подпитка системы:					
6.1	Химочищенной водой	кг/ч	1151	1528	-377	-0,049
6.2	МДЭА	кг/ч	0,3768	0,4701	-0,09	-0,182
6.3	ДЭА	кг/ч	-	0,0027	-0,0027	-0,005
7	Расход циркулирующей воды:					
7.1	охлаждение очищенного газа	кг/ч	258135	258417	-282	-0,0004
7.2	охлаждение кислого газа	кг/ч	157972	140224	17748	0,0231
7.3	охлаждение регенерируемого раствора	кг/ч	273839	247824	26015	0,0338
8	Количество энергии, направляемой для работы основного насоса					
8.1	подача раствора в абсорбер	кВт*ч	322,50	292,00	30,5	1,22
8.2	циркуляция кислой воды	кВт*ч	1,25	1,01	0,24	0,01
9	Количество пара (среднего давления), направляемого для нагрева десорбера	кг/ч	64525	53880	10644	33,21
10	Итоговая экономическая эффективность (на 1 нитку)	долл. США в час				35,4
11	Итоговая экономическая эффективность (на 1 нитку)	долл. США в год				283 210
12	Итоговая экономическая эффективность (на 3 нитки)	долл. США в год				<u>849 629</u>

При выполнении экономических расчетов были приняты тарифы энергоресурсов, действующие на

01.06.2021 г., с его конвертацией на зарубежную валюту (Таблица 2).

Таблица 2.

Стоимостные показатели энергоресурсов на 01.06.2021 г.

№	Стоимостные показатели для экономических расчетов	Ед. изм.	Стоимость в долл. США
1	Товарный газ	1000 м ³	34
2	Электроэнергия	1000 кВт	40
3	Вода	м ³	0,13
4	МДЭА	тонна	1950
5	ДЭА	тонна	1780
6	Пар среднего давления	тонна	3,12

Выводы

Снижение объема циркулирующего аминового раствора на 8-10 % придает возможность снижению потребления водяного пара на 16,5 % и электрической энергии на 9,4 %, что в конечном итоге приведет к снижению себестоимости выпускаемой продукции.

Также необходимо отметить, что применение комбинированного амина при концентрации (соотношении) 28 %-ного МДЭА и 2 %-ного ДЭА, количество углекислого компонента составляет ниже

1,5 % мольн., а количество сероводорода ниже 3,5 ppm, что соответствует параметрам государственного стандарта, который будет введен с 01.01.2022 г.

Обеспечение требований государственного стандарта по качеству природного газа со стороны газоперерабатывающих предприятий дает возможность избегать штрафных санкций транспортирующих компаний в размере от 5 % реализуемого товара за каждый нарушенный параметр.

Список литературы:

1. Постановление Президента Республики Узбекистана № ПП-4388 от 09.07.2019 года «О мерах по стабильному обеспечению экономики и населения энергоресурсами, финансовому оздоровлению и совершенствованию системы управления нефтегазовой отраслью»
2. «Моделирование процесса очистки природного газа с целью оптимизации производственных показателей в условиях изменяющихся параметров исходного сырья и требований к товарной продукции», Статья Universum: Технические науки, Выпуск: 3(84), Март 2021
3. «Постоянный технологический регламент на эксплуатацию сероочистной установки «Учкыр», Газлийское НГДУ, 2019.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПИРОЛИЗНОГО ДИСТИЛЛЯТА

Асадова Дилнавоз Файзуллоевна

ассистент

Бухарского инженерно-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: asadovadilnavoz@gmail.com

Хайитов Руслан Рустамжонович

д-р. техн. наук,

проф. кафедры Технологии переработки нефти

Бухарского инженерно-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: leo-bexa@mail.ru

STUDY OF CHEMICAL AND FRACTIONAL COMPOSITION OF PYROLYSIS DISTILLATE

Dilnavoz Asadova

Assistant

of the Bukhara engineering-technological institute,

Republic of Uzbekistan, Bukhara

Ruslan Khayitov

Doctor of technical sciences,

Professor of the department "Technology of oil refining"

of the Bukhara engineering-technological institute,

Republic of Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье приводятся результаты исследования по определению химического и фракционного состава пиролизного дистилята, образца СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical». Определен качественный и количественный состав пиролизного дистилята с помощью методом газо-жидкостной хроматографией, а также ИК-спектральным метом изучены функциональные группы его. Также приведен результат определение фракционного состава дистилята. Пиролизный дистилят содержит, в основном арены и олефины с числом углерода 6-12. Содержание олефинов составляет 23,41%, аренов 68,89%. Присутствуют также алканы, диены, циклоалканы. Путем атмосферной перегонки пролизного дистилята можно получить фракции бензина (40-165°C) в объеме более 80 % и частичный отбор керосиновой фракции (150-250°C)

ABSTRACT

The article presents the results of a study to determine the chemical and fractional composition of pyrolysis distillate, a sample of the joint venture Uz-Kor Gas Chemical LLC. The qualitative and quantitative composition of the pyrolysis distillate was determined using the gas-liquid chromatography method, as well as its functional groups were studied by IR spectral method. The result of determining the fractional composition of the distillate is also given. Pyrolysis distillate contains mainly arenes and olefins with a carbon number of 6-12. The content of olefins is 23,41%, arenes 68,89%. Alkynes, dienes, cycloalkanes are also present. By atmospheric distillation of pyrolysis distillate, gasoline fractions (40-165°C) in a volume of more than 80% and partial selection of kerosene fraction (150-250°C) can be obtained

Ключевые слова: пиролиз, пироконденсат, пиролизный дистилят, хроматография, индивидуальный состав, функциональные группы, алкены, арены, алканы, циклоалканы, диены, фракционный состав, бензин, керосин.

Keywords: pyrolysis, pyrocondensate, pyrolysis distillate, chromatography, individual composition, functional groups, alkenes, arenes, alkanes, cycloalkanes, dienes, fractional composition, gasoline, kerosene.

Введение. В последние годы химическая промышленность Узбекистана радикально изменилась - была проведена комплексная реформа, в которой важную роль сыграло производство продуктов с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья. В связи с этим особое значение приобретает производство новых импортозамещающих химических продуктов на основе переработки существующих в стране углеводородов. Руководство страны уделяет большое внимание созданию новых высокотехнологичных химических объектов, таких как Шуртанский и Устюртский газохимические комплексы, что позволило республике стать одним из лидеров по производству полимерной продукции в Центральной Азии. [1].

Совместное предприятие ООО "Uz-Kor Gas Chemical" является одним из крупнейших в Центральной Азии производителей полимерной продукции на основе переработки природного газа в Устюртском регионе. Годовая производственная мощность завода составляет 387000 тонн полиэтилена и 83000 тонн полипропилена. При этом образуется более 102 тыс. тонн пиролизного дистиллята, 8 тыс. тонн пиролизного масла (ТПС – тяжелая пиролизная смола) и 10 тыс. тонн смолистых продуктов. Пиролизный дистиллят, пиролизное масло и смолистые продукты в республике не перерабатываются [2].

Согласно договору, от 19 мая 2012 года между ООО "Бухарский нефтеперерабатывающий завод" и СП ООО "Uz-Kor Gas Chemical" с октября 2015 года начата поставка пиролизного дистиллята и пиролизного масла с Устюртского газохимического предприятия в ООО "Бухарский нефтеперерабатывающий завод".

Вовлечение пиролизного дистиллята и пиролизного масла в нефтегазоконденсатное сырье в ноябре 2015 года и переработка на действующих технологических установках Бухарского НПЗ резко отразились на качестве авиационного керосина. Так, в выработанном авиационном керосине, один из основных показателей качества - «термоокислительная стабильность» превысил значение 4 (высота отложений на трубке при 260°C, по калориметрической шкале ASTM), которая согласно нормативным требованиям для авиатоплива Джет А-1 должно быть менее 3 (фактический показатель обычно составляет не более 2). При проведении лабораторных анализов по определению показателя «термоокислительная стабильность» на лабораторном аппарате «JFTOT», закупорились тестовые трубки, что привело к выходу из строя дорогостоящего аппарата, в связи с содержанием непредельных углеводородов (олефинов, диенов), и высокомолекулярных ароматических углеводородов, которые подвергаются окислительным процессам.

Были проведены исследования по изучению возможности использования пиролизного дистиллята в

качестве компонента для приготовления автобензинов в связи с невозможностью переработки в существующих технологических процессах нефтеперерабатывающего завода республики.

Результаты исследований по приготовлению автобензинов, при вовлечении пиролизного дистиллята в автобензин марки АИ-80 до – 15 %, показали несоответствие конечного продукта требованиям класса К-2 стандарту О'zDSt 3031:2015 «Бензины автомобильные. Технические условия» по содержанию бензола и индукционному периоду.

Исходя из невозможности переработки пиролизного дистиллята до полезного продукта, в настоящее время исследование метода и разработка технологии переработки его остаётся актуальной задачей перед учеными и специалистами сферы нефтехимии и нефтегазопереработки.

Учитывая вышеизложенного в настоящей работе ставилась цель – исследование химического и фракционного состава пиролизного дистиллята с помощью современных методов анализа.

Объекты и методы исследования. В качестве объекта исследования использовали пиролизный дистиллят, образец СП ООО "Uz-Kor Gas Chemical".

В работе использованы современные физико- и коллоидно-химические (ИК-спектроскопия и газожидкостная хроматография) методы исследования, позволяющие определить функциональных групп и индивидуального углеводородного состава пиролизного дистиллята, а также метод определения фракционного состава по межгосударственному стандарту ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88).

Результаты исследования. В процессе пиролиза, помимо основных продуктов, образуются дополнительные продукты с гораздо более высокой (20-40%) дополнительной молекулярной массой. Жидкие продукты пиролиза подразделяются на конденсат пиролиза (пиробензол, легкая пиролизная смола) и тяжелая пиролизная смола. Пирооконденсат нагревается до 190-200°C, а тяжелые смолы – до 190-200...360°C [3].

Промышленные процессы включают отделение следующих фракций от пирооконденсата: C₅, бензол-толуол-ксилол (БТК) или бензол-толуол (БТ), C₉. Нафталиновый концентрат, фракции алкилнафталина, аценафтена, фтора и антрацена-фенантрена отделяли от тяжелых смол [4]. В Узбекистане преобладающим сырьём для термического пиролиза являются этан, пропан-бутановая фракция и газоконденсат. Учитывая различного состава сырья пиролиза исследован химический состав пиролизного дистиллята. Качественный и количественный состав образца пиролизного дистиллята СП ООО "Uz-Kor Gas Chemical" анализирован на газожидкостном хроматографе Agilent 7890 GC 5977B MS.

ароматические углеводороды). Поэтому этих компонентов разделяли по числам углерода и углеводородному групппу. Результаты анализа приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав пиролизного дистиллята

Число углерода	Алканы	Циклоалканы	Олефины	Диены	Арены	Всего
2	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0
5	0,90	0,67	4,87	0,17	0	6,61
6	0,25	0,38	3,82	0,43	35,57	40,45
7	0,28	0,16	0,81	0,51	10,18	11,94
8	0,15	0,09	0,19	0,46	9,08	9,97
9	0,05	0,11	0,02	0,17	8,41	8,76
10	0,03	0,80	9,12	0,50	5,30	15,75
11	0,80	0,59	2,83	0	0,35	4,57
12	0,02	0,18	1,75	0	0	1,95
Всего	2,48	2,98	23,41	2,24	68,89	100,0

1610,56 см^{-1}), для алкеновой группы $\text{C}=\text{C}$ (1253,73 см^{-1} ; 1440,83 см^{-1}), для винильной группы $\text{>C}=\text{CH}_2$ (700,16 см^{-1}), для диенов $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (1980,89 см^{-1}) и полосы характерные для алкина $\text{C}\equiv\text{N}$ (599,66 см^{-1}). Отчетливо проявляется характеристический триплет 725,23, 754,17 и 802,39 см^{-1} – признак наличия ароматических структур.

Рисунок 2. ИК-спектр пиролизного дистиллята

Фракционный состав имеет большое практическое значение в технологии нефтегазопереработки и является определяющей характеристикой при установлении качества углеводородного сырья и продуктов его переработки.

Фракционный состав пиролизного дистиллята определено лабораторной перегонкой согласно межгосударственному стандарту ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88), в ходе которой при постепенно повышающейся температуре из его состава отгоняются фракции, отличающиеся друг от друга пределами выкипания. Каждая из дистиллятных фракций выкипают в определенных интервалах температур,

т.е. имеют температуру начала $T_{нк}$ и конца кипения $T_{кк}$, которые зависят от их химического состава.

Выбранный метод позволяет определять фракционный состав исследуемого углеводородного сырья, продуктов его переработки по истинной температуре кипения (ИТК), устанавливать потенциальное содержание отдельных фракций в нем и получать пробы дистиллятов для исследования их состава и свойств.

В табл. 2 приведены результаты серии опытов по определению фракционного состава пиролизного дистиллята (% масс.) путем перегонки под атмосферным давлением при температурах разгонки от 40 до 168°C.

Таблица 2.

Основные результаты опытов по перегонке пиролизного дистиллята

№	Наименование показателей	Опыты			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
1	Плотность при 20 °С, кг/м ³	842			
2	Кинематическая вязкость, мм ² /с	0,779			
3	Фракционный состав:				
	Температура начало кипения, °С:	40			
	10 %	60	62	59	58
	20 %	72	73	74	72
	30 %	82	84	82	80
	40 %	89	90	89	88
	50 %	94	93	98	95
	60 %	100	105	106	103
	70 %	130	129	123	124

№	Наименование показателей	Опыты			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
	80 %	146	150	148	147
	90 %	130	159	163	165
	93 %	130	160	165	168
	Температура конца кипения, °С	130	160	165	168
4	Выход, %	90	93	93	95
5	Остаток, %	7,8	5	5,5	3,8
6	Потери, %	2,2	2	1,5	1,2

Как видно из данных табл. 2, что среднее значение измеренной плотности пиролизного дистиллята при стандартной температуре (20°C) равна $\rho_{20} = 842 \text{ кг/м}^3$, а значения коэффициента его кинематической вязкости составляет $\nu_{20} = 0,779 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Начальная температура кипения или температура, при которой конденсируется и отрывается первая капля жидкости, пиродистиллята во всех опытах одинаковая и составляет 40 °С. Результаты разгонки образцов дистиллята (60-165°C) показывают, что

образованные в ходе опытов дистилляты по температурному пределу выкипания соответствуют бензиновой фракции (н.к.- 180°C). По итогам каждого эксперимента рассчитали выход фракций, который составляет 90÷95 %, а величина потери колеблется в пределах от 1,2 до 2,2 %.

На рис. 3 приведена кривая фракционного состава пиролизного дистиллята при температурах разгонки от 40 до 165 °С, построенная по данным опыта № 3.

Рисунок 3. Кривая фракционного состава пиролизного дистиллята

Как видим, путем атмосферной перегонки пиролизного дистиллята можно получить фракции бензина (40-165°C) в объеме более 80 % и частичный отбор керосиновой фракции (150-250°C).

Закключение

Определение химического состава пиролизного дистиллята, образца СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical» были проведены для решения проблемы рационального использования, т.е. найти пути химической переработки его с целью получения автомобильного бензина. Результаты анализа показали, что в сравнении с литературными данными [5-6] в соответствии с данными таблицы разница составляет от 3 до 10%, и т.о. пиролизный дистиллят может быть использован в качестве сырья с богатым углеводородным составом для дальнейшей химической переработки.

Результаты проведенных исследований по определению фракционного состава пиролизного

дистиллята показали возможности использования его в качестве эффективного сырья для получения светлых нефтепродуктов путем атмосферной перегонки. Опыты подтвердили, что при температурах разгонки от 40 до 168°C выход светлых фракций из пиролизного дистиллята равняется 90÷95 %, в котором доля фракции бензина (40÷165°C) составляет более 80 %, а потери не превышает 1,2÷2,2 %.

Вопрос подготовки сырья для производства углеводородных материалов имеет важное значение при создании обоснованных составных формул с учетом данных экономического и экологического анализа. Химическая природа пиролизного дистиллята, большой объем производства делают его одним из целевых продуктов при производстве различных видов материалов из отходов, что повышает эффективность производства пиролиза совместного предприятия ООО "Uz-Kor Gas Chemical" за счет производства новых видов химической продукции.

Список литературы:

1. Кодиров О.Ш. и др. Исследование химического состава пирооконденсата пиролизного производства // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2018. – № 9 (54). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6383>.
2. Официальный сайт СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical» <http://www.uz-kor.com/index.php/ru/deyatelnost> 2018 г.
3. Сосновская Л.Б. Интенсификация процессов этиленового производства на примере ОАО «Нижнекамскнефтехим»: автореф. дис. канд. техн. наук. Казань, 2007. – 18 с.
4. Хайдаров Б.А., Муродова Ю.М., Ботиров С.Х., Хайитов Р.Р. Хроматографический и ИК-спектральный анализ химического состава пиролизного дистиллята // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – Москва (РФ), 2020. № 7 (76). – С. 39-42.
5. Tilloev L., & Dustov K. (2021, September). Fractional composition of the waste yellow oil. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 839, No. 4, p. 042080). IOP Publishing.
6. Tilloev L., Dustov K., Alimov A., Bobokulov F., & Ruziev F. (2021, April). Research the content of waste (yellow oil) of the shurtan gas chemical complex in Uzbekistan. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 1889, No. 2, p. 022057). IOP Publishing.

ПЕЧАТНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ БУМАГ

Буланов Исмоил Абдулмунинович*PhD, доцент**Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,**Республика Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: ismoil.bulanov@mail.ru***Усманов Диёр Хайруллаевич***студент**Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,**Республика Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: diyor200130@gmail.com*

PRINTING AND TECHNICAL PROPERTIES OF SOME KINDS OF PAPER

Ismoil Bulanov*PhD, associate professor**Tashkent Institute of Textile and Light Industry,**Uzbekistan, Tashkent***Diyor Usmanov***student**Tashkent Institute of Textile and Light Industry,**Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Настоящая статья посвящена денситометрическому исследованию установлению качественных показателей некоторых видов бумаг для офсетного способа печати.

ABSTRACT

This article is devoted to research of densitometry establishment of quality indicators of certain types of securities for offset printing method.

Ключевые слова: печатно-технические свойства, виды бумаг.

Keywords: printing and technical properties, types of paper.

Введение. За годы независимости в республике число полиграфических предприятий выросло до 1750 против 180 в 1990-е годы. Несмотря на то, что основными поставщиками расходных материалов отрасли являются компании зарубежных производителей, однако в республике ведутся большие работы по выпуску отечественных расходных материалов. На совместном предприятии «Шовпринт» (Узбекистан) уже долгое время выпускаются офсетные пластины. СП «Print Ink Production» (Узбекистан) выпускает полиграфической краски для всех видов печати. Основные полиграфические материалы должны обладать потребительскими свойствами, т.е. комплексом свойств, определяющих качество данной полиграфической продукции в соответствии с условиями ее использования. К ним относятся оптические свойства, обеспечивающие качество изображения, внешний вид и фактура материала, влияющие на художественное оформление, а также свойства, придающие готовой продукции износоустойчивость и

долговечность. [1]. Полиграфические материалы также должны обладать свойствами, определяющими поведение и взаимодействие их в процессе изготовления качественной продукции.

Результаты исследований. Свойства готовой бумаги полностью зависят от ее состава. По стандарту, чем выше сорт бумаги, тем меньше в ней древесной массы и больше целлюлозы. Поэтому признаку бумага выпускается под различными номерами [2]. Для офсетной печати необходима бумага, обладающая некоторыми специфическими свойствами, которые связаны с увлажнением ее в процессе печати. Поверхность должна быть прочной, чтобы не происходило выщипывание бумажных волокон или покровного слоя. Как показали некоторые исследования, большую роль играет величина кислотно-щелочного баланса бумаги. При низком значении кислотно-щелочного баланса снижается скорость закрепления краски на оттиске. Поэтому бумаге в печатном процессе уделяется особое внимание, так как именно

от правильно подобранного типа бумаги будет зависеть наложение печатной краски во время процесса печатания на офсетных машинах, а отсюда и качественный результат продукции. Для оценки качества печати нами выбраны пять образцов бумаги. Надлежащая впитывающая способность бумаги является очень важным условием современного и полного закрепления краски. Впитывание связующего

компонента краски в бумагу определяется ее пористо-капиллярным строением. Различные виды печатной бумаги имеют разную степень текстуры и извилистость пор, что сказывается на характере распределения связующего компонента по поверхности, нами проведена оценка площади образовавшегося пятна на 5ти образцах бумаги. (табл. №1).

Таблица 1.

Результаты определения значений поверхностной впитываемости по капельному методу (чернила)

Показатели впитывания	№1 Офсетная Сыктывкар, 70 г/м ²	№2 Офсетная Fin- land, 70 г/м ²	№3 Краснокамская Гознак, 70 г/м ²	№4 Краснокамская Гознак, 235 г/м ²	№5 Офсетная Наманганская, 120 г/м ²
время, с	570	1575	2272	480	1901
длина следа, см	1,7	0,7	0,9	1,5	1,6
площадь, см ²	2,21	0,7	1,08	1,35	2,08

Рисунок 1. Образцы показателей поверхностной впитываемости по капельному методу

Рисунок 2. Капиллярная впитываемость

Рисунок 3. Степень проклейки образцов бумаг

Результаты определения степени проклейки бумаги методом сухого индикатора приводятся на таблице 2.

Таблица 2.

Результаты определения степени проклейки бумаги методом сухого индикатора

№	Образцы бумаг	Характер проклеивания бумаги	Время	f
1	Офсетная Сыктывкарская 70г	Полностью проклеенная	2:08	0,47
2	Офсетная Finland 70г.	Полностью проклеенная	1:25	0,33
3	Краснокамская Гознак 70г	Проклеенная на 3/4	1:35:47	0,10
4	Краснокамская Гознак 235 г.	Проклеенная на 1/4	3:25:05	0,13
5	Офсетная Наманганская 120г.	Проклеинная на 1/2	1:48:10	0,18

У пяти образцов бумаги также получены оттиски на листовой офсетной печатной машине KBA RAPIDA 105-4. При печати использовалась импортная печатная краска фирмы Druck Master которая является инновационной типографической краской и применима для печати всех видов публикаций, коммерческой и упаковочной продукции в соответствии с нормой международного стандарта ISO 12647-2. Далее производились измерения зональных оптических плотностей полученных оттисков. Рассчитанные и измеренные значения были занесены в сводные таблицы и построены графики зависимости. (таб. 2 и рис. 4). Путем экспериментального ис-

следования и анализа денситометрических показателей тиражных оттисков установлено, что для каждого вида бумаги при одних и тех же площадях растровой точки получилось разное значение оптической плотности красочного слоя. На примере рассмотрим зависимость эффективных плотностей черной краски (M) при 40% площади растровой точки. Из рисунка видно, что оптическая плотность на образцах равна в %: 1-47; 2-48; 3-49; 4-51; 5-64; в то же время, как оптическая плотность согласно стандарту ГОСТ 54766-2011 при 40% площадь растровой точки равна 48%. Незначительные расхождение наблюдалось у 4-го образца бумаг, однако 5-образец наиболее отставал от требований нормы.

Рисунок 4. Денситометрические показатели образцов бумаг

Выводы: Исследование показало, что нарушения процесса печатания легко обнаружили с помощью измерительной техники-денситометра на пяти оттисках. Наиболее выраженное отклонение от нормы было выявлено на образце №5 бумаги Наманганской фабрики массой 120 г, и бумаги №4 Краснокамская Гознак 235 г, и более точное совпадение изображения

было на бумаге №3 Краснокамского Гознак 70 г. На основе проведенного исследования установлено, что бумага №3 Краснокамской Гознак обладает высокими качественными денситометрическими показателями и можно ее рекомендовать для печати как учебной так и для высокохудожественной литературы.

Таблица 3.

Денситометрические показатели бумаг

Об-разцы	1				2				3				4				5			
Sф, %	Офсетная Сыктывкарская, 70 г/м ²				Офсетная Finland, 70 г/м ²				Краснокамская Гознак, 70 г/м ²				Краснокамская Гознак, 235 г/м ²				Офсетная Наманганская, 120 г/м ²			
	К	С	М	У	К	С	М	У	К	С	М	У	К	С	М	У	К	С	М	У
10	20	19	18	19	15	18	20	16	13	12	13	11	20	22	20	25	24	27	26	28
20	30	32	29	32	28	25	28	26	22	25	22	24	35	38	37	36	40	46	45	40
30	41	40	44	39	38	35	40	39	35	35	33	37	42	40	44	45	35	56	58	58
40	49	50	47	51	47	49	50	51	48	45	43	47	51	49	52	50	64	67	69	67
50	60	59	61	63	58	56	59	57	55	52	57	55	68	64	63	67	77	81	80	78
60	75	78	73	74	71	69	73	75	62	64	62	65	79	77	75	77	84	89	86	85
70	84	80	89	90	82	81	77	80	75	73	70	77	87	85	80	83	90	92	92	90
80	90	93	91	94	87	85	92	90	84	81	85	82	95	92	90	91	96	97	97	94
90	99	97	97	99	98	95	92	95	98	95	94	99	97	99	99	98	98	98	99	98

Обозначения:

К – Черная краска

С – Голубая краска

М – Пурпурная краска

У – Желтая краска

Список литературы:

1. Б.Н. Шахкельдян, Л.А. Загаринская. Полиграфические материалы. // М. «Книга» 1988, 328 с.
2. Д.М.Фляте. «Свойства бумаги». Санкт-Петербург : Лань, 2012, 28 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ БЕНЗАЛЬДЕГИДА С ДИЭТАНОЛАМИНОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИЕЙ

Губайдуллин Ринат Шавкатович

докторант (PhD),
Ташкентский химико – технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент.
E-mail: rinat3187@mail.ru

Алимухамедов Музаффар Ганиевич

д-р. техн. наук, проф.,
Ташкентский химико – технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: MGAI953@mail.ru

Адилов Равшан Иркинович

д-р. техн. наук, проф.,
Ташкентский химико – технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: adilov_ravshan@mail.ru

STUDY OF THE INFRARED SPECTRUM OF THE PRODUCTS OF THE REACTIONS OF DIETHANOLAMINE AND BENZALDEHYDE

Rinat Gubaydullin

PhD student
Tashkent Chemical Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Muzaffar Alimukhamedov

dr. tech. sciences , prof,
Tashkent chemical-technological institute,
Uzbekistan, Tashkent

Ravshan Irkinov

dr. tech. sciences , prof,
Tashkent Chemical - Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Синтезированы гидроксилазотсодержащие соединения на основе диэтанолamina и ароматического альдегида (бензальдегида). Определена молекулярная масса синтезированных олигомеров криоскопией. ИК-спектроскопией идентифицированы исходные вещества и конечный продукт реакции.

ABSTRACT

Hydroxyl nitrogen-containing oligomers based on diethanolamine and aromatic aldehyde (benzaldehyde) have been synthesized. The molecular weight of the synthesized oligomers was determined by viscosometry and cryoscopy. The IR spectra of the initial and final products were studied.

Ключевые слова: диэтаноламин, бензальдегид, гидроксилазотсодержащее соединение, криоскопия, ИК-спектр.
Keywords: diethanolamine, benzaldehyde, hydroxylase-containing oligomer, cryoscopy, IR spectrum.

Введение. Третичные амины являются традиционными катализаторами при производстве жёстких пенополиуретанов (ЖППУ). Основная масса катализаторов для жестких пен принадлежит к химическому классу третичных аминов [1]. Так как они ускоряют

реакции взаимодействия изоцианатов и с водой, и с гидроксилсодержащими соединениями. При получении жестких пенополиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров реакция гелеобразования

протекает с большой скоростью (из-за полифункциональности полиолов и изоцианатов), так что действия третичных аминов одинакового и при одностадийном, и при форполимерном методе.

Строение третичного амина оказывает большое влияние на его активность в процессе получения пены [2-3]. При оценке катализатора обычно рассматривают такие факторы, как его эффективность, упругость паров, растворимость, стоимость и наличие запаха. Эффективность катализатора обычно возрастает с ростом увеличения основности амина и с уменьшением пространственных препятствий у атома азота [4].

В зависимости от природы и условий проведения реакций при взаимодействии аминов с альдегидами могут образоваться различные азотсодержащие соединения [5-6]. Были синтезированы гидроксил-азотсодержащие соединения на основе моноэтаноламина и различных альдегидов [7]. Особое место занимает реакция гетероциклизации вицинальных аминспиртов с различными альдегидами и кетонами [8]. В зависимости от реакционной способности исходных реагентов процесс протекает от 4 до 12 часов. Выходы целевых продуктов составляют 65-95% [9-11]. При взаимодействии диэтаноламина с бензальдегидом образуются различные азотсодержащие осоединения. Образующийся продукт взаимодействия диэтаноламина с бензальдегидом представляет большой интерес и находит широкое применение при производстве эластичных и жестких пенополиуретанов в качестве каталитических систем.

Цель работы. Целью данной работы является изучение закономерностей образования продуктов конденсации диэтаноламина и бензальдегида.

Для синтеза гидроксилазотсодержащих соединений использовали бензальдегид, очищенный перегонкой в вакууме при остаточном давлении 10 мм.рт.ст и температуре 62-63°C [14]. Очищенный продукт имел $n_{D}^{20} = 1,5415$. Диэтаноламин использовали очищенный, имеющий $n_{D}^{20} = 1,4724$.

Гидроксилазотсодержащее соединение синтезировали по методике, описанной в работе [12]. Реакцию проводили в массе при молярных соотношениях бензальдегид:диэтаноламин=1:2 моль/моль. При комнатной температуре (20°C) в колбу загружали бензальдегид и затем при интенсивном перемешивании прикапывали диэтаноламин к бензальдегиду с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°C. Затем по окончании прикапывания диэтаноламина полученную смесь подвергали термообработке при 50°C в течении 0,5 часа. После термообработки при 50°C в течении 0,5 часа отгоняли воду в вакууме $P_{ост.} = 0,8-0,9$ кгс/см² при температуре не выше 70°C. Затем конечный продукт подвергали вакуум перегонке при остаточном давлении $P_{ост.} = 1,0-0,9$ кгс/см².

Контроль за ходом реакции осуществляли определением содержания гидроксильных групп [13-14], третичного азота [13-14], молекулярной массы [13-14], а также по изучению ИК спектров синтезированных веществ.

ИК-спектры исходных и синтезированных соединений снимали на ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100, используя тонкую пленку на призме прибора.

Очищенный вакуум перегонкой продукт имел следующие физико-химические свойства (Таблица 1).

Таблица 1.

Физико-химические свойства гидроксилазотсодержащего соединения

Молекулярная масса, ММ (криоскопия)	Гидроксильная группа (фталирование), ОН-	Содержание третичного амина в %, N
280	24,52	8,55
298*	22,8*	9,4*

- теоретически вычисленные данные

После вакуум-перегонки синтезированный продукт представляет собой жидкость жёлтого цвета с характерным запахом амина. Продукт реакции стабилен, при хранении в течении 4 месяцев не меняет своей вязкости.

На ИК-спектрах диэтаноламина (рис.1) имеются полосы поглощения ассоциированных гидроксильных групп при 3400-3200 см⁻¹, полоса поглощения при 1022 см⁻¹ указывает на то, что они первичные.

Полосы поглощения при 2820, 2735 см⁻¹ относятся к колебаниям метиленовых групп, связанных с кислородом и азотом соответственно. Полосы поглощения вторичной аминогруппы наблюдаются при 1697, 1653, 1597 и 1584 см⁻¹. Валентные колебания -CH₂- групп, связанных с полярными группами, наблюдаются при 1448, 1202, 1167 см⁻¹. Деформационные колебания -CH₂- групп наблюдаются при 745 см⁻¹.

Рисунок 1. ИК-спектр диэтанолamina

На ИК- спектрах (рис.2) бензальдегида имеются полосы поглощения ароматического кольца, связанного с -CHO при 3120, 1596, 1583, 1456, 1396, 1310,

1166, 687 см⁻¹. Ароматическое кольцо монозамещенное, имеются полосы поглощения при 1166 и 687 см⁻¹. Полоса поглощения при 1715, 1652 и 749 характерна для С=О альдегидных групп.

Рисунок 2. ИК-спектр бензальдегида

4. Baker J.W. , Bailey D.N. , J. Chem.Soc., , 4649, 4652,4663, 1957.
5. Адиллов Р.И. Закономерности образования мономерных и олигомерных продуктов взаимодействия моноэтаноламина и альдегидов, Кимё ва кимё технологияси, Спецвыпуск, 2016.
6. Адиллов Р.И. Образование гидроксилазот-, гидроксиламмонийсодержащих соединений и разработка технологии получения жёстких пенополиуретанов на их основе. Ташкент, 2019. С. 60.
7. Диссертация Тасанбаева Н.Е. «Синтез, исследование продуктов реакции альдегидов с моноэтаноламином и разработка пенополиуретана на их основе», 1986 г.
8. Хрусталёв Д.П., Газалиев А.М., Сулейменова А.А., Синтез 2-замещённых -1,3-оксазолидинов в условиях СВЧ-облучения. Известия Национальной академии наук Республики Казахстан, серия химическая. 2007. № 2.
9. Хрусталев Д.П. Синтез, строение и реакционная способность новых этинилсодержащих 1,3-оксазолидинов: Дис.канд. хим. Наук. Караганда, 2003. С. 60-63.
10. Фазылов С.Д., Газалиев А.М., Хрусталев Д.П. Взаимодействие глиоксаля с d-псевдоэфедрином // ЖОХ. 1999. Т. 69. вып. 11. С. 1931.
11. Хрусталев Д.П., Фазылов С.Д., Газалиев А.М. Стереоселективное взаимодействие эфедриновых алкалоидов с фенилпропиоловым альдегидом // Юбилейный сборник научных трудов « Проблемы химии Центрального Казахстана». Караганда, 1998. С. 138-141.
12. Гафаров А.М., Пунегина Л.Н., Логинова Н.И., Новикова С.С., Титов Н.К. Конденсация моноэтаноламина с формальдегидом. Изв.АН СССР, 1978, №9, с. 2189
13. Куренкова В.Ф. «Практикум по химии и физике полимеров» 1990 г. с. 214.
14. Торопцева А.М. «Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений» 1972 г. с. 127-128.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ
 $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Дадамухамедова Нилуфар Абдурашидовна

мл. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Абдикаюмова Мохинур Абдурашидовна

мл. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ахмаджонова Манзурахон Холдаровна

канд. физ.-мат. наук,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Абдумавлонова Муниса Тойир кизи

мл. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Тогашиаров Ахат Салимович

д-р техн. наук,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: elemen11@mail.ru

THE INVESTIGATION OF POLITERM SOLUBILITY OF THE SYSTEM
 $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nilufar Dadamuxamedova

Junior researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry of
the AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Mokhinur Abdikayumova

Junior researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry of
the AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Manzurakhon Akhmadjonova

Doctor of Science,
Institute of General and Inorganic Chemistry of the AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Munisa Abdumavlonova

Junior researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry of the AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Akhat Togasharov

Doctor of Science in Technics,
Institute of General and Inorganic Chemistry of the AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

С целью получения эффективного дефолианта хлопчатника исследовано физико-химические основы взаимодействия компонентов в системе дикарбамидохлорат натрия-аммония лимоннокислого трех замещенного-вода. На основе бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы на прямоугольном треугольнике и проекции на соответствующих боковых сторонах системы. На диаграмме растворимости нанесены изотермы через 10°C в интервале температур от (-10°C) до 60°C . На политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$. Система простого эвтонического типа. Полученные данные представляют интерес для получения эффективного, малотоксичного дефолианта.

ABSTRACT

For the physic-chemical substantiation of the process of obtaining an efficient operating defoliant the backbone of components of the system on the base dicarbamide of chlorate sodium and triammonium citrate. On the basis of binary systems and internal sections built polythermal solubility diagram of the system on a right triangle and the projection on the respective sides of the system. The diagram of solubility isotherms plotted in the temperature range of $(-10) \div 60^{\circ}\text{C}$ through 10° . The liquids surface consists of crystallization fields of initial components: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ and ice. The system is simple eutonic type. As a result of the conducted research the creation of new effective, gently acting on plants defoliant is revealed.

Ключевые слова: растворимость, система, дикарбамидохлорат натрия, аммоний лимоннокислый, диаграмма.

Keywords: solubility, system, dicarbamide of chlorates of natrium, triammonium citrate, diagram.

Для своевременной уборки урожая хлопка-сырца необходимо удаление листьев хлопчатника с помощью дефолиантов. На сегодняшний день в мире синтез комплекснодействующих дефолиантов со стимулирующей и физиологической активностью на основе малотоксичных веществ и их эффективное использование является актуальной задачей [1]. Большой проблемой хлопководства является отсутствие отечественных дефолиантов, которые отвечали бы всем требованиям сельского хозяйства и здравоохранения.

Для физико-химического обоснования процесса получения эффективного комплекснодействующего дефолианта на основе дикарбамидохлората натрия и аммония лимоннокислого 3-х замещенного изучена растворимость компонентов в системе $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в широком температурном и концентрационном интервале.

В наших исследованиях был применен $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, который синтезирован сплавлением карбамида с хлоратом натрия при мольном соотношении 1:2 [2]. После образования гомогенного расплава исходных компонентов, охлаждением выделены кристаллы соединения $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Нами исследована бинарная система $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температуры

от $-20,8$ до $100,0^{\circ}\text{C}$. На кривой растворимости системы были установлены ветви кристаллизации льда, карбамида, дикарбамидохлората натрия, которые согласуются с результатами [3].

Бинарная система $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 - \text{H}_2\text{O}$ изучена в интервале температур от $-18,0$ до 70°C . Политермическая диаграмма растворимости её характеризуется наличием трех ветвей кристаллизации льда, одноводного ($\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и безводного ($\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$) аммония лимоннокислого, которые пересекаются в двух двойных точках совместного существования двух твердых фаз. Эвтектическая точка системы соответствует температуре $-18,0^{\circ}\text{C}$, концентрации 47,6% H_2O и 52,4% $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$. Кроме того диаграмма растворимости показал, что аммоний лимоннокислый трехзамещенный хорошо растворим в воде. Данные хорошо согласуются с литературными [4].

Система $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследована нами визуально-политермическим методом с помощью восьми внутренних разрезов [5]. На основе политерм бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости вышеуказанной системы в интервале температур от $-22,5$ до $65,5^{\circ}\text{C}$ (рис.1).

Рисунок 1. Диаграмма растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ - H_2O

На политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$.

Установлены двойные и тройные точки системы, для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесных растворов (таблица 1).

Таблица 1.

Двойные и тройные точки системы $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ - H_2O

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист. °C	Твердая фаза
$\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$	H_2O		
70.0	-	30.0	9.0	$\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$
64.8	6.4	28.8	16.8	-//-
60.4	16.0	23.6	26.5	-//-
67.0	18.4	14.6	65.5	$\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$
60.6	19.6	19.8	42.8	-//-
57.2	20.0	22.8	34.2	$\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$
55.4	21.0	23.6	30.6	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$
40.2	26.4	33.6	26.0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$
21.0	42.0	37.0	30.2	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$
10.0	50.6	39.4	31.8	-//-
-	56.0	44.0	32.4	-//-
42.0	11.8	53.8	-17.0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
40.4	23.6	36.0	20.6	-//-
48.0	-	52.0	-20.8	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Лед}$
42.2	9.4	48.4	-22.5	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Лед} + \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
40.2	12.0	47.8	-22.0	$\text{Лед} + \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
30.6	23.4	46.0	-19.5	-//-
23.2	30.6	46.2	-18.5	-//-
12.2	39.4	48.4	-18.2	-//-
-	47.6	52.4	-18.0	-//-

Большую часть политермической диаграммы растворимости занимает поле кристаллизации аммония лимоннокислого трехзамещенного. Компоненты системы сохраняют свою индивидуальность и физиологическую активность.

Указанные поля сходятся в трех тройных неинвариантных точках системы. На политермической диаграмме состояния системы нанесены изотермы растворимости через 10°C при температуре (-10); 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60°C. Согласно приведенным данным, система относится к простому эвтоническому типу и в ней не наблюдается образование ни твердых растворов, ни новых химических соединений.

Как видно из диаграммы растворимости и данных таблиц, в интервале температур 9-26.5°C в системе кристаллизуются дикарбамидхлорат натрия и карбамид, при 65.5÷42.8°C дикарбамидхлорат натрия и аммоний лимоннокислый трехзамещенный, а при 34.2°C совместно кристаллизуются дикарбамидхлорат натрия, карбамид и аммоний лимоннокислый трехзамещенный и при 30.6°C карбамид и аммоний

лимоннокислый трехзамещенный. При температуре 26.0°C совместно кристаллизуются карбамид, одноводный аммоний лимоннокислый трехзамещенный и аммоний лимоннокислый трехзамещенный, а при 30.2÷32.4°C система характеризуется наличием одноводного аммония лимоннокислого трехзамещенного и аммония лимоннокислого трехзамещенного. В интервале температур -17.0÷20.6°C в системе совместно кристаллизуется карбамид и аммоний лимоннокислый трехзамещенный, при -20.8°C карбамид и лед, при -22.5°C карбамид, лед и одноводный аммоний лимоннокислый трехзамещенный и а при -22.0÷-18.0°C лед и одноводный аммоний лимоннокислый трехзамещенный.

Таким образом, данные полученные изучением взаимодействия компонентов в водной системе с участием дикарбамадхлората натрия и аммония лимоннокислого 3-х замещенного, представляют интерес получения эффективного, малотоксичного дефолианта хлопчатника благодаря содержанию в своем составе физиологически активных групп.

Список литературы:

1. Teshae F., Khaitov B. Effect of defoliant and fertilizers on yield and quality of upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.) // Journal of Cotton Research and Development (CRDA). – India - 2015. – № 1 - Pp. 57-60.
2. Askarova M.K., Shukurov J.S., Tukhtaev S. Solubility in systems comprising sodium dicarbamidochlorate, monoethanolamine acetate, ethanol and acetamiprid // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – Moscow, 2018 Vol. 63. – № 2. pp. 260-264.
3. Shukurov Zh.S., Ishankhodzhaev S.S., Askarova M.K., Tukhtaev S. Solubility in the $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ system // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2010, Vol.55, N.10, pp.1630-1633.
4. Тоғашаров А.С., Тухтаев С. Политерма растворимости системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // Узбекский химический журнал. Ташкент, 2012. – №2. – С 15-18.
5. Трунин А.С. Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод / Куйбышевский политехн. Инс-т.–Куйбышев: 1977, 94 с. Деп. в ВИНТИ № 584-78.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СЕНСОРА**Даминов Гулом Назиркулович**

канд. хим. наук, доц. кафедры методики преподавания химии
Джизакский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Джизак
E-mail: golibdaminov2021@gmail.com

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

PhD, доцент,
Андижанский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: muhamatdin@mail.ru

Анварова Сурайё Бахтиеровна

студент
Джизакского государственного педагогического института,
Республика Узбекистан, г. Джизак

Буриев Рашидбек Уктамжонович

магистрант, кафедра Химии,
Андижанский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: boriyevrashid3@gmail.com

METHODOLOGY OF OBTAINING THE CATALYST OF THE THERMOCATALYTIC SENSOR**Gulom Daminov**

Candidate of chemical sciences, Associate professor,
Djizzakh State Pedagogical Institute,
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Mukhamatdin Mamarakhmonov

PhD, Associate professor, department chemistry,
Andijan State University
Republic of Uzbekistan, Andijan

Surayo Anvarova

Student
of Jizzakh State Pedagogical Institute,
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Rashidbek Buriyev

Master,
Department Chemistry Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

В данной статье приведена технология изготовления селективного термokatалитического сенсора, для контроля состава транспортных выбросов. Чувствительный элемент прибора состоит из спирали из литого остеклованного платинового микропровода.

ABSTRACT

This article describes the technology of manufacturing a selective thermocatalytic sensor for monitoring the composition of transport emissions. The sensing element of the device consists of a spiral made of a cast vitrified platinum microwire.

Ключевые слова: технология, прибор, селективный термокаталитический сенсор, контроль, чувствительный элемент, состав транспортных выбросов, платиновый микропривод, катализатор, оксид алюминия.

Keywords: technology, device, selective thermocatalytic sensor, control, sensitive element, composition of transport emissions, platinum microdrive, catalyst, aluminum oxide.

В опытах изучались каталитические характеристики платины, палладия и ряда индивидуальных оксидов и их смесей. В качестве носителя был использован оксид алюминия. Приготовление катализаторов производили по специально разработанной инструкции, которая состояла в пропитке носителя растворами индивидуальных солей (нитраты, карбонаты или оксалаты) с последующим высушиванием (в течение 3 часов при 120°C) и прокаливанием при температуре разложения солей в токе воздуха (в течение 3 часов). Платиновые катализаторы были приготовлены пропиткой носителя водным раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим высушиванием в течение 3 часов при 120°C и прокаливанием при 500°C на воздухе в течение 3 часов. Катализатор чувствительного элемента, обеспечивающий высокую чувствительность и стабильность работы термокаталитического сенсора на СО и углеводороды должен окислять более 99 % определяемого компонента при непрерывной подаче к его поверхности анализируемого газового потока и сохранять работоспособность в широком интервале температур [1, 2]. Подробный анализ литературных данных показал, что вышеперечисленным требованиям должны удовлетворять катализаторы на основе

металлов платиновой группы и оксиды металлов Cd, Mo, Zn, Cu, Ni, Mn, Co и др., которые достаточно стабильны в процессе окисления горючих газов.

В экспериментах по подбору селективных катализаторов для термокаталитических сенсоров на СО и углеводороды были приготовлены образцы на основе Pt, Pd, оксидов металлов: Cd, Mo, Zn, Cu, Ni, Mn, Сои их смесей, которые являются активными катализаторами окисления компонентов выхлопных и дымовых газов таких как СО, Н₂ и углеводороды. Эксперименты по изучению их активности и селективности по оксиду углерода (II) и углеводородам проводили в широком интервале их концентрации в присутствии водорода [3].

Термокаталитический метод и сенсор на его основе, используемый для определения в газовой фазе СО и углеводородов, должен характеризоваться высокой селективностью к отдельным компонентам многокомпонентных выхлопных и дымовых газов. В табл. 1 представлены свойства оксидов металлов, использованных в качестве катализаторов окисления СО и углеводородов, из которых видно, что рассмотренные оксиды характеризуются большим расстоянием между атомами металла и кислорода в их молекулах.

Таблица 1.

Некоторые свойства веществ, используемые в качестве катализаторов процесса окисления

Химическая формула	Расстояние между атомами металла и О ₂ , Å	Разность электроотрицательностей	Ширина запрещенной зоны
MoO ₃	1,87	1,8	2,9
ZnO	1,99	2,0	3,3
CuO	1,95	1,5	1,4
NiO	2,09	1,9	1,9
MnO ₂	1,84	1,8	0,6
CoO	2,40	2,5	2,2
Al ₂ O ₃	1,78	2,0	7,3

Эксперименты по подбору катализатора для термокаталитических сенсоров СО и углеводородов проводились на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора, схема которой приведена на рис.1.

Основными узлами установки являются: реактор (1) с катализатором (2), устройство для ввода анализируемых газов (пробоотборник, газовый хроматограф) (3). Реактор представляет собой трубку

из термостойкого стекла, снабженную электрообогревателем (4). Температура в реакторе регулировалась терморегулятором (5) с точностью ±1,0 °С. Контроль за изменением температуры осуществляли при помощи термопары, подключенной к милливольтметру (6). При проведении опытов газозо-воздушная смесь из баллона (7) через реометр (8) поступала в реактор (1).

Рисунок 1. Схема установки для подбора катализаторов для чувствительного элемента термокаталитического сенсора на CO

Пройдя через находящийся в реакторе слой катализатора (2) реакционная смесь попадает в пробоотборник (3), откуда периодически с помощью крана-дозатора ее определенная порция направляется в хроматографическую колонку (9). Газ-носитель из баллона (10), пройдя через тонкий регулятор (11), блок подготовки газа (БПГ) (12) и кран дозатора пробоотборника попадает в хроматографическую колонку. При вводе пробы поток газа-носителя пройдя через петлю крана-дозатора отбирает определенную порцию газо-воздушной смеси [4, 5].

Контроль за степенью окисления горючего компонента осуществляется снятием хроматограммы

смеси до и после прохождения ее через слой катализатора. Для контроля процессов окисления использован хроматограф ЛХМ-8МД с ионизационно-пламенным детектором.

Условия хроматографирования продуктов окисления: колонка длиной 3 м с внутренним диаметром 3 мм, заполненная 15% - ным апиезоном-L на хроматоне, температура колонки 50 °С, скорость газа-носителя 40 мл/мин. Количества отдельных компонентов в смеси определяют по построенному градуировочному графику.

Список литературы:

1. Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // Рос. Хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). - 2008. - т. LII. - №2. - С. 113.
2. Williams D.E. Sensors and Actuators B. 1999. - v. 57. - p 1-16.
3. Takada Tadashi, Tanjou Hiromasa, Saito Tatsuo, Harada Kenji. Sensors and Actuators B. – 1995. - v. 25. - № 3 - p. 548-551.
4. Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия. - 1988. – 320 стр.
5. Абдурахманов Э., Тиллаев С., Даминов Г., Абдурахманов Б. Изучение влияния различных факторов на чувствительность термокаталитического сенсора. // Текущие проблемы аналитической химии и экологии: Материалы II Республиканской научно-практической конференции. – Самарканд. - 2006.- Б. 122 - 123.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИИЗОЦИАНАТА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ФЕНИЛ-АЗО-ТИМОЛАМИ

Ибрагимов Абдумалик Азизович

*соискатель,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: butayev_85@mail.ru*

SOME CHARACTERISTICS OF THE INTERACTION OF DIISOCYANATE WITH SUBSTITUTED PHENYL-AZO-THYMOLES

Abdumalik Ibragimov

*PhD Researcher,
Tashkent chemical-technological institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Разработаны и изучены химические поведения по N-H реакционным центрам неизвестных производных N,N'-гексаметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] : N,N'-диметиллирование, N,N'-диэтиллирование, N,N'-диизопропилирование производных и установлены вероятные направления указанных реакций. Среди полученных соединений выявлены препараты, обладающие красящими свойствами, которые рекомендованы в качестве пигментов лакокрасочных материалов и синтетических полимерных материалов, а некоторые из них рекомендованы для использования в химической промышленности.

ABSTRACT

The chemical behavior of N-H reaction centers of unknown derivatives of N, N-hexamethylene bis - [(x-phenyl-azothymolyl) -carbamates] has been developed and studied: N, N' - dimethylation, N, N' - diethylation, N, N' - diisopropylation of derivatives and the probable directions of the indicated reactions have been determined. Among the compounds obtained, preparations have been identified that have coloring properties, which are recommended as pigments for paints and varnishes and synthetic polymeric materials, and some of them are recommended for use in the chemical industry.

Ключевые слова: диизоцианат, N-H реакционные центры, N,N'-диметиллирование, N,N'-гексаметилен бис-(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматы

Keywords: diisocyanate, N-H reaction centers, N, N-dimethylation, N,N'-hexamethylene bis- (x-phenyl-azothymolyl) -carbamates

Последние исследования производных карбаматов и бис-карбаматов, проводимые в нынешнее время, связаны не только с теоретическими, но и с практическими потребностями. В этой связи, производные карбаматов представляют несомненный интерес как вещества, обладающие различной биологической активностью. Они широко применяются в сельском хозяйстве в качестве гербицидов, инсектицидов, фунгицидов, бактерицидов, красителей, ростостимуляторов и мн. др. Особой интерес представляет использование этих соединений в медицине в качестве противовирусных, противоопухолевых, противовоспалительных, сосудорасширяющих, антиаритмических и других фармацевтических препаратов [1 - 3].

Поэтому развитие этой отрасли в органической химии является высочайшей актуальной проблемой, требующий новых разработок синтеза, технологии и научно-обоснованных подходов. Синтез новых со-

единений на основе производных замещенных тимолов и изоцианатов, а также их практическое применение имеют широкие перспективы в решении первоочередных задач развития, прежде всего химической промышленности.

Реакции изоцианатов с соединениями содержащими активный атом водорода, все больше привлекают внимание исследователей. Это связано с тем, что среди продуктов данных реакций обнаружены соединения, обладающие различными разнообразными полезными свойствами [4 - 7].

В настоящее время по реакционной способности изоцианатов имеется несколько обзоров [8, 9]. Однако, кинетика и механизм этих реакций до сих пор еще остаются мало изученными.

Моно- и диизоцианаты относятся к числу соединений, обладающих исключительно супер высокой реакционной способностью. Наибольшей реакционной способностью по отношению к изоцианатам

обладают первичные, вторичные и третичные спирты, а также фенолы и их производные.

В последнее время появились ряд работ, в которых расширенным методом Хюккеля проверен расчет электронной структуры некоторых промежуточных комплексов в реакциях изоцианатов с нуклеофильными соединениями [10 - 12].

Продолжая синтез производных бис-карбаматов, на основе замещенных азофенолов и нафтолом нам представилось интересным изучить реакции

диизоцианата с замещенными производными фенол-азо-тимололами.

Реакции диизоцианата (I) с гексаметилендиизоцианатом замещенными азотимололами (II) проводились при мольном соотношении реагентов 1:11=1:2, при температуре 25 - 33 °С, в течение 3,0 - 3,5 часов, в присутствии диметилформамида и триэтиламина.

Реакция протекает по следующей схеме:

где X: 2-CH₃-, 2-Cl-, 4-NO₂;

В результате реакций образуются N,N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолоило)-карбаматов], представляющие собой ярко окрашенные высокоплавкие вещества, трудно-растворимые в воде и других доступных легко летучих органических растворителях, что подтверждает наличие двух карбаматных групп и тимольных остатков.

Как видно из таблицы 1, выхода N,N'-гексаметилен-бис-[(X-фенил-азо-тимолоило)-карбаматов] очень высок.

Высокие выходы полученных производных бис-азо-карбаматов, обусловлено высокой плотностью и легкой подвижностью электронного облака сопряженной (N=C=O) группы, что приводит к увеличению положительного заряда на атоме углерода изоцианатной группы, обладая атаку этого атома нуклеофильным агентом, а также отсутствием стерических препятствий.

Таблица 1.

Некоторые физико-химические параметры производных бис-азо-карбаматов

Структурная формула и название	Выход, %	Т.пл., °С	R _f	M _m	Брутто формула	Элементный анализ, N, %	
						Вычисл.	Найд.
N,N'-гексаметилен-бис-[(2-метилфенил-азо-тимолоил)-карбамат]	94,6	241-242	0,79	704	C ₄₂ H ₅₂ N ₆ O ₄	11,93	11,62
N,N'-гексаметилен-бис-[(2-хлорфенил-азо-тимолоил)-карбамат]	96,2	217-218	0,70	745	C ₄₀ H ₄₆ Cl ₂ N ₆ O ₄	11,27	11,03
N,N'-гексаметилен-бис-[(4-нитрофенил-азо-тимолоил)-карбамат]	98,5	236-237	0,66	766	C ₄₀ H ₄₆ N ₈ O ₈	14,62	14,31

Строение впервые синтезированных N,N'- гексаметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолоило)-карбаматов]

доказано методами ИК-спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа (табл.2.).

Таблица 2.

Спектральные данные производных бис-Х-фенил-азо-тимолило-карбаматов. R-OOCNH-(CH₂)₆NHCOOR

R-	ИК-спектр, ν см ⁻¹				
	$\begin{array}{c} \text{--N--} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \\ \text{O} \end{array}$	- N=N-	$\begin{array}{c} \text{--N--C--O--} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	-(CH ₂) ₆ -
2-метилфенил-азо-тимолило-	3297	1698	1576	1291	760-720
2-хлорфенил-азо-тимолило-	3302	1697	1574	1293	755-723
4-нитрофенил-азо-тимолило-	3305	1696	1572	1290	758-726

В ИК-спектре N,N'-гексаметилен бис-[(х-фенил-азо-тимолило-карбаматов)] характерными является появление полос поглощения валентных колебаний –NHCOO (1290-1293 см⁻¹); C=O групп в карбаматов (1696-1698 см⁻¹); N-H (3297-3305 см⁻¹); -N=N-групп (1572-1576 см⁻¹); -(CH₂)₆- групп (755-726 см⁻¹) (табл. 3).

Надо подчеркнуть, что при проведении технологии получения N,N'-полиметилен-бис-[(х-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] реакция взаимодействия гексан-1,6-диизоцианата с орто- и пара-Х-фенил-азо-тимолом протекала без выделения побочных вредных газов (Cl₂, CO, CO₂, NO и др.).

С целью установления оптимальных условий синтеза производных бис-(Х-фенил-азо-тимолило-карбаматов) изучено влияние различных технологических факторов: продолжительности реакции, температуры, природы растворителя на выходы целевых продуктов. Для выяснения влияния продолжительности реакции проведены опыты с гексан-1,6-диизоцианатом при температуре 30 ± 0,2 °С, продолжительность процесса меняли от 1 до 4 часов (рис.1).

Рисунок 1. Влияние продолжительности реакции на выход бис-(Х-фенил-азо-тимолило) карбаматов

Из полученных результатов установлено, что оптимальной продолжительностью реакции, обеспечивающей наибольший выход продукта является 3,5 часа.

Рисунок 2. Влияние температуры на выход бис-(X-фенил-азо-тимолов)-карбаматов

Изучение влияния температуры на выходы целевых продуктов проводилась путем проведения реакции при охлаждении и при различных температурах реакционной среды (рис.2).

Как видно, из рисунка 2 при проведении реакции при 0 °C выходы целевых продуктов составляли от 5 до 7 %. С повышением температуры выход стал возрастать, так при температуре 15 °C выход составлял от 15 до 27 %, при температуре 23 °C с 45-57%, а при 27 °C до 99,0 %.

Высокие выходы при температуре 27 °C можно объяснить, по-видимому тем, что при такой температуре подвижность реакционного центра N-H групп высокая, что обуславливает отсутствие внутри и межмолекулярной водородной связи. При этом определенное количество растворителя связывается и активируется – N=C=O группа и свободная $\ddot{O}$ -группа с гексан-1,6-диизоцианатом

с последующим образованием производных бис-азо-тимолов-карбаматов.

Для изучения влияния природы растворителя помимо диметилформа-мида использовали ряд электронодонорных растворителей (ТГФ, пиридин, бензол, диоксан, ацетонитрил) поддерживающих ионизацию реагирующих компонентов, что видимо, существенно интенсифицировали реакцию.

Диизоцианаты реагируют с замещенными производными тимола в индифферентном растворителе при комнатной температуре с выделением тепла. Экспериментально установлено, что на выходы N,N'-полиметилена бис-[(X-фенил-азо-тимолов)-карбаматов] существенное влияние оказывает природа растворителя. Так, с увеличением дипольных моментов апротонных биполярных растворителей выход целевого продукта менялся в следующем порядке: ДМФА=3,8>пиридин=2,2>ТФ=1,7 (рис.3).

Рисунок 3. Зависимость выхода бис-x-фенил-азо-тимолов-карбаматов от растворителей

Установлено, при 30 °С гексан-1,6-диизоцианат в диметилформамиде легко реагирует с $H\ddot{O}-$ содержащими тимолами с образованием N,N'-гексаметилен бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов]. Согласно принципу растворения «Подобное в подобном» взаимодействие диметилформамида с гетероциклами протекает особенно региоселективно, что видимо, способствовало образованию прочных стабильных устойчивых комплексов между $-N=C=O$ и $H\ddot{O}-$ группами тимола.

Таким образом, установлено, что биполярные апротонные растворители с большими дипольными моментами и высокой диэлектрической проницаемостью способны образовывать прочные донорно-

акцепторные комплексы, которые способствует увеличению выхода целевых продуктов.

Установлено, что в процессе реакции специфической сольватации с карбонильным углеродом изоцианатной группы основность HO- группы тимолов усиливается за счет донорно-акцепторного комплексобразования. Так, в ТГФ и диоксане реакция идёт с более низким выходом целевого продукта A_N присоединения, чем в диметилформамиде. Сольватация же ДМФА с пиридином идёт легче, чем ТГФ и диоксаном, поэтому выход увеличивается. Таким образом, установлено, что оптимальными условиями для реакции образования N,N'-полиметилена бис-[(X-фенил-азо-тимолило)-карбаматов] являются: температура – 30°С; растворитель ДМФА; продолжительность – 3,5 ч.

Список литературы:

1. Махсумов А.Г., Шукуров А., Ташпулатов Ю.Т., Меликузиев. В-(пропан-1-ил-окси)-α-азонафталин в качестве красителя для ацетатных волокон // Авт. св-ва, № 927795, от 14.01.1981 г.
2. Махсумов А.Г., Махсумова Н.А., Мухаммедов Х.А., Аскарлов М.Н. Аллиловый эфир 4-оксизобензола в качестве красителя для окрашивания ацетатных нитей в массе // Авт.св-ва № 1408766 от 08.08.1988 г.
3. Махсумов А.Г., Шукуров А., Пулаткариева А.Т., Махмудов А., Искандарова Г.Т., Блатштейн Г.Б. 2-аллиловый эфир 1-фенилазонафталин в качестве красителя для ударопрочных полистиролов // Авт. Св-ва, №1235862 от 08.02.1986 г.
4. Махсумов А.Г., Хайдарова З.Г., Лутфуллаев С., Рахматов Х.Р., Сулаймонов Б.И. Технология получения новых красителей и их свойства // «Кимёвий технология назорат ва бошқарув», 2007, № 1. С. 22-26.
5. Штамбург В.Г., Клон Е.А., Плешкова А.П., Авраменко В.И. Синтез и алколиз N-алкокси-N-алилоксипроизводных карбаматов, мочевины // Изв.АНРФ, сер.хим., 2003, № 10. С. 2132-2140.
6. Mailltt Playali, Saniere Zarent, Nicolai Eric. Получение арилкарбаматов, применение и использование // Заявл. 284-3750 Франция, МПК⁷, С 07 Д 405/12, А 61 К 31/495. Заяв. 23.08.2002 г. опубл. 27.02.2004.
7. Хайлов В., Бранут Б. Введение в технологию основного органического синтеза // «Химии», 1969. С. 295-298.
8. Moszczynski Wiclaw. Пестицидная активность ариловых эфиров N-алкилкарбаминовой кислоты // Organica. Pranauk. Ingot. Organ// 1980. С. 53-58.
9. Энтелис С.Г., Нестеров О.В. «Кинетика и механизмы реакций изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород» // Успехи химии, 1966, т. XXXV, вып. П.С. 2178-2203.
10. Entelis S.G., Nesterov O.V., Tiger R.P. Mechanism of the effect of the effect of organotin Catalysts in a reaction between-N=C=O and Hudroxy Groups // J.Cell. plastp., 1967. S. 360-362.
11. Басканов Ю.А., Мельников Н.Н. Синтез и физиологическая активность на растениях изопропиловых эфиров некоторых арилкарбаминовых кислот. – ЖОХ, 1954, № 24, вып. 2. С. 376-379.
12. Швешова - Шиловская К.Д., Мельников Н.Н. Максимова З.Н., Захарова Т.С., Бочарова Л.П. Синтез и инсектицидные свойства эфиров некоторых карбамидных кислот // ЖОХ, 1962, 32, № 10. С. 3230-3232.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО АЗОКРАСИТЕЛЯ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Исмаилов Бобурбек Махмуджанович

докторант кафедры
Химическая технология переработки нефти и газа
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: boburbek.89@mail.ru

Махсумов Абдухамид Гафурович

д-р хим. наук, профессор,
Ташкентский химико-технологический институт,
кафедра "Химическая технология переработки нефти и газа",
Республика Узбекистан, г. Ташкент

TECHNOLOGY FOR OBTAINING A NEW AZO DYE FOR ORGANIC MATERIALS

Boburbek Ismailov

Doctoral student of the department
of Chemical technology of oil and gas refining,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Abduhamid Makhsumov

Doctor of Chemical Sciences, professor of
the department of Chemical technology of oil and gas refining,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В работе рассматривается технология способ получения эффективного, с высоким выходом 1,3-дипропаргильного диэфира 6-(фенил-азо)-резорцина и изучены его физико-химические свойства.

ABSTRACT

In this article, we consider the technology of a method for obtaining an effective, with a high yield 1,3-dipropargyl diether of 6- (phenyl-azo)-resorcinol and studied its physicochemical properties.

Ключевые слова: азофенол, 1,3-дипропаргильный диэфир 6-(фенил-азо)-резорцин, физико-химические свойства, элементный анализ.

Keywords: azophenol, 1,3-dipropargyl diether of 6- (phenyl-azo)-resorcinol, physicochemical properties, elemental analysis.

Мировой спрос на азокрасители растет изо дня в день. С целью расширения ассортимента красителя используемых почти во всех отраслях народного хозяйства, прежде всего в химической, в сельском хозяйстве, в технике, а также в фармации и медицине, применяются производные азофтаола и азофенола. Они считаются важным компонентом для придания окраски синтетическим, природным волокнам, пластмассам, бумаге, пленке, кожевенным деревянным материалам и многим другим предметам [2, 5].

Наличие в молекулах азофеноловых соединениях атомы азота, тройную ($-C \equiv C - N$) связей, повышает физиологическую, фармакологическую, биологическую активность, одновременно снижая токсичность, а также проявляет антимикробные, противоязвенные, антигрибковые, антивирусные и мн.др. свойства [4].

В настоящее время они необходимы для окрашивания природных и синтетических волокон, пластмасс, бумаги и многое другое [2, 3].

Поэтому синтез и разработка новой технологии получения азокрасителя на сегодняшний день является актуальной задачей.

В литературе описан [1] синтез различных –N – S –ацетиленовых соединений с концевой тройной связью. Однако, сведения о синтезах диацетиленовых соединений азобензола нами не найдены, эти малоизвестные соединения по существу представляют

новый вид соединений, свойства которых не изучены. В связи с этим, нами получены производные 1,3-дипропаргилового диэфира азобензола, взаимодействием с бромистым пропаргилем в присутствии органического растворителя ацетона, поташа и 6-(фенил-азо)-резорцина по схеме:

Полученные производные 1,3-дипропаргилового диэфира 6-(фенил-азо)-резорцина - кристаллические окрашенные вещества, хорошо растворимые во многих органических растворителях и нерастворимые в воде.

Физико-химические параметры производного 1,3-дипропаргилового диэфира 6-(фенил-азо)-резорцина (I) приведены в табл.

Таблица 1.

Физико-химические параметры 1,3-дипропаргилового диэфира 6-(фенил-азо)-резорцина (I)

Структурная формула	выход, %	Т.пл., °C	R _f	Брутто формула	M _м	Элементный анализ, %	
						Вычислено	Найдено
						N	N
<p style="text-align: center;">(I)</p>	91,3	165-166	0,62	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	290,32	9,65	9,51

Очистку 1,3-дипропаргилового диэфира 6-(фенил-азо)-резорцина проводили с помощью препаративной тонкослойной хроматографии на Al₂O₃ в системе бензол:метанол=2:10.

Технология получения 1,3-дипропаргилового диэфира 6-(фенил-азо)-резорцина (I)

Технологический процесс получения 1,3-дипропаргилового диэфира 6-(фенил-азо)-резорцина в качестве красителя для полиэтилена осуществляется

непрерывным способом. В реактор №1, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и помещают 6-(фенил-азо)-резорцина и поташа, свежеперегнанного бромистого пропаргила, ацетона и смесь нагревают до кипения в течение 1 часа при перемешивании. Реакционную смесь выдерживают при 90°C ещё 8 часа. После охлаждения реакционную смесь фильтруют и полученный смесь сушат в сушилке, после упаривания растворителя, массу в дробилку и собирают кристаллы. (рис. 1)

1-реактор; 2- обратный холодильник; 3-емкость для пропаргилбромистый; 4-емкость для растворитель; 5-емкость для фильтра; 6-емкость для отхода; 7-барабанная сушилка; 8-дробилка; 9-емкость для готового продукта.

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема производства 1,3-дипропаргилового диэфира 6-(фенил-азо)-резорцина

Таким образом, полученный препарат 1,3-дипропаргильный диэфир 6-(фенил-азо)-резорцин рекомендуется использовать при производстве эмалей и других лакокрасочных материалов, предназначенных для окраски металлических, деревянных и других поверхностей внутри помещений, а также поверхностей, подвергающихся воздействию к атмосферному воздействию.

Вывод. В заключение, на основе изученных результатов исследований разработана эффективная технология производства 1,3-дипропаргилового диэфира 6-(фенил-азо)-резорцина и на ООО «Шуртанском газохимическом комплексе» Кашкадарьинской области РУз использовалась в качестве красителя для окраски полиэтилена высокой плотности.

Список литературы:

1. Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М., Абсалямова Г.М., Мирзаахмедова М.А. Ацетиленовые изотиоцианаты: синтез, свойства и их биологическая активность // Узбекский химический журнал. Ташкент-2019. -№ 6. - С. 59-70.
2. Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Синтезы на основе 2,2¹-дипропаргилового диэфира азобензола, строение и его красящие свойства // Ж.: «Узбекского журнала нефти и газа» научно-технический журнал, Ташкент- 2020 г., №2 – С.72-77.
3. B. Ismailov, A. Makhsumov, N. Valeeva - Synthesis of derivative pyrazols based on 2,2¹-diproparghyl ether azobenzene, structure and its coloring properties // "Proceedings of the International conference on integrated innovative development of Zarafshan region: Achievements, challenges and prospects" // Navoi-2019 y., 27-28 November. - PP.361-366.
4. Makhsumov A.G., Valeeva N.G., Nabiev U.A., Ismailov B.M. Synthesis of new bromine acetylene dithiocarbamates derivatives and their growth-stimulating activity // <http://www.jcreview.com/?mno=93870>. J.: Journal of Critical Reviews, ISSN-2394-5125, Vol 7, Issue 4, 2020- PP.113-119.
5. Rozhin Rowshanpour and Travis Dudding. Azo synthesis meets molecular iodine catalysis J.Royal Society of chemistry. DOI: 10.1039/D1RA00369K (Paper) RSC Adv., 2021, 11, 7251-7256.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ И КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ α -АМИНОКЕТОНОВ

Курбанов Мингникул Жумагулолович

канд. хим. наук, доц. кафедры химии,
Каршинского госуниверситета,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: kurbanovmj@mail.ru

Рахматова Гузал Ботировна

канд. техн. наук,
Каршинского инженерно-экономического института,
Республика Узбекистан, г. Карши.
E-mail: rahmatova85guzal@mail.ru

APPLICATION OF THE TEMPERATURE AND CONCENTRATION DEPENDENCE OF THE EFFECTIVENESS OF INHIBITORS BASED ON α -AMINO KETONES

Mingnikul Kurbanov

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor of the Department of Chemistry,
Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Guzal Rakhmatova

Candidate of Technical Sciences,
Karshi Engineering and Economic Institute,
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

Исследованы антикоррозионные свойства α -аминокетоны тиаинданового и тioxроманового ряда в растворе 15%-ной соляной и 20%-ной серной кислоты. Установлено, что исследуемые соединения в этих средах проявляют высокие защитные свойства при кислотной коррозии.

ABSTRACT

The anticorrosive properties of α -amino ketones of the thiaindane and thiochroman series in a solution of 15% hydrochloric and 20% sulfuric acid have been studied. It was found that the compounds under study in these environments exhibit high protective properties against acid corrosion.

Ключевые слова: тиаиндан, тioxроман, ингибитор, аминокетоны, коррозия, гравиметрия, вторичный амин.
Keywords: thiaindane, thiochroman, inhibitor, amino ketones, corrosion, gravimetry, secondary amine.

Повреждение стальных компонентов коррозией является неотложной проблемой, которая требует должного внимания и мудрости научного сообщества, чтобы избежать экономических и социальных потерь. Это вызывает серьезную озабоченность в промышленности из-за риска для целостности завода и снижения эффективности нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих заводов. Применение ингибиторов коррозии является одним из эффективных методов предотвращения коррозии. Исследования ингибиторов коррозии являются важными долгосрочными инвестициями и имеют стратегическое значение в связи с экономическим и экологическим

аспектом коррозии. В нашей стране достигнуты значительные успехи в разработке теории защиты металлов от коррозии ингибиторами, полученными целенаправленным синтезом. С целью направленного синтеза получения наиболее эффективных гетерополифункциональных соединений, используемых в качестве ингибитора коррозии, мы приступили к систематическому изучению поведения органических соединений с различными гетероатомами и функциональными группами. Предполагается, что ингибирование коррозии в растворе происходит за счет адсорбции ингибитора на поверхности металла.

Характер адсорбции определяется различными факторами, такими как тип агрессивной среды, природа и заряд металла, заряд и дипольный момент ингибитора и т.д. Сложный характер коррозии, а также адсорбции затрудняет предвидение единого механизма адсорбции. Как было предложено несколькими авторами, взаимодействие между протонированной формой ингибитора и отрицательно заряженной поверхностью раздела металл-раствор создает защитную пленку, которая предотвращает контакт металла с агрессивной средой (физическая сорбция) [1, 16657-16668], [2, 82-95]. Применение гравиметрического метода определения антикоррозионных характеристик синтезированных ингибиторов, несмотря на некоторые его ограничения, он простой и информативностью позволяют напрямую оценивать эффективность действия ингибиторов без применения сложного и дорогостоящего оборудования, получая при этом большой массив данных за короткие сроки испытания [3, 1270-1298]. В данной части исследования определены ингибирующие свойства α -пиперидино-5-ацетил-2-метил-1-тиаиндан (АИТ-1), α -морфалино-5-ацетил-2-метил-1-тиаиндан (АИТ-2), α -пиперидино-6-ацетил-1-тиохроман (АИТ-3) и α -морфалино-6-ацетил-1-тиохроман (АИТ-4) при различной температуре. Ингибирующие свойства соединений исследовались гравиметрическим способом на образцах из трубной стали Ст-3, размером 40x20x3 мм. Коррозионно-

агрессивной средой служили растворы 15%-ной HCl, и 20%-ной H₂SO₄, 1М HCl и 1М H₂SO₄. Полученные результаты приведено ниже в виде таблицы.

В таблице 1 представлены результаты изучения ингибирующего действия АИТ-1 и АИТ-2 в растворах 15%-ной HCl и 20%-ной H₂SO₄ при 20⁰С. Как видно из данных таблиц по времени, с повышением концентрации эффективность ингибиторов увеличивается. В растворе серной кислоты эффективность АИТ-1 и АИТ-2 несколько выше, чем в соляной кислоте. Зависимость коэффициента торможения коррозии Ст-3 в 15% HCl и 20% H₂SO₄ при 20⁰С от концентрации изучаемых соединений АИТ-1 и АИТ-2, с добавлением 10⁻⁴ моль/л (25 мг/л) ингибитора скорость растворения резко снижается. При дальнейшем увеличении концентрации ингибитора от 4x10⁻³ до 2x10⁻³ моль/л (100 до 500 мг/л) коэффициент торможения почти остается одинаковым. В растворе серной кислоты эффективность ингибиторов возрастает примерно прямолинейно с увеличением концентрации ингибитора. Коэффициент торможения ингибиторов АИТ-1 и АИТ-2 при концентрациях 1x10⁻⁴ и 4x10⁻⁴ моль/л во времени возрастает. При повышении температуре защитное действие α -аминокетон-1-тиаинданового и 1-тиохроманового ряда соляной и серной кислотах непрерывно возрастает. В таблице 1 приведено результаты исследования ингибирующей способности АИТ-1 и АИТ-2.

Таблица 1.

**Результаты исследования ингибирующей способности соединений типа АИТ
при 20 °С в 15% HCl и 20% H₂SO₄**

Шифр ингибитора	Количество ингибитора мг/л	Время, час	15% HCl			20% H ₂ SO ₄		
			K _{г/м²ч}	γ	Z%	K _{г/м²ч}	γ	Z%
АИТ-1	50	2	0,84	23,80	95,80	1,84	16,64	93,99
		4	0,89	23,59	95,76	0,97	30,61	96,73
		6	0,84	27,26	96,33	0,95	31,78	96,85
	100	2	0,46	43,47	97,70	0,87	35,97	97,22
		4	-	-	-	0,93	31,93	96,86
		6	-	-	-	0,92	32,82	96,95
	250	2	0,48	41,66	97,60	0,50	62,60	98,40
		4	0,33	55,26	98,12	0,45	66,00	98,48
		6						
		6	0,38	60,26	98,34	0,45	67,11	98,50
	500	2	0,48	41,66	97,60	0,48	65,20	98,46
		4	0,36	58,33	98,28	0,36	82,50	98,78
		6	0,31	73,87	98,64	0,39	77,43	98,70
	1000	2	0,55	36,36	97,25	0,38	82,36	98,78
		4	0,45	46,66	97,85	0,34	87,35	98,85
		6	0,39	58,71	98,29	0,36	83,88	98,80
АИТ-2	25	2	1,15	17,39	94,25	0,95	32,94	96,96
		4	1,16	18,10	94,47	-	-	-
	100	2	0,89	22,47	95,55	0,89	35,16	97,15
		4	0,78	26,92	96,28	-	-	-

Шифр ингибитора	Количество ингибитора мг/л	Время, час	15% HCl			20% H ₂ SO ₄		
			K _{г/м²ч}	γ	Z%	K _{г/м²ч}	γ	Z%
	250	2	0,59	33,89	97,05	0,53	59,05	98,30
		4	0,49	42,85	97,66	-	-	-
	500	2	0,48	41,66	97,60	0,34	92,05	98,91
		4	0,39	53,84	98,14	-	-	-
	1000	2	0,35	57,14	98,25	0,20	156,5	99,36
		4	0,38	55,26	98,19	-	-	-

Повышение концентрации исследуемых соединений в растворе до 1000 мг/л (0,004 моль/л) способствует росту их защитного действия до 95,3-99,6%. Защитные действия ингибиторов АИТ-3 и АИТ-4 в серной кислоте выше, чем в соляной кислоте. Как видно из данных таблицы 2 изучаемые ингибиторы АИТ-3 и АИТ-4 проявляют высокое ингибирующие действия (92-98%) в 15%-ном HCl и в 20%-ном H₂SO₄ даже при такой незначительной концентра-

ции как 50 мг/л. Наиболее эффективными ингибиторами коррозии в растворе HCl являются соединения с морфолиновым радикалом (АИТ-4), которые уже при концентрации 50 мг/л в системе уменьшает скорость коррозии в 30 раз, а при концентрации 1000 мг/л в 50 раз. АИТ-4 (табл.2) проявляет более высокие величины степени защиты (Z%) в растворах со всеми кислотными добавками, что, очевидно, связано с формированием более прочных защитных пленок на поверхности стали.

Таблица 2.

Результаты исследования эффективности ингибиторов коррозии при 20 °С в 15% HCl и 20% H₂SO₄

Шифр ингиби-тора	Коли-чество ингибитора, мг/л	Время час	15% HCl			20% H ₂ SO ₄		
			K _{г/м²ч}	γ	Z%	K _{г/м²ч}	γ	Z%
АИТ-3	50	2	1,77	11,31	91,15			
		4	1,50	14,00	92,86			
		6	1,17	19,61	94,90			
	1000	2	0,94	21,29	95,30	0,40	78,25	98,72
		4	0,68	30,88	96,76	0,35	84,86	98,82
		6	0,59	38,88	97,42	0,52	58,12	98,91
АИТ-4	50	2	0,68	29,42	96,60	0,44	71,14	98,59
		4	0,58	36,20	97,23	0,26	114,2	99,12
		6	0,48	47,79	97,90	0,33	91,58	98,91
	1000	2	0,50	40,02	97,50	0,17	184,0	99,46
		4	0,30	70,00	98,57	0,15	198,0	99,49
		6	0,30	76,46	98,69	0,14	215,8	99,54

Эффективность ингибиторов АИТ-1, АИТ-2, АИТ-3 и АИТ-4 в предотвращении коррозии стали Ст-3 в 1000 мг/л в 15% HCl и 20% H₂SO₄ был прежде всего проверен с использованием измерений потери веса при 60-95,5°С после 6 ч погружения. Потеря веса образцов из стали Ст-3 до и после погружения может быть использована для оценки таких параметров коррозии, как скорость коррозии (γ) и эффективность ингибирования (Z%) при различных концентрациях, с использованием следующих

уравнений и полученные результаты приведены в таблице 3.

$$K = \frac{m_1 - m_2}{s \cdot t} \cdot 1000 \text{ г/м}^2$$

где: m₁ – масса образца до испытания в граммах, m₂ – масса образца после испытания в граммах, s – площадь поверхности образца в квадратных метрах (м²) и t- продолжительность опыта, в час.

Таблица 3.

**Результаты исследования эффективности ингибиторов коррозии
при различной температуре в 15% HCl и 20% H₂SO₄**

Шифр ингибитора	Среда %	Количество ингибитора мг/л	Время час	60°C			95,5°C		
				K _{г/м²ч}	γ	Z%	K _{г/м²ч}	γ	Z%
АИТ-3	HCl 15%	1000	1	-	-	-	61,74	51,4	88,05
			2	3,16	106,50	99,06			
			4	3,01	122,53	99,18			
			6	3,81	106,91	99,06			
АИТ-4	HCl 15%	1000	1	-	-	-	68,66	46,19	79,84
			2	7,07	51,46	98,06			
			4	6,06	63,14	98,42			
			6	6,74	59,20	98,31			
АИТ-3	H ₂ SO ₄ 20%	1000	1	-	-	-	5,38	543,5	99,82
			2	1,28	338,64	99,70			
			4	1,35	372,07	99,73			
			6	1,20	394,78	99,75			
АИТ-4	H ₂ SO ₄ 20%	1000	1	-	-	-	8,30	351,6	99,72
			2	3,01	144,01	99,31			
			4	3,37	149,05	99,33			
			6	2,90	163,36	99,39			

С повышением температуры до 60-90°C (табл.3.) ингибирующие действия АИТ-3 и АИТ-4 в соляной кислоте возрастает, а далее слабеет. В серной кислоте повышение температуры до 90-95°C способствует улучшению ингибирования коррозионного процесса. При этом степень защиты возрастает от 98,66% ($\gamma=74-184$ при 20°C) до 99,8% ($\gamma=201-542$ при 95°C). Изучаемые соединения по своим защитным свойствам стабильны во времени в растворах соляной и серной кислот. Как видно из полученных результатов исследуемые ингибиторы уже при концентрации 1000 мг/л в соляной кислоте 75-140 раз, а при концентрации 50 мг/л в соляной кислоте тормозят коррозию Ст-3 в 12-32 раза. Повышение температуры

в исследуемых растворах защитное действие ингибиторов типа АИТ соляной и серной кислот непрерывно возрастает.

Зависимость потери массы от времени для стали Ст.3. в 20% H₂SO₄ с ингибиторами изображены на рисунки 1. Из полученных графиков видно, что величина потеря массы металла значительно уменьшаются в присутствии ингибиторов по сравнению с контрольным раствором кислоты. Также было установлено, что скорость коррозии находится в обратной зависимости от концентрации ингибиторов и увеличивается вместе с повышением температуры для всех испытываемых композиций ингибиторов типа АИТ.

Рисунок 1. Зависимость потери массы от времени для стали Ст.3. в 20% H₂SO₄

Чтобы подтвердить возможность образования комплекса In-Fe, использовали УФ - спектры поглощения, полученные данные из 1М раствора H₂SO₄, содержащего 1000 мг/л ингибиторов АИТ-4 до и после 6 часов погружения стали и приведены полученные спектры на рисунке 2. В рисунке показано

Рисунок 2. УФ-спектры 1М раствора H₂SO₄, содержащего 1000 мг/л ингибитора АИТ-4

отклонение значений поглощения и их интенсивности. После погружения стали в раствор для ингибиторов АИТ-4 наблюдаются увеличение абсорбции. Это свидетельствует о формировании комплекса между Fe²⁺ и функционально-активными группами ингибиторов. Образование этого комплекса может быть причиной

наблюдаемого отклонения в абсорбции и его значения интенсивности, и это может быть причиной антикоррозионной активности ингибиторов. Сканирующие электронные микрофотографии (СЭМ) изображения были сделаны для оценки защитной способности АИТ-4 в отношении коррозии стали Ст-3 в 1 М НСl. На рисунке 3 показаны сканирующие

электронные микрофотографии поверхности погруженной в 1 М НСl в отсутствие и в присутствии ингибитора АИТ-4, чтобы подтвердить эффективность АИТ-4 в качестве ингибитора коррозии. Пониженная скорость коррозии стали Ст-3 в 1 М НСl в присутствии АИТ-4 четко подтверждается меньшим количеством трещин на рисунке 3.

*Без ингибитора в растворе
1М НСl*

*С ингибиторами в растворе
1М НСl*

Рисунок 3. СЭМ-микрофотография стали Ст-3 в 1 М НСl + АИТ-4

Таким образом, в ходе гравиметрического исследования антикоррозионных возможностей ингибиторов синтезированных на основе реакций взаимодействия бромацетил-1-тиаинданов и бромацетил-1-тиохроманов с вторичными циклическими аминами установлены их ингибирующее действие кислотной коррозии конструкционной углеродистой стали марки Ст-3. У всех синтезированных ингибиторов присутствие атома серы связанного с одной стороны с фенилом и с другой стороны полуароматического цикла передает молекулы способность

к прочной хемосорбционного типа адсорбции, благодаря чему ингибиторы типа АИТ проявляют довольно высокие защитные свойства. Ингибиторы α -аминокетонов 1-тиаинданового и 1-тиахроманового ряда являются эффективными ингибиторами и они могут быть использованы при очистке поверхности стали от ржавчины, минеральных отложений, при кислотной обработке нефтегазодобывающих скважин и других отраслях народного хозяйства.

Список литературы:

1. A. Kokalj, S. Peljhan, M. Finšgar, I. Milošev, What determines the inhibition effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH corrosion inhibitors on copper., J Am. Chem. Soc. 132 (2010) 16657–16668.
2. M. Finšgar, D. Kek, Merl, 2-mercaptobenzoxazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution: electrochemistry, 3D-profilometry, and XPS surface analysis, Corros. Sci. 80 (2014) 82–95.
3. S. Nešić, W. Sun, 2.25 – Corrosion in acid gas solutions, in: J.A.R. Tony (Ed.), Shreir's Corrosion, Elsevier, Oxford, 2010, pp. 1270–1298.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ФРАКЦИИ АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА ХРОМАТО – МАСС – СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Муртазаев Ферузбек Исматович

ассистент,
Каршинский инженерно – экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: feruz.murtazayev@bk.ru

Махмудов Мухтор Жамолович

д-р хим. наук, доцент,
Бухарский инженерно – технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: makhmudov.mukhtor@mail.ru

Наубеев Темирбек Хасетуллаевич

канд. хим. наук,
Каракалпакский государственный университет
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: timan05@mail.ru

DETERMINATION OF THE PETROL-CONTAINING FRACTION OF AUTOMOTIVE PETROL BY CHROMATO - MASS - BY THE SPECTROMETRIC METHOD

Feruzbek Murtazayev

Assistant,
Karshi Engineering and Economics Institute,
Republic of Uzbekistan, Karshi

Mukhtor Makhmudov

Doct. Chem. Sci., Associate Professor,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Temirbek Naubeev

Cand. Chem. Sci.,
Karakalpak State University
Republic of Karakalpakstan, Nukus

АННОТАЦИЯ

Рост автомобильного парка и связанное с ним увеличение загрязнения окружающей среды предъявляют все более жесткие требования к качеству вырабатываемых бензинов в части их экологических свойств. В обзоре рассмотрены современные методы снижения содержания бензола в автомобильных бензинах до уровня, соответствующего современным экологическим требованиям.

ABSTRACT

The growth of the automobile fleet and the associated increase in environmental pollution impose increasingly stringent requirements for the quality of produced gasoline in terms of their environmental properties. The review considers modern methods of reducing the content of benzene in motor gasoline to a level that meets modern environmental requirements.

Ключевые слова: бензин, ароматические углеводороды, бензол, гидрирования, гидроизомеризация, алкилирования, экстракция, риформинг.

Keywords: gasoline, aromatic hydrocarbons, benzene, hydrogenation, hydroisomerization, alkylation, extraction, reforming.

Введение. В мире из года в год спрос на автомобильный бензин растет из-за увеличения количества автомобильных транспортных средств.

В результате увеличение спроса на моторное топливо приводит к увеличению вредных выбросов в атмосферу. Многие развитые страны Америки, Европы и других под защитой экологии ужесточают требования к топливу [1-2].

При производстве экологически чистого автомобильного бензина, который сохраняет свою химическую и дисперсионную стабильность в различных эксплуатационных условиях, необходимо обосновать ряд решений в этой области, в частности определить влияние химического состава и коллоидно-химических свойств отечественных автомобильных бензинов на их экологические и эксплуатационные свойства; изучение коллоидно-химических закономерностей получения диспергирующих модификаторов улучшающих качество бензина на основе легких бензиновых фракций, а также получение компаундированием их с фракцией тяжелого топлива новых бензиновых композиции; разработка оптимальных условий процесса получения бензина, отвечающих современным экологическим требованиям на основе местного низкооктанового бензина.

На сегодняшний день по разработке новых видов топлив в нефтегазовой промышленности в республике достигнуты теоретические и практические результаты. В этом направлении на основе проведенных работ по разработке нефтепродуктов и применению нетрадиционных способов для интенсификации процессов переработки достигнуты важные результаты. В этом аспекте, в частности, важную роль играет научное исследование, направленное на производство бензина, отвечающего современным экологическим требованиям, на основе местного низкооктанового бензина [3-4].

Объекты и методы исследования. Объектом исследований был автомобильный бензин АИ-80 (А80), выпускаемый Бухарским нефтеперерабатывающим заводом.

Методы исследования. Приведены использованные в работе классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, молекулярную массу, функциональный состав; изучить процессы, протекающие в исходном автомобильном бензине и в бензине, подвергнутом различным процессам облагораживания: фракционирования и гидроизомеризации; установить химические составы, структуру, химическую природу и их стабильность.

Перегонка автомобильного бензина проведена по ГОСТ 2177-99.

Индивидуальный химический состав автомобильного бензина и ее фракции определены с помощью хромато – масс – спектрометрического метода, в приборе Agilent 8890/5977B GC/MSD.

Результаты и их обсуждение. С целью уменьшения в составе объекта исследования содержания бензола и ароматических углеводородов нами из бензина АИ-80 путем фракционной перегонки отогнаны низкокипящие фракции, в которых высокое содержание бензола.

Хотя температура кипения бензола 80°C, перегонка проводилась до 110°C, т.к. учитывалась упругость его паров.

Для исследования индивидуального состава низкокипящих фракций бензина с целью определения количественного содержания бензола в каждой полученной фракции использовали метод газожидкостной хроматографии. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, бензола после 110°C почти не остается, а также в этой фракции бензина есть часть толуола. Так как наша цель в составе бензина уменьшить не только количество бензола (до 1%), а также уменьшить содержание ароматических углеводородов (до 35%), поэтому мы для процесса гидроизомеризации как сырье использовали фракцию бензина н.к. – 110°C.

Таблица 1.

Материальный баланс перегонки автобензина АИ-80 по фракциям и содержания бензола

№	Фракция	Количество, мл	Количество бензола%, об.
1.	Исходный бензин	100	7,67
2.	до 70°C	33	11,92
2.	от 70 до 80°C	11	10,09
3.	от 80°C до 90°C	9	10,85
4.	от 90°C до 100°C	8	8,61
5.	от 100°C до 110°C	11	6,11
7.	Остаток в колбе	28	0,73

Результаты исследования фракционной перегонки бензина АИ-80 и некоторые физико-химические

характеристики фракций бензина представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Содержание углеводородов в бензине АИ-80 и его фракциях

№	Наименование образцов	Объём, мл	Показатель преломления	Плотность, г/см ³	Содержание углеводородов, % масс.		
					ароматических	n-парафиновых	изо-парафиновых + нафтеновых
1	Бензин АИ-80	100	1,4452	0,751	47,35	12,3	52,65
2	Фракция н.к. – 110°C	72	1,4355	0,722	48,22	11,4	40,38
3	Фракция выше 110°C	28	1,4650	0,788	46,48	3,8	49,72

Из полученных результатов видно (табл. 1 и табл. 2), количества бензола в составе автомобильного бензина выше и для уменьшения ее нужно извлечь бензолсодержащую фракцию бензина (н.к. – 110°C) и с помощью новых или традиционных методов (экстракция, экстракционный дистилляция, адсорбция и т.д.) нужно уменьшить количество из бензольной фракции.

Закключение. Согласно требованиям государственных стандартов на нефтепродукты определено качество отраслевого бензина АИ-80.

Установлено, что для улучшения экологических и эксплуатационных характеристик и соответствия бензина требованиям Евростандарта-5, необходимо удаление излишков ароматических углеводородов и доведения их до 35% масс., а количество бензола должно быть не более 1% об. Выполненные экспериментальные работы отвечали этим требованиям.

Список литературы:

1. Махмудов М.Ж., Нарметова Г.Р. Снижение количества бензола в автобензине АИ-80 растворителями ДМФА и ДМСО методом селективной экстракции // Научный вестник СамГУ. – 2016. – №5. С. 94-98.
2. Махмудов М.Ж. Извлечения бензола из автомобильного бензина с экстракционным методом // «XXI асп – интеллектуал авлод асри» худудий илмий-амалий анжумани. – Бухоро-2015. 233-235 б.
3. Махмудов М.Ж., Нарметова Г.Р., Хайитов Р.Р. Выделение ароматических углеводородов из автомобильного бензина с целью доведения его качества до норм Евро-5 // Технологии нефти и газа научно – технологический журнал. – 2017. – №1. С. 20-22.
4. Махмудов М.Ж., Мирзаева М.М., Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р. Определение сорбционной емкости синтетического цеолита NaX в динамических условиях из жидкой фазы по ароматическим углеводородам бензина // Узбекский химический журнал. – 2016. – №3. С. 35-39.

**ВЫДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА
С ЦЕЛЬЮ ДОВЕДЕНИЯ ЕГО ДО НОРМ ЕВРО-5****Муртазаев Ферузбек Исматович**

ассистент,
Каршинский инженерно – экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: feruz.murtazayev@bk.ru

Махмудов Мухтор Жамолович

д-р хим. наук, доцент,
Бухарский инженерно – технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: makhmudov.mukhtor@mail.ru

Наубеев Темирбек Хасетуллаевич

канд. хим. наук,
Каракалпакский государственный университет
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: timan05@mail.ru

**ISOLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS FROM AUTOMOTIVE GASOLINE
WITH THE PURPOSE OF BRINGING IT TO EURO-5 STANDARDS****Feruzbek Murtazayev**

Assistant,
Karshi Engineering and Economics Institute,
Republic of Uzbekistan, Karshi

Mukhtor Makhmudov

Doct. Chem. Sciences, Associate Professor,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Temirbek Naubeev

Cand. Chem. Sci.,
Karakalpak State University
Republic of Karakalpakstan, Nukus

АННОТАЦИЯ

Ароматические углеводороды способны более сильно адсорбироваться на специально подобранных адсорбентах, чем парафиновые и нафтеновые углеводороды, на этом основано их адсорбционное выделение из нефтяных продуктов. Объектом исследования был низкооктановый автомобильный бензин с повышенным содержанием ароматических углеводородов и силикагель марки КСК. Определена емкость активированного силикагеля КСК по различным парафиновым и ароматическим сорбатам криоскопическим методом в жидкой фазе, с целью деароматизации автомобильного бензина адсорбционным методом. Проведя процесс частичной деароматизации исходного бензина с содержанием ароматических углеводородов – 48,78%, удалось снизить их содержание до 34,65%.

ABSTRACT

Aromatic hydrocarbons are capable of more strongly adsorbed on specially selected adsorbents than paraffinic and naphthenic hydrocarbons, on this based their adsorption allocation from petroleum products. The object of the study was low-octane gasoline with a high content of aromatic hydrocarbons and silica gel KSK. Determined capacity of activated silica gel KSK, for various paraffinic and aromatic sorbates by cryoscopic method in the liquid phase, in order to dearomatization of gasoline by absorption method. After the process of partial dearomatization of the original gasoline, containing aromatic hydrocarbons – 48,78%, managed to reduce their content to 34,65%.

Ключевые слова: бензин, адсорбент, деароматизация, ароматические углеводороды.

Keywords: petrol adsorbent dearomatization, aromatic hydrocarbons.

В последние годы к экологическим свойствам автомобильных бензинов стали предъявлять очень жесткие требования. Применение экологически чистых модифицированных бензинов в автомобилях наряду с совершенствованием конструкции и рабочего процесса двигателей позволит обеспечить минимальное количество токсичных веществ в отработанных газах [1].

Экологический стандарт Евро-1 стал первым шагом к улучшению экологической ситуации. С 1992 г. он действовал в странах ЕС, Японии и США. Был отменен в 1995 г., заменой стал Экологический стандарт Евро-2, который значительно ужесточил требования к топливу и к уровню выброса токсинов дизельными и бензиновыми двигателями.

Экологический стандарт Евро-3, где допустимые показатели выброса загрязняющих атмосферу веществ были снижены сразу на 30 – 40%. В экологическом стандарте Евро-4, где новые Евро, нормы жестче предыдущих на 65 – 70%.

Экологический стандарт Евро-5 в Европе действует с 2009 г. Для этого класса уже начали производить новый тип топлива, который будет содержать минимальное количество примесей, загрязняющих окружающую среду [2].

Основными требованиями, предъявляемыми к качеству автомобильных топлив, являются снижение содержания серы и ароматических углеводородов [3].

Всемирной топливной Хартией предлагается нормировать как общее содержание ароматических углеводородов, так и отдельно. В настоящее время для перехода на Евростандарты и производство экологически чистого автобензина основной задачей считается нормирование в его составе содержания ароматических углеводородов, в первую очередь бензола.

Как известно [4], существуют различные методы выделения ароматических углеводородов: азеотропная перегонка, экстрактивная перегонка, экстракция и адсорбционное выделение. Нами для выделения аренов автомобильного топлива выбран более простой, доступный и универсальный метод адсорбционного выделения.

Ароматические углеводороды способны более сильно адсорбироваться на специально подобранных адсорбентах, чем парафиновые и нафтеновые углеводороды; на этом основано их выделение из нефтяных продуктов.

Разделение сложных смесей при помощи адсорбционного метода в лабораторной практике применяют уже давно – с 1903 г. Метод предложен русским ученым М.С. Цветом [5].

Адсорбенты, применяемые для извлечения ароматических углеводородов из нефтяных фракций, должны обладать большой избирательной способностью, механической прочностью, длительным сроком службы; они должны легко регенерироваться, быть химически инертными по отношению к

разделяемым компонентам и экономически доступными. Исследование различных адсорбентов для разделения смеси толуол – изооктан показало, что наибольшей селективностью обладают активированный уголь, оксид алюминия и силикагель. Однако малая прочность угля затрудняет применение его для адсорбции в жидкой фазе. В промышленности для выделения ароматических углеводородов используют силикагель [6].

Объекты и методы исследования: В работе использован комплекс классических и современных методов исследования.

Объектом исследования был низкооктановый автомобильный бензин с повышенным содержанием ароматических углеводородов и силикагель КСК.

Проведенными многолетними исследованиями в ИОНХ АН РУз в области выделения ароматических углеводородов из нефтяных фракций и газоконденсатов установлено, что оптимальным адсорбентом для извлечения аренов, является силикагель крупнопористый КСК, обработанный по специальной методике [6] и характеризующийся следующими параметрами: насыпной вес 0,39 г/см³, удельная поверхность 338 м²/г, истинный удельный вес 0,611, объем пор 1,19 см³/г, средний радиус пор 7,0 нм, пористость 70%, влагоемкость при 20°C – 2,5%, при 40°C – 4,6%, при 60°C – 7,8%, при 100°C – 119%.

Активирование сорбента заключается в следующем: измельченный силикагель необходимой фракции заливается концентрированной соляной кислотой и слегка нагревается при постоянном перемешивании. После охлаждения силикагель промывается дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион – Cl⁻; к промытому силикагелю приливается перекись водорода и оставляется на 4 часа. Обработанный силикагель высушивается до воздушно – сухого состояния, а затем прокаливается при 170°C в течение 6-ти часов.

Определялась емкость активированного силикагеля КСК по различным парафиновым и ароматическим сорбатам криоскопическим методом в жидкой фазе (разработка ИОНХ АН РУз) [6]. Суть метода заключается в депрессии температуры кристаллизации раствора вещества в циклогексане при прохождении через слой сорбента в стеклянной хроматографической колонке. Фильтраты собирают по 10 г и определяют температуру застывания (t_3). Температуры 2%-ного раствора (t_2) и очищенного циклогексана (t_1) углем БАУ определяют заранее. По формуле определяют молярные проценты, которые затем пересчитываются на весовые.

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} * 100\%$$

По данным А.В. Киселева [8], преимущественная адсорбция ароматических углеводородов на силикагеле объясняется образованием молекулярных

соединений (π -комплексов) между бензолом – электронодонорной молекулой и силикагелем – электроноакцепторным и протонно-донорным адсорбентом.

Образование комплексного соединения ароматических углеводородов с ионами на поверхности адсорбента происходит вследствие возникновения

дипольного момента в электронейтральной молекуле ароматических углеводородов под влиянием электростатического поля поверхности адсорбента.

Групповой углеводородный состав бензина определенный адсорбционно-криоскопическим методом приведён в табл. 1.

Таблица 1.

Содержание углеводородов в бензине и низшей фракции

№	Наименование	Содержание углеводородов, % масс.		
		ароматических	н-парафиновых	изо-парафиновых+ наф- теновых
1	Бензин	48,78	26,82	24,4

Угруппенный опыт по деароматизации исходного бензина проводили адсорбционным методом. Количество силикагеля КСК брали в соответствии с определенной их динамической емкостью (табл. 2).

Как видно из приведенных данных силикагель КСК не адсорбирует другие углеводороды, кроме ароматических. Исключение составляет тетралин, т.к. он гибридного строения – циклогексан с бензолом.

Таблица 2.

Динамическая емкость активированного силикагеля КСК по различным углеводородам

Адсор- бент	Условия предварит. обработки	Емкость г/100г по											
		н-гексану		изооктану		декалину		тетралину		бензолу		нафталину	
	t°C, час	до про- скака	полная	до про- скака	полная	до про- скака	полная	до про- скака	полная	до про- скака	полная	до про- скака	полная
КСК	170°C, 6 час	0	0	0	0	0	0	0	1,35	0	2,00	2,00	4,25

В адсорбционную колонку (рис. 1) засыпали 600 г активированного соляной кислотой высушенного силикагеля КСК.

1 – штатив, 2 – стеклянная колонка, 3 – адсорбент, 4 – приемник

Рисунок 1. Адсорбционная колонка

Налили петролейный эфир в количестве 100 мл с температурным пределом к.к. – 70°C для снятия теплоты смачивания сорбента. Как только петролейный эфир полностью смочил сорбент, в колонку залили

рассчитанное количество автомобильного бензина и элюировали его со скоростью 0,4 объема в час.

Для чистоты эксперимента петролейный эфир взят с температурным пределом к.к. – 40°C с целью исключения в нем присутствия ароматических углеводородов. Элюирование продолжали до полного истечения бензина.

В качестве десорбирующей жидкости использован этиловый спирт, как обладающий значительной специфической энергией адсорбции.

Присутствие аренов в фильтрате отмечали формалиновой реакцией: в пробирку помещали 1 мл 98%-й бесцветной серной кислоты, добавляли 2 – 3 капли 10%-го раствора формалина и столько же продукта. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтой. Яркое – красное окрашивание указывало на появление в отобранной фракции аренов. Концом проведения опыта считается появление чистого этилового спирта.

Полученную смесь удаленных из бензина ароматических углеводородов с этиловым спиртом в делительной воронке отмыли дистиллированной водой, высушили прокаленным синтетическим цеолитом NaA. Выделенный излишек углеводородов может быть использован в качестве сырья для нефтехимического синтеза.

Результаты и их обсуждение: Определенная динамическая емкость по бензолу КСК исходного и КСК активированного HCl приведена в табл. 3.

Таблица 3.

Динамическая емкость активированного силикагеля КСК по бензолу

Сорбент	Термообработка, °С	Емкость, % масс
КСК, исх.	170°С, 6 час	1,45
КСК, акт.НС1	170°С, 6 час	2,0

Как видно из приведенных данных, емкость активированного силикагеля выше – 2,00% против 1,45.

На рис. 2 приводится выходная кривая активированного силикагеля КСК по бензолу.

Рисунок 2. Выходная кривая активированного силикагеля КСК по бензолу

Исходя из полученных данных в дальнейшей работе для деароматизации автомобильного топлива использовали активированный силикагель.

Проведя процесс частичной деароматизации исходного бензина с содержанием ароматических углеводородов – 48,78%, удалось снизить их содержание до 34,65% (табл. 4).

Таблица 4.

Содержание ароматических углеводородов до и после частичной деароматизации бензина

Наименование	Ароматические углеводороды, (% масс)
Бензин исходный	48,78
Бензин частично деароматизированный	34,65

По нормам Евро-5 в бензине содержание бензола должно быть не более 1% (об.). Методом газо-жидкостной хроматографии определили количество бензола в полученном бензине. Содержание бензола в составе деароматизованного бензина составило – 1,52%. Исходя из вышеизложенных экспериментальных данных следует, что необходимо удаление согласно требованиям Евро-5 порядка 7,2% масс. бензола. Для этого расчетным путем установлено количество цеолита NaX, необходимое для проведения процесса деароматизации и проведен сам процесс.

Таким образом, достигнуто требование Евро-5 к низкооктановому автомобильному бензину и достигнуто содержание бензола 1% об.

Выделенный избыток бензола может быть использован для различных целей: в качестве реактива, для нефтехимического синтеза и др.

Как видно из приведенных данных, активированный силикагель является избирательным адсорбентом по отношению к ароматическим углеводородам. Согласно проведенным нами исследованиям путём частичной деароматизации автомобильного бензина с помощью адсорбента силикагеля КСК удалось снизить содержание ароматических углеводородов до – 34,65%, что удовлетворяет нормам стандарта Евро-5 (не более 35%) и цеолитом NaX – содержание бензола (не более 1%).

Список литературы:

1. Лиханов В.А., Сайкин А.М. Снижение токсичности автотранспортных дизелей. – М.: Колос, 1994. – 224 с.
2. Хазиев А.А. Современные требования к качеству автомобильных бензинов // Сб. трудов по матер. 66-ой научно-методич. и научно-исслед. конф. МАДИ (ГТУ) – М.: МАДИ (ГТУ), 2008. – С. 212–215.
3. Картошкин А.П. Топливо для автотракторной техники: справочник: учеб. пособие / А.П. Картошкин – М.: Академия, 2012. – 192 с.
4. Сулимов А.Д. Выделение ароматических углеводородов из нефтяного сырья. Новая техника нефтяной промышленности. Москва, Гостехиздат, 1959. – 61 с.
5. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. – М.: Изд-во АН СССР, 1946. – 273 с.

6. Рябова Н.Д. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975. – 144 с.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 448 с.
8. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. Минск, Изд-во «Наука и техника», 1997. – 248 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИЙ ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

Мухиддинов Баходир Фахриддинович

*д-р хим. наук, профессор кафедры “Химическая технология”
Навоийского государственного горного института,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: bozorboyev1983@mail.ru*

Негматов Сайибжан Садикович

*академик АН РУз, Заслуженный деятель науки РУз,
научный руководитель ГУП “Фан ва тараққиёт”
Ташкентского государственного технического университета,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Тилавова Лола Инатилловна

*Базовый докторант ГУП “Фан ва тараққиёт”,
Ташкентского государственного технического университета,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

RESEARCH OF TECHNOLOGICAL AND THERMAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITIONS OBTAINED ON THE BASIS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WASTE WITH POLYETHYLENE

Bahodir Muhiddinov

*DSc, professor of department "Chemical Technology"
of the Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

Sayibjan Negmatov

*Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Honored Scientist of the Republic of Uzbekistan,
Scientific Director of the State Unitary Enterprise "Fan va taraqqiyot"
in Tashkent State Technical University,
Uzbekistan, Tashkent*

Lola Tilavova

*Researcher for State Unitary Enterprise "Fan va taraqqiyot",
Tashkent State Technical University,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье приводятся результаты по исследованию технологических и термических характеристик композиций полученных на основе отходов полиэтилентерефталата и полиэтилена, таких как показателя текучести расплава, температуры плавления и теплостойкости по Вику. Дериватографическим методом изучены термические характеристики композиции полиэтилентерефталата с первичным и вторичным полиэтиленом. Определены его температура разложения, скорость разложения, количество энергии израсходованной для разложения полимерных композиций. Установлено, что композиции полиэтилентерефталата со вторичным полиэтиленом более термостабильны, чем композиции полиэтилен-терефталата с первичным полиэтиленом.

ABSTRACT

The article presents the results on the preparation of compositions based on waste polyethylene terephthalate and polyethylene and the study of their melt flow rate, melting point and heat resistance according to Vic. The thermal characteristics of the composition of polyethylene terephthalate with primary and secondary polyethylene were studied by the derivatographic method. Its decomposition temperature, decomposition rate, and the amount of energy consumed for the decomposition of polymer compositions were determined. It was found that the compositions of polyethylene terephthalate with secondary polyethylene are more thermostable than compositions of polyethylene terephthalate with primary polyethylene.

Ключевые слова: полиэтилен, полиэтилентерефталат, отходы, композиция, текучесть, расплав, температура плавления, теплостойкость, термостабильность разложения.

Keywords: polyethylene, polyethylene terephthalate, waste, composition, fluidity, melt, melting point, heat resistance.

Введение

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) нашёл широкое применение в химической промышленности для изготовления изделий различного назначения, в том числе волокон, плёнки и композиционных материалов. Объем его применения столь велик, что одной из важнейших проблем является утилизация отходов, возникающих при его переработке, и особенно, после эксплуатации изделий из него. Количество отходов при производстве и переработке волокна достигает 15%, а при изготовлении ПЭТФ плёнки -40%, различных контейнеров для упаковки жидкости, порошков и пасты различного назначения-45% [1-5]. Отходы ПТЭФ делятся на технологические отходы и изношенные изделия. Технологические отходы возникает при производстве плёнки и волокна. Они используются для получения композиционных материалов и изделий на его основе для снижения себестоимости изделий. Довольно широко для утилизации отходов ПЭТФ применяется экструдер [6].

Данная работа посвящена исследованию технологических и термических характеристик композиций, полученных на основе отходов полиэтилентерефталата с полиэтиленом.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования служил полиэтилентерефталат (ПЭТФ) в виде выбывших из употребления бутылок из под напитков, которые измельчали ножевой дробилкой. Размер ПЭТФ-хлопьев составил 5-10 мм, при этом его насыпная плотность равна 200-300 кг/м³. Использовали полиэтилен (первичный) марки ПЭВП I-1561, синтезированный в Шуртанском химическом комплексе.

Композиции ПЭТФ с ПЭ готовили в шнековом экструдере в интервале температур 160-225⁰С с оборотом шнека 31об/мин. С определенным соотношением

ПТФЭ:ПЭ сперва механически смешивали, потом пропустили через шнековый экструдер. Полученную расплавленную смесь после охлаждения пропустили через гранулятор. Далее полученные гранулы при одинаковых условиях пропускали 3-4 раза через экструдер для равномерного распределения компонентов ПЭТФ:ПЭ.

Динамический термический анализ образцов проводили в воздушной среде на дериватографе «Labsys evo SETARAM ТГ ДТА ДСК+1600» в интервале температур 20-700⁰С со скоростью нагрева 5 град/мин, навеска образцов 100 мг, инертное вещество - спектрально чистая окись алюминия.

Теплостойкость образцов по Вику определяли в виде таблеток, полученных прессованием порошка при $P=5 \cdot 10^7$ Па. (ГОСТ 15063) (вариант-А). Показатель текучести расплава ПЭТФ и его композиций с ПЭ определяли при температуре 493К, диаметр капилляра $2 \cdot 10^{-3}$ м, нагрузка составляла 10^7 Па (ГОСТ 11645). Вязкость расплав полимерных композиций рассчитывали, исходя из полученных значений ПТР по методике [7].

Результаты и их обсуждение

Термопластичные полимерные материалы перерабатывают в изделия, в основном, в расплавленном состоянии. Характеристики расплава полимерных материалов оценивают по значению температуры плавления ($T_{пл.}$) и показателю текучести расплава (ПТР).

Под показателем текучести расплава понимают массу полимеров в граммах, выдавливаемую через капилляр стандартного вискозиметра при определенной температуре, давлении и пересчитанную на длительность течения 10 мин.

Нами проведены эксперименты для определения показателя текучести расплава в стандартных условиях, результаты которых проведены в табл.1.

Таблица 1.

Влияние содержания ПЭТФ на показатель текучести расплава (ПТР), вязкость расплава, температуру плавления ($T_{пл.}$) и теплостойкость по Вику вторичного полиэтилена

Показатели	ПЭ	Содержание ПЭТФ, масс. %					ПЭТФ
	100	5	10	15	20	30	100
ПТР, г/10 мин	11,0	10	9	7,6	6,5	4,9	3,9
Вязкость расплава Па·С·10 ⁻³	9200	9914,4	11016,0	13045,3	15252,9	20223,5	36277
$T_{пл.}$, °С	138	140	144	147	153	158	250
Теплостойкость По Вику, °С	81	83	85	86	88	89	92

Как показывают результаты исследования (табл.1), при добавлении в состав полиэтилена отходов полиэтилентерефталата, значение показателя текучести расплава незначительно снижается. Например, добавление 10 и 20 масс. % отходов (вторичного) ПЭТФ соответственно снижает ПТР от 9 г/10 мин до 6,5 г/10 мин. Значение исходных полимеров составляет ПЭ-11,0 /10мин а для ПЭТФ 3,9 г/10 мин.

Рассчитана эффективная вязкость расплава:

$$\eta = \frac{0,5G\rho}{M}$$

где, G- нагрузка на поршень, Па;

ρ - плотность полимера, г/см³

M – показатель текучести расплава, г/10 мин.

По значению показателя текучести расплава видно, что с уменьшением значения ПТР вязкость расплава композиций возрастает. Это обусловлено

уменьшением межмолекулярных взаимодействий в макромолекулах полимера.

Также нами определены температуры плавления исходных полимеров (ПЭ, ПЭТФ) и их композиций, результаты которых приведены в табл.1.

Результаты исследования показывают (табл.1), что с увеличением содержания ПЭТФ в составе ПЭ температура плавления ПЭ возрастает. Например, при содержании 10 и 20 масс. % ПЭТФ $T_{пл}$ полиэтилена равна 144 и 153°C, соответственно.

Исследованы методом дериватографии термические характеристики разработанных композиций на основе отходов полиэтилентерефталата и полиэтилена. На рис. 1 приведены результаты анализа динамических термо-гравиметрических кривых (ДТГА), термогравиметрических производных (ТГП) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) композиции полиэтилентерефталата с первичным и вторичным полиэтиленом.

Рисунок 1. Дериватограмма композиций полиэтилентерефталат со вторичным полиэтиленом ПЭТФ:ПЭтор. 50:50 (1-кривая ДТГА; 2-кривая ТГП; 3-кривая ДСК; 4- кривая (линия) температура)

Анализ результатов исследования кривых ДТГА рис.1 показывает, что кривая состоит, в основном, из двух сигмоидов, которые в процессе происходят в две стадии. Первая стадия происходит в интервале температур от 350°C до 500°C, при этом потеря массы составляет 88,34 %. Вторая стадия происходит в интервале температур от 500°C до 560°C, при этом потеря массы составляет 90,45 %.

Сравнения результатов исследования показывают, что введение в состав ПЭТФ полиэтилена термостабильность композиции изменяется экстремально. Например, у композиций полиэтилентерефталата содержащие 10; 30; 50; 70 и 90 масс.% полиэтилена, термостабильность композиции с увеличением содержания последнего при 500 °C составляет 66,51; 85,10; 95,18; 88,34 и 89,54 масс.%, соответственно. Из анализа результатов исследования, видно что сначала термостабильность композиции снижается до ПЭТФ:ПЭ 50:50 95,18 масс.%, а потом

возрастает. Это, по-видимому, обусловлено тем, что с увеличением содержания полиэтилентерефталата, приводящего к снижению термостабильности композиции, связанного интенсифицирующим действием продуктов разложения полиэтилентерефталата термозлоложению композиции.

Анализ кривых результатов исследования ТГП от состава содержащих ПЭТФ:ПЭ (рис.1) показывает, что кривая состоит из двух пиков, которые в процессе происходят, в основном, в двух температурных интервалах разных скоростях деструкции полимера. Первый пик появляется в интервале 400-450 °C с большой скоростью-5,534 мг/мин, а второй пик появляется в интервале 475-660°C с меньшей скоростью -0,649 мг/мин.

Анализ скорости разложения исходного полимера (ПЭТФ и ПЭ) и композиции на их основе показывает (рис.1) что скорость разложения протекает

в интервалах температур от 50 °С до 700°С со скоростью 0,027–5,643 мг/мин. Из результатов исследования видно, что скорость разложения, в основном, протекает с большой скоростью в области от 400 °С до 500 °С.

Впервые исследованы дифференциальной сканирующей калориметрией композиции полиэтилентерефталата со вторичными полиэтилена, результаты которых приведены в табл.2. Анализ результатов ис-

следования (табл.2) показывает, что у исходных полимеров ПЭТФ и ПЭ и композиции на их основе количество израсходованной энергии ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$) для разложения полимеров изменяется экстремально. Например для композиции полиэтилентерефталата, содержащих 10; 30; 50; 70 и 90 масс.% полиэтилена количество израсходованной энергии для разложения полимерных композиций с увеличением содержания последнего при 300 °С составляют 8,68; 8,11; 8,27; 8,07 и 7,07 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$, соответственно.

Таблица 2.

Результаты анализа кривых ДСК композиции полиэтилентерефталата со вторичными полиэтилена

№	Температура, °С	Количество израсходованной энергии ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$)						
		ПЭ (исх)	ПЭТФ: ПЭ 10:90	ПЭТФ: ПЭ 30:70	ПЭТФ: ПЭ 50:50	ПЭТФ: ПЭ 70:30	ПЭТФ:ПЭ 90:10	ПЭТФ (исх)
1	50	1,25	1,45	1,25	1,32	1,45	1,23	1,85
2	100	3,81	2,98	2,81	2,71	2,91	2,51	2,68
3	150	2,18	4,22	4,18	4,00	4,09	4,15	4,62
4	200	2,09	5,36	5,08	5,32	5,54	5,46	2,36
5	250	4,95	6,45	6,93	6,88	6,45	5,93	3,45
6	300	4,19	8,68	8,11	8,27	8,07	7,07	5,68
7	350	3,79	4,41	4,78	4,69	4,70	3,70	6,81
8	400	4,57	4,68	4,56	4,32	4,42	3,32	3,68
9	450	3,18	5,88	5,18	5,54	5,92	5,32	5,05
10	500	2,23	4,22	4,23	4,52	4,72	4,45	2,22
11	550	3,54	3,98	3,11	3,89	3,48	3,35	1,98
12	600	2,15	3,32	3,15	3,25	3,19	2,36	1,02
13	650	3,98	3,45	3,26	3,29	3,28	3,24	2,45
14	700	2,23	3,78	3,23	3,36	3,29		1,78

Сравнение табличных значений, количества израсходованной энергии для разложения композиций полимеров (табл.2), показывает что большая энергия затрачивается, в основном, в интервале температур 200-550°С, которые составляют 5,05-3,11 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$, соответственно.

Также исследованы кривые ДСК исходного ПЭ и композиций ПЭТФ с полиэтиленом. Анализ кривой ДСК исходного ПЭ (рис.2) показывает, что она состоит из четырех эндотермических и трёх экзотермических пиков. Первый пик эндоэффект при 125 °С

относится к плавлению кристаллических участков макромолекул ПЭ, а эндоэффекты при температурах 339 °С, 448°С и 462 °С, это, по видимому, относятся к термоокислительной деструкции с разрывом слабых углерод-углеродных связей, а эндотермический пик при 462°С может быть связан деполимеризацией полиэтилена с образованием этилена. А экзотермические пики при температурах 237 °С, 390 °С и 504 °С обусловлены термоокислительной деструкцией полимера.

Рисунок 2. Кривые ДСК исходного вторичного полиэтилена (1) и композиций полиэтилентерефталата со вторичным полиэтиленом ПЭТФ:ПЭ (2)

Из анализа кривой ДСК композиции ПЭТФ с ПЭ (рис.2) видно, что кривая состоит в основном из трёх эндотермических и трёх экзотермических пиков. Первый и второй пик при температурах 130 °C и 252 °C относится к плавлению кристаллических участков ПЭ и ПЭТФ, соответственно. А экзотермические пики при температурах 236 °C, 394 °C и 413 °C характерны для термоокислительной деструкции полимерной композиции.

Для сравнения термостабильности композиции полиэтилентерефталата с первичными и вторичными полиэтилена, исследован динамический термогравиметрический анализ композиции, результаты которых приведены в табл.3.

Таблица 4.

Сравнительные данные результатов динамического термогравиметрического анализа композиции полиэтилентерефталата с первичными и вторичными полиэтиленами

Образец	Температура разложения, °C				Потеря массы при определенной температуре, %	
	T ₀	T ₁₀	T ₂₀	T _{50(ipdt)}	B ₄₀₀	B ₆₀₀
ПЭТФ (исх.)	315	344	378	392	20,8	97,8
ПЭ (перв.) исх.	376	415	438	477	7,96	84,65
ПЭТФ:ПЭ(перв) 10:90	355	408	430	472	7,45	80,75
ПЭТФ: ПЭ(перв) 30:70	349	405	419	431	7,68	89,16
ПЭТФ: ПЭ(перв) 50:50	346	398	409	423	11,6	89,76
ПЭТФ: ПЭ(перв) 70:30	342	365	389	415	27,6	86,96
ПЭТФ: ПЭ(перв) 90:10	340	365	397	412	15,6	92,16
ПЭ (втор.) исх.	389	419	444	480	6,98	88,59
ПЭТФ:ПЭ(втор) 10:90	365	415	437	478	6,95	79,75
ПЭТФ: ПЭ (втор)30:70	356	409	427	438	6,78	87,16
ПЭТФ: ПЭ(втор) 50:50	351	405	415	429	10,6	87,76
ПЭТФ: ПЭ(втор)) 70:30	344	371	394	421	25,6	82,96
ПЭТФ: ПЭ(втор) 90:10	343	370	401	418	14,6	86,16

Анализ результатов исследования показывает (табл.3), что вторичный полиэтилен термостабилен, чем первичный полиэтилен. Например, для исходного первичного ПЭ температура начала разложения составляет 376 °C, а этот показатель вторичного ПЭ соответствует 389 °C. Это обусловлено, по видимому

тем, что в процессе переработки и получения изделий из ПЭ непосредственно добавляются светостабилизаторы, которые повышают термостабильность, а также в процессе эксплуатации образуются сетчатые трёхмерные структуры полимера, кроме того идёт уменьшение количества концевых групп, также способствующие повышению термостабильности.

Заключение

Таким образом, исследованы технологические свойства-показатель текучести расплава (ПТР), температуры плавления ($T_{пл.}$) и теплостойкости по Вику композиций полиэтилена с полиэтилентерефталатом. Установлено, что с увеличением содержания ПЭТФ значение ПТР снижается, $T_{пл.}$ и теплостойкость по Вику закономерно возрастает.

Исследованы термические характеристики композиции полиэтилен-терефталата с первичным и вторичным полиэтиленом дериватографическим методом. Определены их температура разложения, скорость разложения, количество израсходованной энергии для разложения полимеров и полимерных композиций. Впервые установлено, что композиции полиэтилен-терефталата со вторичным полиэтиленом более термостабильны, чем композиции полиэтилен-терефталата с первичным полиэтиленом.

Список литературы:

1. Левин В.С., Коростелев В.И. Вторичное использование полимерных материалов. //Химия., 1985. –С 81-96.
2. Рубянец Н.М. Технология переработки отходов производства ПЭТ в полиэфирные смолы. 22-26 апр. 1996. – 109.
3. Лисенко А.М., Негматов С.С., Салимсаков А.Ю. О проблемах разработки технологии переработки бытовых отходов. // Композиционные материалы. 2016. №1. – С. 81.
4. Коростелев В.И., Левин В.С. Производства и переработка пластмасс и синтетических смол. // Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований химического комплекса. 1969.№ 2.- С. 16-18
5. Вилнус С.А., Вапна Ю.М. Новое в технологии порошковых полимерных материалов и покрытий. // Ленинград, Ленинградский дом научно-технической пропаганды. 1969, № 2. – С. 16-18.
6. Nagase Yoshiyuku et al. // Kobe Seiko giho-Kobe Steel Eng. Repts., 1997, 47, No.3, pp. 43-46.
7. Энциклопедия полимеров // III том, Москва, 1977, стр. 111.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТА ИЗ РАСТЕНИЙ *Salsola oppositifolia* И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО В КАЧЕСТВЕ ЗЕЛЕНОГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ

Номозов Абдор Карим угли

докторант,

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: abrornomozov055@gmail.com

Бекназаров Хасан Сойибназарович

д-р техн. наук, профессор

Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,

Республика Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар

E-mail: hasan74@mail.ru

Абдусаломов Абдумалик Рахматулла угли

ст. преподаватель кафедры химической технологии

Термезского филиала Ташкентского государственного технического университета

имени Ислама Каримова,

Республика Узбекистан, г. Термез

OBTAINING AN EXTRACT FROM *Salsola oppositifolia* PLANTS AND USING IT AS A GREEN CORROSION INHIBITOR

Abror Nomozov

Doctoral student,

Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Khasan Beknazarov

Dr. Tech. sciences, professor

Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,

Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p / o Shuro-bazaar

Abdumalik Abdusalomov

Senior Lecturer, Department of Chemical Technology,

Termez Branch, Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,

Republic of Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В этой статье было проведено исследование по получению зеленого экстракта из растения *Salsola oppositifolia* и проведение практических экспериментов с ним в 1 М растворе HCl. Для получения зеленого экстракта из этого растения существует два следующих метода: первый способ - сжигание всего растения и второй способ - получение экстракта из листьев растения путем экстракции различными растворителями. Зеленый ингибитор коррозии был протестирован в 1М растворе HCl при различных температурах (25, 40, 60 и 80 ° C) и с различными концентрациями (200 мг, 400 мг, 600 мг и 1000 мг / л). Результаты экспериментов показали, что эффективность ингибитора зеленой коррозии, полученного по первому способу, достигает 87,62%. Ингибитор зеленой коррозии, полученный вторым методом, был протестирован, и его эффективность составила 91,03%. Были получены результаты СЭМ и элементного анализа.

ABSTRACT

In this paper, a study was conducted on obtaining a green extract from the *Salsola oppositifolia* plant, and conducting practical experiments on it in a 1 M HCl solution. There are also two methods the following: the first method, burning the whole body part of the plant and the secondly, to get extract of plant leaves by extraction with various solvents of obtaining a green extract from this plant. The green anti-corrosion inhibitor obtained by both methods was tested in 1M HCl solution at different temperatures (25, 40, 60, and 800C) and at different concentrations (200mg, 400mg, 600mg, and

1000mg / l). Experimental results showed that the effectiveness of the green corrosion inhibitor obtained in the first method was up to 87.62%. The green corrosion inhibitor obtained by the second method was tested and found to be effective at 91.03%. SEM and element analysis results were obtained.

Ключевые слова: зеленый ингибитор, *Salsola oppositifolia*, зеленый экстракт, поверхностный и элементный анализ.

Keywords: green inhibitor, *Salsola oppositifolia*, greenextract, surface and elemental analysis.

Введение. Становится все более трудным представить жизнь в нашем развивающемся мире без металлов и их структур. Однако, многие из сегодняшних металлических конструкций находятся в нестабильном состоянии, а некоторые из них подвергаются коррозии, подвергая человечество не только материальной, но и духовной, и экологической опасности. Если принять во внимание только экономический ущерб, согласно исследованию NACE (ИМРАСТ 2016), глобальный экономический ущерб от коррозии составляет 2,5 триллиона долларов в год, что составляет 3,4 процента валового внутреннего продукта (ВВП) [1.]. С экологической точки зрения, химически синтезированные неорганические и органические ингибиторы коррозии наносят значительный ущерб окружающей среде. В результате во всем мире растет интерес и спрос на ингибиторы зеленой коррозии. У этого есть несколько преимуществ, таких как экологичность, и тот факт, что он не содержит токсинов, а также его преимущества перед дешево синтезируемыми ингибиторами [2]. Насколько нам известно, почти полностью натуральные экстракты состоят, в основном, из органических соединений, которые представляют собой сложные молекулы, и они сохраняют свою целостность за счет различных химических связей. Это происходит из-за

гетероатомных молекул, которые содержат элементы N, O, S и иногда P. Мы можем видеть, что эти элементы находятся в форме разных функциональных групп в молекулах и образуют разные химические связи. Например, в гетероатомных органических соединениях различные электростатические силы создаются водородными связями, ковалентными связями, π -связями и гетероатомными связями. В результате вышеупомянутые связи образуют электронные пары на поверхности металла на основе электрон донорно-акцепторного механизма за счет π -связей в присутствии атомов и ионов Fe и Fe^{2+} , металл абсорбируется на поверхности и защищает от внешних воздействий [3-10].

Экспериментальная часть. Методы подготовки проб. Мы можем получить экстракт из этого растения двумя способами: согласно первому способу, всё растение сжигается без пламени в среде с низким содержанием кислорода (при сжигании в огненной среде необходимые компоненты полностью окисляются, это приводит к отсутствию ингибирующих свойств). Зеленый ингибитор коррозии, полученный по первому способу, показан ниже на рисунке 1.

**Рисунок 1. а. зеленый ингибитор коррозии, полученный при сжигании;
б. измельченный зеленый ингибитор коррозии**

Готовый порошок, полученный путём измельчения сожжённого продукта, растворяют в дистиллированной воде, фильтруют (температура воды не должна быть ниже 60 ° C), полученный раствор используют в качестве зеленого ингибитора коррозии. Следует также отметить, что этот образец будет иметь более высокую эффективность в первый год использования. Однако интересно то, что при хранении этого образца более двух лет он полностью теряет свои ингибирующие свойства.

Метод извлечения. Растение *Salsola oppositifolia* хранят и сушат в темном месте 3-5 дней, образец измельчают (степень измельчения должна быть как можно более высокой). Проводили опыты экстрагирования с различными дополнительными реагентами, наиболее эффективными из которых оказались вода и метанол. Образец в количестве 200 г высушенных листьев растения *Salsola appostifolia* экстрагировали в дистиллированной воде и отдельно в метаноле в течение 48 ч (температура воды не должна быть ниже 70 ° C, а температура экстракции метанолом не должна превышать 50 ° C)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость коррозии и эффективность ингибирования. Практические эксперименты экстракта растения *Salsola oppositifolia* были выполнены в растворе 1М соляной кислоты. Степень и эффективность коррозии определяются по следующим уравнениям.

$$C_R = \frac{W_b - W_a}{At} \quad 1$$

$$\eta(\%) = \frac{C_{R(blank)} - C_{R(inhibitor)}}{C_{R(blank)}} \quad 2$$

Здесь:

$C_R (blank)$ - скорость коррозии, W_b -вес металлического образца, взятого для практического эксперимента перед испытанием; W_a -вес металлического образца после практического эксперимента; A -поверхность полученного образца; t -время, затраченное на практический эксперимент, выраженный в часах.

Проведены расчёты по приведённым выше формулам, в таблице 1 показаны результаты нескольких практических экспериментов, полученных при различных концентрациях и температурах.

Таблица 1.

Практические результаты эффективности полученного зеленого экстракта при различных температурах и концентрациях

Концентрация ингибитора, мг/л	Температура, °C	Скорость коррозии, мг/м ² сутки	Эффективность ингибитора, %
200	25	0,003175	75,56
	40	0,0046.95	73,65
	60	0,006658	70,63
	80	0,008996	65,48
400	25	0.002125	83,66
	40	0,004565	74,99
	60	0,006756	83,25
	80	0,008567	81.67
600	25	0,001697	93.89
	40	0,004871	91,63
	60	0.006781	90,06
	80	0.008461	88,56
800	25	0.001125	95.16
	40	0,0034565	94.35
	60	0,004756	93.12
	80	0,007567	91.03
1000	25	0,001337	96.22
	40	0,002571	93.12
	60	0.003281	92.56
	80	0.003961	91.65

Анализ поверхности SEM. Полученную зеленую экстракцию ингибитора проводили на образце

стали марки 20 в течение 240 часов при температуре 25°C

Рисунок 2. 2а. Фото стали 20 в водных условиях без ингибитора

2б. Фотография образца металла в присутствии ингибитора

Как видно на рис. 2а и 2б, фотографии без ингибитора и с ингибитором коррозии иллюстрируют практическое значение уровня эффективности полученного ингибитора.

Рисунок 3. Эта модель представляет собой механизм, с помощью которого ингибиторы коррозии защищают поверхность металла

Из-за наличия различных функциональных групп в органических соединениях, содержащихся в зеленом ингибиторе, на поверхности металла образуются комплексы с органическими молекулами за

счет химического и электростатического притяжения, которое защищает поверхность металла от внешних агрессивных воздействий. Механизм защиты коррозии смоделирован на рисунке 3.

Рисунок 4.а. Поверхность металла без ингибитора

4б. Поверхность металла с ингибитором

Результаты анализа SEM показывают, что фигура 4а является результатом практического эксперимента без зеленых ингибиторов. На рисунке 4б

мы можем видеть практический эффект зеленого ингибитора.

Рисунок 5. Элементный анализ практического результата, полученного с зеленым ингибитором

Увеличение количества углерода доказывает, что органические молекулы абсорбируются на поверхности металла и обладают антикоррозийным механизмом. Кроме того, тот факт, что количество железа существенно не снижается, указывает на то, что зеленый ингибитор проявил свои антикоррозионные свойства.

Выводы

Эффективность экстракта зеленого ингибитора из растения *Salsola oppositifolia* была доказана практическими экспериментами. Данный ингибитор не уступает ингибиторам, полученным химическим путем, является очень экологичным, а эффективность зеленого ингибитора составляет от 75,56% до 91,65%.

Список литературы:

1. Corrosion Science and Engineering. Jacobson G (2016) Отчет IMPACT, международные меры предотвращения, применение и исследование экономики коррозионных технологий. NACE International, Хьюстон. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-97625-9>
2. С. Банерджи, В. Шривастава, М. Сингх, Химически модифицированный природный полисахарид в качестве ингибитора зеленой коррозии для мягкой стали в кислой среде, Corros. Sci. 59 (2012) 35–41.
3. М. Elayyachy, А. El Idrissi, В. Hammouti, Новые тиосоединения в качестве ингибитора коррозии стали в 1М HCl, Corros. Sci. 48 (2006) 2470–2479.
4. С.К. Шукла, М. Кураиши, Р. Пракаш, Самолегированный проводящий полимер «полиантраниловая кислота»: эффективный ингибитор коррозии для низкоуглеродистой стали в кислотном растворе, Corros. Sci. 50 (2008) 2867–2872.
5. М. Лашгари, А.М. Малек, Фундаментальные исследования коррозии алюминия в кислой и щелочной среде: теоретические прогнозы и экспериментальные наблюдения, Электрохим. Acta 55 (2010) 5253–5257.
6. Л. Herrag, В. Hammouti, S. Elkadiri, А. Aouniti, С. Jama, Н. Vezin, F. Bentiss, Адсорбционные свойства и ингибирование коррозии мягкой стали в соляном растворе некоторыми вновь синтезированными производными диамина: экспериментальные и теоретические исследования, Corros. Sci. 52 (2010) 3042–3051.
7. Г. Моретти, Ф. Гуиди, Ф. Фабрис, Ингибирование коррозии мягкой стали в 0,5 М HCl 2-бутил-гексагидропирроло [1,2-б] [1, 2] оксазолом, Corros. Sci. 76 (2013) 206–218.
8. Хорошо. Абиола, А. Джеймс, Влияние экстракта алоэ вера на коррозию и кинетику процесса коррозии цинка в растворе HCl, Corros. Sci. 52 (2010) 661–664.
9. С. Дэн, Х. Ли, Ингибирование листьев гинкго, экстракт коррозии стали в растворах HCl и H₂SO₄, Corros. Sci. 55 (2012) 407–415.
10. Бекназаров К.С., Джалилов А.Т. Синтез олигомерных производных госсипола и изучение их антиоксидантных свойств / International Polymer Science and Technology, эта ссылка отключена, 2016, 43 (3), стр. T25 – T30.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КАДМИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ПОЧВ ФЕРГАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Рахматов Улмас

канд. хим. наук, доцент,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Хамракулова Муборак Хакимовна

д-р философии (PhD) по технической науке,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Мирзаев Дилишоджон Мирзахалимович

ст. преподаватель,
Ферганский политехнический институт
Республика Узбекистан, г. Фергана

Абдисаматов Элмуроджон Дилмуродович

ассистент,
Ферганский политехнический институт
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: <mailto:eltoreto@list.ru>

STUDY OF COPPER, NICKEL AND CADMIUM CONCENTRATION IN DIFFERENT TYPES OF SOILS OF FERGANA REGION

Ulmas Rakhmatov

PhD in Chemistry, associate professor,
Fergana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana

Muborak Khamrakulova

Doctor of Philosophy (PhD) in Engineering Science,
Fergana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana

Dilshojon Mirzaev

Senior Lecturer,
Fergana Polytechnic Institute
Uzbekistan, Fergana

Elmurodjon Abdisamatov

Assistant,
Fergana Polytechnic Institute
Uzbekistan, Fergana

АННОТАЦИЯ

В данной статье исследуются концентрации меди, никеля и кадмия в различных типах почв в зависимости от их времени освоения. Для определения концентрации металлов применено атомно-абсорбционный методы анализа.

ABSTRACT

This article examines the concentration of copper, nickel and cadmium in different types of soils, depending on their development time. Atomic absorption methods of analysis were, used to determine the concentration of metals.

Ключевые слова: медь, никель, кадмий, концентрация, почва, окружающая среда.

Keywords: copper, nickel, cadmium, concentration, soil, environment.

Приоритетным направлением рационального природопользования урбанизированных территорий, как известно, является комплексная оценка природной среды. Наиболее важным компонентом формирующейся в условиях урбанизации биосистемы является почва, так как она, в отличие от воздушной и водной сред, испытывает наиболее сильное влияние урбанистического пресса, быстро поглощает поллютанты и очень медленно их трансформирует [1].

Химический анализ почв является одним из наиболее важных средств познания природы, генезиса и плодородия почв. Благодаря большому значению химического анализа почв ему на всех этапах развития почвоведения уделялось большое внимание [2].

Ухудшение состояния окружающей среды и необходимость сохранения природных ресурсов требуют неотложной переориентации почвоведения.

Особого внимания сейчас требуют слаборазвитые и переувлажненные почвы.

Одно из основных загрязнений почв идет за счет поступления техногенных тяжелых металлов.

Массовое загрязнение почв тяжелыми металлами возникло с началом технической революции, хотя его масштабы долго не осознавались общественностью, направленные на повышение качества жизни, включая меры по очистке воздуха, воды и почвы.

Уменьшению загрязненности биосферы тяжелыми металлами способствовало закрытие предприятий с устаревшей технологией и строительство экологически чистых промышленных предприятий [3].

Методика исследований по изучению тяжелых металлов в почвах

Для определения содержания микро-количеств тяжелых металлов в различных типах почв требуется разработка аналитических методов, обладающих высокой чувствительностью и селективностью, а также простотой и универсальностью [4].

Среди аналитических методов своей высокой чувствительностью, точностью, производительностью и экспрессностью отличается атомно-абсорбционный метод анализа.

В исследованиях нами был использован атомно-абсорбционный спектрофотометр ААС-3 производства ФРГ.

Атомизацию изученных элементов проводили в пропан-воздушном пламени. Анализируемое вещество обычно в виде раствора подается в пламя горелки, где при 2000–3000°C происходит атомизация пробы.

Подготовка проб к анализу

Общие требования к методам подготовки пробы можно сформулировать следующим образом.

1. Полное извлечение определяемого элемента из точной навески исходной пробы, при проведении её в конечный раствор определенного объема;

2. Рациональный выбор реактивов и схемы подготовки с учетом последующего определения элементов;

3. Доступность используемых реактивов, химической посуды и аппараты;

4. Универсальность, т.е. применимость к проба различного состава и возможность в одной пробе определения ряда элементов;

5. Устойчивость анализируемых растворов при хранении.

Рациональный ход анализа требует соответствия используемых растворителей и других реактивов условиям последующего атомно-абсорбционного измерения. Методика анализа должна обеспечивать минимальные помехи пробы [5]. Пробы почв приготавливаются путем озонирования.

Мокрое озонирование

Мокрое озонирование проводится с помощью различных кислот в различных концентрациях. Разработано около 8-ми вариантов осуществления мокрого озонирования. При мокром озонировании не происходят потери тяжелых металлов, так как это происходит при сухом озонировании, но появляется опасность загрязнения проб изучаемых металлов за счет внесения их с используемыми реактивами.

В следствие этого при мокром озонировании необходимо применять кислоты со знаком о.ч.

Подготовка почвы к анализу проводится следующим образом: предварительно взвешенная 2г. почвы засыпается в колбу Кендала и затем заливается 25-30 мл. смеси $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1:3 кислот соответственно. Накрытые воздушным холодильником колбы ставятся на песчаную баню и нагревают до полного выделения окислов азота, затем остывшие пробы фильтруют, споласкивая фильтр би-дистиллированной водой, доводят объем раствора до 30–50 мл. После подготовки пробы проводят анализ.

Анализ проводят следующим образом:

Прибор ААС-3 включается и нагревается в течение 10-15 минут затем очищают дистиллированной водой несколько раз, проверяется т.е. калибровка прибора, затем измеряется стандартные растворы в 3–5-кратной повторности. После этого измеряются элементы в пробах 3–5 повторности. После каждой серии проб снова намеряется абсорбция стандартных растворов. В случае изменения условий анализа, их либо приводят к первоначальным условиям, либо продолжают измерения в новых экспериментальных условиях.

Концентрация элементов в исследуемых растворах определяются при помощи градуировочных линий, построенных в координатах D и C (оптическая плотность-концентрация).

Если градуировочные кривые прямолинейные, то достаточно установить по ним величину D, соответствующую определенной концентрации элементов и пользуясь этим, можно найти неизвестную концентрацию C_x элементов по формуле:

$$C_x = \frac{C(D_1 - D_k)}{D},$$

где: D_1 —оптическая плотность исследуемого элемента в пробе;

D_k —оптическая плотность элемента в контрольном растворе;

D —оптическая плотность стандартного раствора.

Концентрация элементов в исследуемых образцы (в мг/кг сухое вещество), вычисляют по формуле:

$$M = \frac{C \cdot V}{m}; \text{ (мг/кг)}$$

где: C —концентрация элемента в пробе мг/мл;

V —первоначальный объем пробы в мл;

M —навеска в г.

Результаты анализов почв Ферганской области по валовой содержанию Cu , Ni и Cd в пробах атомно-абсорбционным методом приведены в таблицах 1-3. ПДК в почвах составляет для этих элементов: Cu -3, Ni -4, Cd -0.5-1.0 и ОДК (ориентировочно допустимые концентрации): Cu -33-132, Ni -20-80, Cd -0,5-2,0 мг/кг соответственно. Из данных таблиц видно, что распределение изученных элементов в зависимости от горизонтов в некоторых пунктах Ферганской

области концентрация Cu уменьшается, это, по нашему мнению, результат действия 2-х факторов: 1) переход (всасывания) к растениям т. е. к хлопчатнику; 2) вымывания при поливах, который это зависит также от типах почв. А концентрация Ni увеличивается, что объясняется меньшей подвижностью и плохой растворимостью никеля в условиях почв или трудный переход к растениям.

В концентрациях Cd в изученных пробах особое отличие не обнаружено. При сопоставлении концентрации изученных элементов с ПДК обнаружено, что содержание Cu и Ni 2-9 раз превышает ПДК, а концентрация Cd в пределах санитарных норм.

В таблицах 2-3 приведены результаты исследования по содержанию Cu , Ni и Cd в почвенных образцах (в слое 50 см. в мг/кг и кг/га) Ферганской области в зависимости от времени освоения и типа почв.

Из данных таблиц 2-3 видно, что концентрация Cu в почвах целина-контроль (неосвоенная) составляет 9,8 мг/кг или 63,4 кг/га, а в ново освоенная (НОС) - 9,2 мг/кг или 59,9 кг/га, в ново орошаемая почвах (НОР) – 8,8 мг/кг или 57,2 кг/га, а в старо орошаемые (СОР) составляет – 8,9 мг/кг или 57,6 кг/га соответственно.

Таблица 1.

Результаты атомно-абсорбционного анализа на содержание меди в почвенных образцах Ферганской области

Возраст, тип почвы места и дата отбора проб	Точка отбора	Слой почв в см	Концентрация в мг/кг		
			Cu	Ni	Cd
Куштенинского р-н. СОР лугово-сазовые,	1	0-10	7,3	8,7	0,40
	—“—	10-30	7,2	12,0	0,5
	—“—	30-50	5,8	17,7	0,4
СОР, лугово-сазовые.	2	0-10	5,5	7,5	0,9
	—“—	10-30	6,4	8,7	0,5
	—“—	30-50	5,4	7,3	0,3
НОР, лугово-сазовые.	3	0-10	5,4	8,0	0,6
	—“—	10-30	4,9	7,8	0,4
	—“—	30-50	3,9	6,8	0,6
НОС, лугово-сазовые.	4	0-10	3,9	6,6	0,6
	—“—	10-30	3,5	6,5	0,5
	—“—	30-50	4,2	8,0	0,9
Целина, лугово-сазовые.	5	0-10	4,1	5,0	0,5
	—“—	10-30	3,8	6,5	0,7
	—“—	30-50	3,3	6,3	0,8
Алты-арыкск. р-н. НОР, легкие суглинки,	6	0-10	4,1	7,2	0,4
	—“—	10-30	4,1	7,0	0,7
	—“—	30-50	4,9	9,6	0,4
Целина, легкие суглинки	7	0-10	5,0	7,0	0,8
	—“—	10-30	4,0	6,6	0,7
	—“—	30-50	3,8	7,4	0,8
НОС, легкие суглинки	8	0-10	4,1	5,6	0,5
	—“—	10-30	7,5	8,7	0,2
	—“—	30-50	3,3	8,2	0,6
Ферг. р-н., Хамзаобод Целина, коричневая	9	0-10	7,0	9,6	0,5
	—“—	10-30	10,5	15,1	0,5
	—“—	30-50	10,9	12,4	0,6
НОР, коричневые	10	0-10	9,2	12,0	0,6
	—“—	10-30	10,5	16,8	0,2
	—“—	30-50	12,5	17,0	0,5

Возраст, тип почвы места и дата отбора проб	Точка отбора	Слой почв в см	Концентрация в мг/кг		
			Cu	Ni	Cd
НОС, коричневые	11	0-10	8,2	22,0	0,6
	“-	10-30	9,2	23,6	0,4
	“-	30-50	7,7	27,2	0,8
СОР, коричневые	12	0-10	8,9	25,5	0,3
	“-	10-30	11,4	26,3	0,6
	“-	30-50	11,0	29,1	0,4
Сохский р-н. СОР, типичн. серозем, ср. суглинки,	13	0-10	8,0	48,0	0,6
	“-	10-30	10,4	22,8	0,3
	“-	30-50	10,2	37,6	0,2
НОР, типичный серозем	14	0-10	8,2	34,0	0,3
	“-	10-30	7,9	31,1	0,6
	“-	30-50	6,2	28,3	0,6
НОС, типичный серозем	15	0-10	10,2	36,4	0,7
	“-	10-30	13,8	38,1	0,3
	“-	30-50	14,8	39,0	0,4
Целина, типичный серозем	16	0-10	16,4	22,6	0,7
	“-	10-30	22,8	20,4	0,9
	“-	30-50	18,4	14,8	0,4
Узбекистанский р-н. СОР, светлые сероземы,	17	0-10	5,7	6,7	0,3
	“-	10-30	7,0	8,4	0,5
	“-	30-50	10,1	11,3	0,7
НОР, светлый серозем	18	0-10	9,0	12,1	0,6
	“-	10-30	13,7	17,1	0,9
	“-	30-50	12,6	16,4	0,8
НОС, каменист. галечник светлый серозем	19	0-10	13,9	16,2	0,7
	“-	10-30	12,6	17,0	0,9
	“-	30-50	10,9	8,4	0,1
Целина, галечн. накарматиров., светлый серозем	20	0-10	11,5	13,7	0,8
	“-	10-30	10,6	16,1	0,6
	“-	30-50	8,0	12,0	0,2
Учкуприкский р-н. НОС, галечн. лугово-сазов	21	0-10	10,0	14,8	0,1
	“-	10-30	13,6	14,3	0,7
	“-	30-50	10,2	14,8	0,7
НОР, лугово-сазовый	22	0-10	13,5	17,4	0,6
	“-	10-30	12,9	17,5	0,7
	“-	30-50	15,0	16,1	0,3
СОР, лугово-сазовый	23	0-10	11,6	13,9	0,3
	“-	10-30	8,2	13,1	0,7
	“-	30-50	10,4	12,2	0,9
Целина, серозем. луговая сред., каменист.	24	0-10	12,1	12,6	0,7
	“-	10-30	11,9	12,2	0,5
	“-	30-50	12,0	12,2	0,2

Таблица 2.

Среднее содержание Cu, Ni, Cd в почвах (0-50 см) Ферганской области в зависимости от давности освоения

№ п/п	Тип почвы	Точка отбора проб	Возраст или время освоения	Концентрация элементов в мг/кг		
				Cu	Ni	Cd
1	Коричневые	9	Неосвоенная (целина), 0 лет	9,5	12,4	0,5
2	Типичный серозем	16		19,2	19,3	0,7
3	Накарматированные каменист. и галечник	24		12,0	12,3	0,5
4	Светлые сероземы	20		10,0	13,9	0,5
5	Лугово-сазовые	5		3,7	5,9	0,6
6	Лег. суглин. и песчан.	7		4,3	7,0	0,8
	средний			9.8	11.8	0.6

№ n/n	Тип почвы	Точка отбора проб	Возраст или время освоения	Концентрация элементов в мг/кг		
				Cu	Ni	Cd
1	Коричневые	11	Новоосвоенная (НОС) до 10 лет	8,4	24,3	0,6
2	Типичный серозем	15		12,9	37,8	0,5
3	Накальматированные каменист. и галечник	21		11,3	14,6	0,5
4	Светлые сероземы	19		12,5	13,7	0,6
5	Лугово-сазовые	4		4,0	7,0	0,7
6	Лег. суглин. и песчан.	8		6,3	7,5	0,4
	средний			9,2	17,5	0,6
1	Коричневые	10	Новоорошаемая (НОР) 10-50 лет	10,7	15,3	0,4
2	Типичный серозем	14		7,4	31,1	0,5
3	Накальматированные каменист. и галечник	22		13,8	17,0	0,5
4	Светлые сероземы	18		11,8	15,2	0,8
5	Лугово-сазовые	3		4,7	7,5	0,4
6	Лег. суглин. и песчан.	6		4,4	7,9	0,5
	средний			8,8	15,6	0,5
1	Коричневые	12	Староорошаемая (СОР) более 50 лет	10,4	30,0	0,4
2	Типичный серозем	13		9,5	36,1	0,4
3	Накальматированные каменист. и галечник	23		10,0	13,0	0,6
4	Светлые сероземы	17		7,6	8,8	0,5
5	Лугово-сазовые	1		6,8	12,8	0,4
	средний			8,9	20,1	0,5

Таблица 3.

Среднее содержание элементов в различных почвах Ферганской области

№ n/n	Тип почвы	Точка отбора проб	Возраст или время освоения	Концентрация элементов в мг/кг		
				Cu	Ni	Cd
1	Коричневые	9	Неосвоенная (целина), 0 лет	61,7	80,6	3,2
2	Типичный серозем	16		124,8	125,4	4,5
3	Накальматированные каменист. и галечник	24		78,0	79,9	3,2
4	Светлые сероземы	20		65,0	90,3	3,2
5	Лугово-сазовые	5		24,0	38,3	3,9
6	Лег. суглин. и песчан.	7		27,9	45,5	5,2
	средний			63,4	76,7	3,9
1	Коричневые	11	Новоосвоенная (НОС) до 10 лет	54,6	157,9	3,9
2	Типичный серозем	15		83,8	245,7	3,2
3	Накальматированные каменист. и галечник	21		73,4	94,9	3,2
4	Светлые сероземы	19		81,2	89,0	3,9
5	Лугово-сазовые	4		26,0	45,5	4,5
6	Лег. суглин. и песчан.	8		40,9	48,7	2,6
	средний			59,9	113,6	3,5
1	Коричневые	10	Новоорошаемая (НОР) 10-50 лет	69,5	99,4	2,6
2	Типичный серозем	14		48,1	202,1	3,2
3	Накальматированные каменист. и галечник	22		89,7	110,5	3,2
4	Светлые сероземы	18		76,7	98,8	5,2
5	Лугово-сазовые	3		30,5	48,7	2,6
6	Лег. суглин. и песчан.	6		28,6	51,3	3,2
	средний			57,2	101,8	3,3
1	Коричневые	12	Староорошаемая (СОР) более 50 лет	67,6	195,0	2,6
2	Типичный серозем	13		61,7	234,6	2,6
3	Накальматированные каменист. и галечник	23		65,0	84,5	3,9
4	Светлые сероземы	17		49,4	57,2	3,2
5	Лугово-сазовые	1		44,2	83,2	2,6
	Средний			57,6	130,9	3,0

Уменьшение доли Cu в почвах в зависимости от времени освоения, по нашему мнению, связано прежде всего быстрым переходу Cu к подвижной форме, которая всасывается в растения или вымывается при поливании которой переходит в грунтовые воды т.е. загрязняются подземные воды.

При сопоставлении концентрации Ni в изученных почвах Ферганской области сразу видно, что содержание никеля в зависимости от времени освоения увеличивается. В целине она составляет 11,8 мг/кг или 76,7 кг/га, а в староорошаемых почвах в среднем 20,1 мг/кг или 130,9 кг/га соответственно. Это дает информацию о том, что никель долго сохраняется в почвах.

Известно, что при высокой концентрации тяжелых металлов в том числе Cu, Ni и Cd в объектах

биосферы, при поступлении в живой организм действует по-разному, но в основном, приводят к различному отрицательному действию.

Особое различие о концентрации Cd в изученных почвах Ферганской области не наблюдалось.

Вывод

1. Изучено валовое концентрации меди, никеля и кадмия в различных типах почв Ферганской области в зависимости от времени освоения.

2. Исследования показало, что концентрации меди и никеля в некоторых пробах почв превышаются норм ПДК, а концентрации кадмия ниже пределах норм.

3. В дальнейшем можно дать рекомендации для фермеров и кластерные хозяйств которые выращивают хлопок или продовольственные продукты, о содержание металлов в данной почве и площадей.

Список литературы:

1. Федорев Н.Г., Медведева М.В. Методика исследования почв урбанизированных территорий. – 2009.
2. Воробьева Л.А. и др. Химический анализ почв. Вопросы и ответы. М. – 2011.
3. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. – 2008.
4. Обухов А.И. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. – Изд-во Моск. ун-та, 1991.
5. Урманов С.М. Исследование содержания ртути в экосистеме южных районов Ферганской области. Диссертация. 1996 г.

ИННОВАЦИОННЫЕ БИМОДАЛЬНЫЕ СМОЛЫ**Садирова Саодат Насреддиновна**

ст. преподаватель
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: Saodat1966@list.ru

INNOVATIVE BIMODAL RESINS**Saodat Sadirova**

Senior Lecturer,
Bukhara Engineering and Technology Institute,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В данной статье рассмотрены свойства бимодальных смол, их отличие от унимодальных смол, а также технология изготовления бимодальной смолы и применение ее в выдувном формовании.

ABSTRACT

This article discusses the properties of bimodal resins, their difference from unimodal resins, as well as the manufacturing technology of bimodal resin and the use of its blow molding.

Ключевые слова: унимодальный полиэтилен, бимодальные смолы, выдувного формования, целостность структуры, степень плотности, сомономер, комбинация, высокомолекулярная фракция.

Keywords: unimodal polyethylene, bimodal resins, blow molding, structural integrity, degree of density, comonomer, combination, high molecular weight fraction.

Продолжительное время для выдувного формования полиэтилена высокой плотности низкого давления применялись смолы полученные по технологиям однореакторного процесса. Конечный продукт – унимодальный полиэтилен, отметился на практике позитивными качествами, показал хорошие результаты производства изделий разного назначения. Однако развитие технологий неизбежно приводит к новым условиям применения материалов нефтехимии. Эти условия зачастую требуют более выраженных эксплуатационных качеств полимеров: легковесности изделий, повышенной стойкости к образованию трещин, усиленной стойкости воздействию окружающей среды. Поэтому неудивительно, что новые требования заставили производителей формовочных смол освоить продукт для производства бимодального полиэтилена – полимера с новым технологичным уровнем. Так, незаметно отошёл в сторону фактор популярности класса унимодальных смол для выдувного формования, показавших вполне удовлетворительные результаты. Следом наметился переход к инновациям, где с точки зрения максимальной нагрузки, стойкости к образованию трещин, противостоянию окружающей среде, а также по ударной вязкости, бимодальные смолы для выдувного формования показали значительно лучший результат.

Эволюция таких ключевых рынков как напорные трубы, высокомолекулярные пленки и др. привела к развитию бимодальных смол. Использование бимодальных смол увеличилось и представляет примерно 30% всего мирового рынка ПНД. За последние десятилетия бимодальный ПНД завоевал популярность благодаря своей улучшенной способности к переработке и другим характеристикам [1].

За время исследований попутно сравнивались свойства бимодальных и унимодальных смол. Унимодальные смолы для выдувного формования получают по схеме производства, где используется один катализатор, входящий в состав одного реактора. Результатом производственного процесса является полимер, обладающий достаточно широким молекулярно-массовым распределением. Этот широкий диапазон размеров полимерных цепей включает в себя как малые молекулы, которые влияют на качество обработки материала (например, на скорость потока экструзии), так и значительно более крупные молекулы, которые оказывают влияние на физические свойства материала. Плотность (кристалличность) является критическим показателем смолы выдувного формования полимера серии РЕ. Для полиэтиленовых материалов типа РЕ снижение плотности сопровождается улучшением многих важных физических свойств, связанных с пластичностью (снижением степени хрупкости), устойчивостью к стрессовому воздействию окружающей среды и

ударной вязкостью. Степень плотности регулируют путем введения в структуру полимера сомономеров (бутадиена, метилметакрилата, стирола) при относительно небольших уровнях полимеризации. Вводимые сомомеры создают короткие ветви боковой цепи, которые оказывают «разрушающее» действие на кристаллическую структуру и тем самым образуют более низкую плотность (кристалличность) [1].

Однако этот процесс нельзя назвать достаточно эффективным, поскольку сомономер преимущественно переходит в более мелкие цепи с низким содержанием молекул. Низкомолекулярные короткие цепи менее эффективно (по сравнению с более длинными полимерными цепями) воздействуют на физические свойства продукта. Такая тенденция на включение сомономера в более короткие полимерные цепи ограничивает устойчивость унимодальной смолы при заданной плотности: приводит к образованию трещин на полимерах, снижает стойкость воздействию окружающей среды, ограничивает прочность полимерных изделий при падении и ударе. Эти ограничения особенно значимы для выдувного формования, где верхняя граница нагрузки (предпочтительная для более высокой плотности) должна быть сбалансирована с показателем ESCR (предпочтительнее с меньшей плотностью) и снижением ударной вязкости.

Бимодальный ПЭ это полиэтилен, который синтезируется по двуреакторной каскадной технологии, т.е. там две крупных фракции с разной молекулярной массой - низкомолекулярная отвечает за текучесть, высокомолекулярная - за физико-механические характеристики [1].

Бимодальные смолы производятся с использованием двух полимеризационных реакторов. Процесс каждого реактора базируется на индивидуальных технологических условиях. Этот процесс позволяет включить весь сомономер в высокомолекулярную фракцию, где требуется оказать наибольшее влияние на свойства конечного продукта. Результатом новой технологии является существенный прирост физических свойств полимера при условии соблюдения заданной плотности бимодальной смолы. Технология изготовления бимодальной смолы обеспечивает значительное улучшение критических характеристик выдувного формования, в том числе: повышение устойчивости полимеров к образованию трещин, устойчивость стрессовому воздействию окружающей среды, увеличение верхней границы нагрузки, снижение веса изделий, усиление свойства ударной вязкости. В конечном итоге, отмеченный диапазон улучшенных эксплуатационных свойств полимера приводит к более длительному сроку службы материала. Повышает уверенность в том, что полимер, сделанный выдувным формованием, сохранит целостность структуры в самых сложных условиях эксплуатации.

Важно отметить, что "модальность" полимера, в случае бимодальных ПЭ, относится к форме кривой распределения его молекулярной массы, то есть, к виду графика зависимости весовой доли полимера от его молекулярной массы. Если полимер получают с помощью последовательного поэтапного процесса, на каждом из которых создаются различные условия, то каждая из различных фракций, полученных при различных условиях, будет иметь свое собственное распределение молекулярной массы. При наложении кривых распределения молекулярных масс этих фракций на кривую распределения молекулярной массы (ММР) полученного полимерного материала на этой кривой будут видны два или более максимума, либо четкое расширение по сравнению с кривыми, описывающими отдельные фракции. Такой полимерный продукт называется бимодальным или мультимодальным, в зависимости от числа этапов. Здесь следует отметить, что различные фракции могут также отличаться по химическому составу: как правило, одна или более фракций может состоять из сополимера этилена, в то время как одна или более других фракций могут состоять из гомополимера этилена. И что наиболее важно – путем правильного подбора различных фракций полимера и их относительного содержания в мультимодальном ПЭ можно получить материал с высокой технологичностью, жесткостью, прочностью, сопротивлением к медленному или быстрому росту трещин и т.п. [2]

Одной из особенностей получения бимодальных ПЭ – это полимеризация по механизму *in-situ*. При этом на каждой частичке катализатора послойно образуется низко- и высокомолекулярная фракция полимера. Простое смешение или компаундирование двух полимеров с различной молекулярной массой не позволяет достигнуть такого же равномерного распределения различных молекулярных фракций в объеме полимерного материала и тех же самых физико-механических свойств. При компаундировании также используются дорогостоящие полимеры, такие как сополимер гексена, что значительно удорожает стоимость готовых бимодальных ПЭ, и увеличивает энергозатратность их производства.

Если полиэтилен является бимодальным, предпочтительно, чтобы фракции как с высокой, так и с низкой молекулярной массой образовывались с использованием одного и того же катализатора. Например, катализатор может представлять собой катализатор Циглера-Натта, или металлоценовый катализатор. Предпочтительно катализатор представляет собой катализатор Циглера-Натта.

Основным недостатком бимодальных смол, что представляют большинство рынка ПНД, является необходимость использовать несколько реакторов для производства. Существующие каскадные реакторы имеют более низкую продуктивность по сравнению с жидкофазным процессом [3].

Список литературы:

1. Бимодальный полиэтилен + новая технология полимеров / [Электронный ресурс]. – Режим доступа : [https://zetsila. Ru /бимодальный - полиэтилен/](https://zetsila.Ru/бимодальный-полиэтилен/) (дата обращения:(01.11.21)
2. Лебедев В.В. Бимодальные технологии получения полиэтилена 3-го поколения (обзор), Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2011. – № 4. – С. 99-105.
3. Садирова, Саодат Насреддиновна, Фирдавс Фарходович Файзуллоев, and Шароф Таваккалович Иноятов. "Изучение изменения структурных элементов кожной ткани каракуля, квашенного молочной сывороткой." *Universum: технические науки* 11-2 (80) (2020).

**МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ГИДРОКСИДА КАЛИЯ
КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ С УЧЕТОМ СВОЙСТВ МЕСТНЫХ
СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ УЗБЕКИСТАНА**

Туракулов Бехзод Бегматович

ст. преподаватель
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nmktbehzod@mail.ru

Чавлиева Фарогат Бойбуриевна

стажер-исследователь
Института Общей и неорганической химии АН РУз
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Кучаров Бахром Хайриевич

доцент
Института Общей и неорганической химии АН РУз
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Эркаев Актам Улашевич

профессор
Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Фарходова Назокат Фарход кизи

студент
Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мамажонов Махамададил Мамажанович

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

**MODERNIZATION OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING PURE POTASSIUM HYDROXIDE
BY THE COMBINED METHOD TAKING INTO ACCOUNT THE PROPERTIES
OF LOCAL RAW MATERIALS OF UZBEKISTAN**

Behzod Turakulov

Senior teacher
of Tashkent Chemical Technology Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent
E-mail: nmktbehzod@mail.ru

Farog'at Chavlieva

Research Assistant at the Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Baxrom Kucharov

Associate Professor of the Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Aktam Erkayev*Professor
of Tashkent Chemical Technology Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Nazokat Farhodova***Student
of Tashkent Chemical Technology Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Maxamadadil Mamajonov***Assistant professor
of Tashkent Chemical Technology Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Установлены оптимальные технологические параметры получения чистого гидроксида калия комбинированным методом с учетом свойств местных сырьевых материалов Узбекистана из известкового молока и поташа. Изучено влияние концентрации известкового молока на скорость фильтрации по осадку и фильтрату, процесс упарки фильтрата, экстракции гидроксида калия этиловым спиртом и кристаллизации чистого продукта. Рекомендованы стадии технологического процесса производства гидроксида калия.

ABSTRACT

The optimal technological parameters for obtaining potassium hydroxide from limemilk and potash have been established. The influence of the concentration of lime milk on the filtration rate by sediment and filtrate, the process of evaporation of the filtrate, extraction of potassium hydroxide with ethyl alcohol and crystallization of the pure product were studied. The stages of the technological process for the production of potassium hydroxide are recommended.

Ключевые слова: поташ, известковое молоко, карбонат кальция, гидроксид калия, каустификация, шлам, температура, фильтрация, отстаивание, кристаллизация.

Keywords: potash, limemilk, calcium carbonate, potassium hydroxide, caustification, sludge, temperature, filtration, sedimentation, crystallization.

Целью данной работы является разработка усовершенствованной технологии процесса получения на основе карбоната калия чистого гидроксида калия, регламентируемого стандартами, техническими условиями на продукты реактивной квалификации и специальных назначений.

Впервые с установлением оптимальных технологических параметров изучен процесс получения гидроксида калия реактивной квалификации и специального назначения комбинированным методом на основе местных сырьевых материалов – известкового молока и поташа, полученного из хлорида калия выпускаемого соответствующими предприятиями.

- влияние концентрации известкового молока на скорость фильтрации по осадку и фильтрату;
- определены оптимальные технологические параметры получения гидроксида калия из местных сырьевых материалов.
- изучены процессы упарки фильтрата, экстракции гидроксида калия этиловым спиртом и кристаллизации чистого продукта.

Гидроксид калия – очень ценный продукт, используемый в данное время в очень многих отраслях производства, в том числе в сферах производства – бумажной, нефтяной, металлургических отраслях промышленности, медицине и др. Высокая стоимость этого продукта вызывает особый интерес в организации его производства на местах. Для его

производства в мире имеются разведанные достаточные запасы калийсодержащего сырья, которые по технологическим, экономическим и, что особенно важно, рациональным уровням использования дадут возможность получать собственный гидроксид калия для обеспечения внутреннего и внешнего рынков потребления.

Проведенный аналитический обзор в этой области показал, что большинство авторов характеризуют известковый способ получения гидроксида калия как наиболее безопасный. Основным недостатком данного способа является низкая концентрация гидроксида калия и значительное содержание карбоната калия в продукте и образование каустического шлама [1-5].

Экспериментальная часть. Процесс конверсии проводили в течение 90 минут в изотермическом реакторе при максимальной температуре 95°C. В отобранной пробе определяли содержание OH^- , CO_2 известными методами аналитической химии [7-9], содержание ионов кальция – трилонометрическим методом [10] с использованием блока автоматического титрования БАТ-15, ионов калия – методом пламенной фотометрии [11], хлор-иона – методом Мора [12]. Полученный фильтрат после конверсии упаривали и далее экстрагировали гидроксид калия этиловым спиртом и отгоняли спирт с получением чистого гидроксида калия и конденсата этилового спирта, который возвращали в голову процесса.

В исследованиях применялись следующие физико-химические методы анализов: электронно – микроскопический, термоаналитический и рентгено-фазовый.

Измерение морфологии и микроструктуры образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM - EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия), локальный элементный состав порошков определялся с помощью энерго-дисперсионного элементного анализатора марки EDX (Oxford Instrument). При пробоподготовке образец был высушен и установлен на предметный столик микроскопа, поверх которого приклеивалась алюминиевая фольга с двухсторонней клейкой поверхностью. На эту фольгу клеился порошок, далее предметный столик был установлен в рабочую камеру микроскопа, из которой был откачен воздух для создания вакуума. Для проведения измерения на филамент подавалось ускоряющее напряжение 10кВ. При этом рабочее расстояние (working distance) составляло 8,5мм. Локальный элементный анализ был получен в масштабе от 100 мкм с помощью программного обеспечения Aztec Energy Advanced [13-15].

Условия ТГ-ДСК: Термоаналитические исследования представленных образцов проводились на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия) с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 25-370°C, скорость нагрева равнялась 5 К/мин. Количество образца на одно измерение – 5 – 10 мг. Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO₃, In, Bi, Sn, Zn [16,17].

Как показали экспериментальные данные, при основной фильтрации с повышением концентрации известкового молока от 15 до 21 % скорость фильтрации по осадку и фильтрату повышается, а с увеличением концентрации раствора карбоната калия от 30 до 50 % она снижается.

В изученных интервалах варьирования соотношения Т:Ж, температуры, продолжительности процесса каустификации образуется подвижная масса,

которая обеспечивает легкое протекание технологических стадий.

В данной работе для получения чистого гидроксида калия изучен процесс упарки его раствора, который проводили при атмосферном давлении в эмалированном реакторе до достижения заданной степени упарки. Образующиеся упаренные суспензии отфильтровывали и определяли количества твердой и жидкой фазы в зависимости от степени упарки.

Для осуществления процесса упарки, отделения твердой фазы и дальнейшей его переработки необходимы данные о свойствах растворов: плотности, вязкости и температуры кристаллизации, предопределяющих условия упарки, хранения и транспортировки.

Экспериментальные данные показали, что в температурном интервале 20-40°C с повышением степени упарки от 32,86 до 46,00% плотность и вязкость растворов колеблются в интервалах 1,278-1,483 г/см³ и 5,23-13,79 сПз соответственно, т. е. растворы упаренного гидроксида калия обладают хорошими реологическими свойствами. Температуры кристаллизации и кипения упаренных растворов гидроксида калия с увеличением степени упарки от 32,86 до 76,60% повышаются от -56,9 до +136,0°C и от 110 до 196°C соответственно.

Необходимо отметить, что повышение степени упарки до 76,6% даже при температуре более 136°C превращают исходный раствор в твердую фазу.

Упаренные образцы очень гигроскопичны на открытом воздухе и через 1-2 суток они становятся влажными. Поэтому эти пробы перед проведением анализов физико-химическими приборами высушивали путем промывки этиловым спиртом и в эксикаторах, залитых концентрированной серной кислотой.

Промывку спиртом проводили через сутки после каустификации и упарки фильтрации. Сушку образцов проводили через 6 месяцев хранения.

Как показывают энергодисперсионные спектры (рис. 1), в промытых образцах содержание углерода и кремния составляет более 10,09 % и 0,76 % соответственно. А в образцах б их содержание составляет 2,94 и 4,99 % соответственно.

Элемент	Вес. %	Сигма Вес. %
C	10.09	0.69
O	35.02	0.69
Si	0.76	0.08
K	54.12	0.70
Сумма:	100.00	

Элемент	Вес. %	Сигма Вес. %
C	2.94	1.01
O	44.75	1.12
Si	4.99	0.29
K	47.33	1.07
Сумма:	100.00	

4

Элемент	Вес. %	Сигма Вес. %
O	40.12	0.81
K	59.88	0.81
Сумма:	100.00	

Рисунок 1. Энергодисперсионный спектр образцов

Рисунок 2. Дериватограмма осадка

На дериватограмме (рис.2) видно, что потеря массы в интервале температур 20-370 °С происходит в два этапа: при 70-90°С, $\Delta m = -7.58\%$ (потеря адсорбированной воды со скоростью 1%/мин) и в интервале 120-180°С (потеря массы $\Delta m = 16.13\%$ со скоростью 2%/мин), общее термическое разрушение образца составило 23,9% с суммарной энергией активации в количестве $\Delta Q = -363.2 \text{ J/g}$.

Как показали результаты физико-химических анализов (рис. 1, 2), в результате упарки растворов в основном образуются кристаллогидраты $\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и в незначительном количестве примеси K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, а также K_2SiO_4 . Последний образовывался из-за наличия SiO_2 в кварцевом реакторе. Размер кристаллов колеблется в интервалах 106,2-541,7 μm .

Рисунок 3. Микроскопические снимки осадков, образующихся при упарке растворов до 70%.

Полученные данные показали, что технология получения чистого гидроксида калия комбинированным методом с учетом свойств местных материалов Узбекистана должна включать каустификацию, упарку, промывку спиртом и кристаллизацию.

Проведенными исследованиями установлено, что образующийся карбонат кальция быстро осаждается из суспензии и легко фильтруется, что позволяет рекомендовать применение существующих стандартных сгустителей и фильтрующих установок с минимальной рабочей поверхностью, после которых фильтрат легко упаривается под разрежением

до 50-80 % с дальнейшей экстракцией гидроксида калия этиловым спиртом. После дистилляции получен гидроксид калия, отвечающий требованиям на продукты реактивной квалификации и специального назначения.

Показана возможность получения комбинированным способом на основе используемого сырья гидроксида калия с концентрацией 21,01-29,78 %. При использовании в качестве сырья сульфата калия степень конверсия небольшая и не превышает 12%.

Список литературы:

1. Зарецкий С.А, Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов. - М.: Высш. школа, 1980. – 423 с.
2. Б.Туракулов, Б.Х.Кучаров, З.К.Тоиров, А.У.Эркаев. Получение гидроксида калия методом каустификации. // IX Международная научно-техническая конференция «Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса» 14-16 июня 2017 года.- с. 445.
3. Б.Б. Туракулов. Взаимная система $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2\text{KOH} + \text{CaSO}_4$ и её применение к обоснованию получения гидроксида калия методом каустификации.// конференция «Умидли кимёгарлар - 2017» Республика Узбекистан -1 том, Ташкент. - 2017- с.-115-116.
4. Туракулов Б.Б., Кучаров Б.Х., Эркаев А.У., Тоиров З.К., Реймов А.М. Усовершенствование производства гидроксида калия известковым способом. UNIVERSUM: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ. Г. МОСКВА – 2017. № 10(43).
5. Bobokulov A.N., Erkaev A.U., Toirov Z.K., Kucharov B.X. Research on the Carbonization Process of Potassium Chloride Solutions in the Presence of Diethylamine. International Journal of Innovative Technology and Exploring

- Engineering (IJITEE), Volume-8 Issue-9S2, 2019, ISSN: 2278-3075 <https://www.ijitee.org/wp-content/uploads/papers/v8i9S2/I10480789S219.pdf>
6. Патент. 2064432 Россия. Способ получения чистого гидроксида калия. // Канель М.З., Коноплев Е.В., Шестеркин И.А. и др. Оpubл. 21 марта 2013 г.
 7. Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. М.: Химия, 2001. 496 с.
 8. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. / Под ред. Позина М.Е. Л.: Химия, 1980, 368 с.
 9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970.-360 с.
 10. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1965. – Кн. вторая. – 376 с.
 11. Пламенная фотометрия: методические указания к лабораторной работе.// Самара. СГТУ. 2013. -13 с.
 12. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967. – 307 с.
 13. Bousfield, B. Surface preparation and microscopy of materials. Wiley, New York., 1992
 14. Zhou, W. and Wang, Z.L. Scanning microscopy for nanotechnology. Springer, New York. 2006
 15. Patrick Echlin Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Cambridge Analytical Microscopy, UK, Springer, 2009, 330p.
 16. José M. Fernández, César Plaza, Alfredo Polo, Alain F. Plante Use of thermal analysis techniques (TG–DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. January 2012, Pages 158-164.
 17. Barbara Charnas^{1,*}, Karolina Kucio¹, Volodymyr Sydoruk², Svitlana Khalameida², Magdalena Ziezio¹ and Aldona Nowicka¹. Characterization of Multimodal Silicas Using TG/DTG/DTA, Q-TG, and DSC Methods. Faculty of Chemistry, Department of Chromatographic Methods, Maria Curie-Skłodowska University, Maria Curie-Skłodowska Sq. 3, 20-031 Lublin, Poland;
 18. Makoto Otsuka and Hajime Kinoshita. Quantitative Determination of Hydrate Content of Theophylline Powder by Chemometric X-ray Powder Diffraction Analysis. // AAPS Pharm Sci. Tech. 2010 March; 11(1): 204–211.
 19. Ann Newman, Ph.D. X-ray Powder Diffraction in Solid Form Screening and Selection. September 1, 2011
 20. Справочник по растворимости / В.Б. Коган, С.К. Огородников, В.В. Кафаров ; под ред. В.В. Кафарова. Т.3 в 3 –х кн. – Л.: Наука, 1969. кн. 2. – 1171 с.
 21. Здановский А.Б. и др. Справочник по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том 1 . трехкомпонентные системы. Ленинград: - 1953. - 671 с.

**ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИСАДОК
ПОВЫШАЮЩИХ ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО БЕНЗИНА****Тургунов Илхом Иброхимжон угли**

мл. науч. сотр.,

ООО Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентский р-н, ШуробазарE-mail: ilhomjont387@gmail.com**Нуркулов Файзулла Нурмунинович**

д-р техн. наук,

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент**Джалилов Абдулахат Турапович**

д-р хим. наук, акад. АН РУз,

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент**OBTAINING NITROGEN-CONTAINING ORGANIC ADDITIVES INCREASING
THE OCTANE NUMBER OF GASOLINE****Ilkhom Turgunov**

Junior Researcher,

Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent district p/o Shuro Baazar**Fayzulla Nurkulov**

D.Sc.,

Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent**Abdulahat Djalilov**

D.Sc., Academician,

Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent**АННОТАЦИЯ**

В данной статье изучен синтез и ИК-спектральный анализ азотсодержащих присадок. Определена эффективность воздействия синтезированных присадок на октановое число бензина.

ABSTRACT

This article the synthesis have been examined by the IR spectral analysis of nitrogen-containing additives. The effectiveness of the synthesized additives on the octane number of gasoline has been determined.

Ключевые слова: присадка, октановое число.**Keywords:** additive, octane number

Введение. С усовершенствованием технологий двигателей растет и спрос на качественные виды автомобильных топлив. В нашей стране проводится модернизация технологий автомобильной промышленности по выпуску новых и улучшенных автомобилей, а это приводит к увеличению спроса

на качественный высокооктановый бензин. Высокооктановый бензин может быть получен в нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ). Такие методы достигаются путем высокооктановой изомеризации, алкилирования или добавления присадок [1]. Создание новых процессов в НПЗ требует больших финансовых

вложений. Более экономичным способом повышения октанового числа бензина является добавление присадок к бензину. Азотсодержащие присадки, повышающие октановое число, полученные на основе различных массовых соотношений азотсодержащих соединений и метанола, считаются экологически безопасными. Процессы синтеза октановых присадок можно проводить в двух разных условиях: в автоклаве (Φ_1 -образец) и в лаборатории (Φ_2 -образец).

Экспериментальная часть. При получении Φ_1 -образца процесс синтеза присадки проводили в автоклаве.

Были выбраны различные мольные соотношения азотсодержащих соединений (АСС) и метанола. Катализатор добавляли 1 % от общей массы исходных веществ. Реакцию проводили при температуре 150-180°C и давлении 8 МПа в течение 90 минут. Полученная присадка очень хорошо растворилась в бензине и других органических растворителях [2].

Таблица 1.

Влияние мольных соотношений исходных веществ на выход конечного продукта

Мольное соотношение АСС и метанола	Температура, °C	Давление, атм	Время, мин	Выход, %
1:1	150-180	8	90	50
1:1,5	150-180	8	90	55
1:1,8	150-180	8	90	60
1:2	150-180	8	90	68
1:2,5	150-180	8	90	65

Самый высокий выход продукта (68 %) был получен при мольном соотношении АСС и метанола 1:2 (см. табл.1).

Таблица 2.

Влияние мольных соотношений исходных веществ на выход конечного продукта

Мольное соотношение АСС и метанола	Температура, °C	Давление, атм	Время, мин	Выход, %
1:1	170°C	1	90	55
1:1,4	170°C	1	90	60
1:1,5	170°C	1	90	64
1:1,6	170°C	1	90	75
1:2	170°C	1	90	75

При получении Φ_2 -образца в обычных лабораторных условиях также были выбраны различные мольные соотношения АСС и метанола. Катализатор также добавляли 1 % от общей массы исходных веществ. В двугорлую колбу с обратным холодильником сначала налили метанол и катализатор. Затем раствор нагрели до 50 °C и, включив мешалку, добавили азотсодержащие соединения. Температуру подняли до 150 °C и выдержали в течение

90 минут. После перегонки полученного продукта выход реакции составил - 75 %. Φ_2 -образец также очень хорошо растворился в бензине и других органических растворителях [3].

Самый высокий выход продукта (75 %) был получен при мольном соотношении АСС и метанола 1: 1,6, так как это соотношение более экономное, чем 1:2 (см. табл.2).

Рисунок 1. ИК-спектр синтезированного Φ_1 -образца Рисунок 2. ИК-спектр синтезированного Φ_2 -образца

Как видно на рисунках полученные обе присадки идентичны. В ИК-спектрах полученных присадок в области поглощения $1506,41\text{ см}^{-1}$ можно наблюдать валентные колебания характерных для -NH- групп. Области поглощения $1496-1621\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям C=C групп. Области поглощения $879,54-827,46\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям C-N групп.

Влияние синтезированных присадок на октановое число бензина

В таблице 3 приведены результаты исследования влияния синтезированных присадок на октановое число бензина.

Показатели товарного бензина АИ-80:

Октановое число:

Исследовательский метод: 83,3

Моторный метод: 78,5

Антидетонационный показатель: 80,8

Показатели товарного бензина АИ-80 были определены с помощью прибора SHATOX SX-300.

Таблица 3.

Результаты исследования влияния синтезированных присадок на октановое число бензина

Наименование присадки	Наименование образца	Количество присадки %	Октановое число		
			Исследовательский метод	Моторный метод	Антидетонационный показатель
Азотсодержащие органические присадки	Ф ₁	5	95,9	86	91
	Ф ₂	5	97,6	87,7	92,6

Список литературы:

1. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним // Москва : Техника – 2002. – С. 64.
2. Капустин В.М., Ш.М.Сайдахмедов, Б.Н.Хамидов, С.Ф.Фозилов, Н.Ш. Мухторов. Нефтни қайта ишлаш кимёси ва технологияси. Ташкент : Парадигма – 2017. – С.488
3. Данилов А.М. Классификация присадок и добавок к топливам. Москва : Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997. №6. – С. 11-14.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ AI-ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ИОНАМ

Уташев Ёлкин Ишназарович

мл. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии АНРУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yishnazarovich@gmail.com

Маматалиев Нозим Нимаджонович

мл. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии АНРУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mamataliyev@gmail.com

Абдикамалова Азиза Бахтияровна

д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии АНРУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: aziza.abdik@gmail.com

INVESTIGATION THE ADSORPTION PROPERTIES OF THE AI-INTERCALATED MONTHMORILLONITES WITH RESPECT TO $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ IONS

Yolkin Utashev

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

Nozim Mamataliev

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

Aziza Abdikamalova

Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В приведены исследования адсорбционных свойств интеркалированных алюмосиликатов по отношению анионов на примере $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Исследована кинетика адсорбции. Данные изотермы охарактеризованы с помощью уравнения Ленгмюра. Полученные адсорбционные показатели по отношению к анионам согласуются данными, рассчитанных на основе адсорбции паров воды по уравнению БЭТ.

ABSTRACT

Investigations of the adsorption properties of intercalated aluminosilicates with respect to anions are presented in the example of the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. The kinetics of adsorption was investigated. These isotherms are characterized using the Langmuir equation. The results obtained agree with the data on the specific surface area of these sorbents, calculated on the basis of the adsorption of water vapor according to the BET equation.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, глина, адсорбция, интеркаляция, полиоксокатионы, дихромат ионы.

Keywords: bentonite, montmorillonite, clay, adsorption, intercalation, polyoxocations, dichromate ions.

Введение

Увеличение объема отходов промышленного происхождения, выбрасываемых в окружающую среду напрямую связано с расширением промышленного производства. Основными загрязнителями выступают ионы тяжелых металлов и минеральных кислот. Содержание токсичных веществ превышающих ПДК в сточных и природных водах угрожает всем организмам экосистемы, так как вода является основным источником жизнеобеспечения. Человеческий фактор сыграл основную роль в данной ситуации. В связи с этим исследования, направленные на разработку высокоэффективных адсорбентов по удалению токсических и вредных веществ из сточных вод, являются весьма актуальными [1-3].

В настоящее время проводятся исследования по созданию пиляр материалов, обладающих повышенными поверхностными характеристиками за счет наличия активного компонента в межплоскостном пространстве и развитой удельной поверхности. Показаны, что данные материалы могут использоваться для адсорбционного и каталитического удаления различных поллютантов из водных и газовых сред [4-6].

Вместе с тем имеющиеся литературные данные показывают, что наиболее содержательным при изучении текстурных характеристик и геометрической структуры является именно метод определения на основании адсорбции из растворов.

Объекты и методы исследования

Целью данной работы являлось изучение адсорбционных характеристик разработанных пиляр материалов (13-ММ и 30-ММ) на основе монтмориллонита (НЩБ) и полиоксокатонов алюминия, данные про которых приводятся в ранних работах авторов [7-8]. В качестве адсорбата из водных растворов был выбран дихромат анион (дихромат калия – $K_2Cr_2O_7$ х.ч.).

Исследования адсорбционных процессов с участием дихромат ионов проводились в соответствии с требованиями [9]. Спектрофотометрический анализ проведен с помощью спектрофотометра METASH UV-5100. Изучена кинетика процесса адсорбции $Cr_2O_7^{2-}$ для определения необходимого времени для установления адсорбционного в системах с ММ. Кинетика процесса изучена только для одной концентрации (50 мг/л).

Для обработки изотермы адсорбции использовалась модель Ленгмюра. Различные модели изотерм

адсорбции являются подходящим инструментом для понимания природы поверхности высокопористого материала. Правильный выбор уравнения адсорбции в зависимости от диапазонов остаточной концентрации показывает истинную картину поверхности.

Использование модели Ленгмюра для описания процессов адсорбции из растворов позволяет оценить равновесные характеристики адсорбционных систем. Известно, что применение уравнения Ленгмюра предполагает, что адсорбция является мономолекулярной и локализованной, эквипотенциальность поверхности адсорбента и отсутствует латеральное взаимодействие в системе.

Количество адсорбированного адсорбата определялось по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_1) * V}{m}, \quad (1)$$

где: C_0 и C_1 – исходная и равновесная концентрация адсорбата в растворе, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

Модель адсорбции Ленгмюра выражается формулой:

$$A = A_{\infty} \frac{K \frac{C_1}{C_0}}{1 + K \frac{C_1}{C_0}}, \quad (2)$$

где: A – величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} – емкость адсорбционного моно слоя, ммоль/г; K – константа Ленгмюра, характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Использование линейной формы данного уравнения удобно для нахождения его констант.

Все полученные изотермы относятся к изотермам типа Ленгмюра, о чём свидетельствует высокие значения коэффициентов корреляции. Поэтому дальнейшая их обработка позволила определить величину предельной адсорбции и константы адсорбции.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 следует, что насыщение поверхности исходного образца монтмориллонита (НЩБ) ионами адсорбата начинается примерно через 1-1,5 час эксперимента, но для более устойчивого равновесия в данной системе следует проводить около 2,5 часов. Поэтому в дальнейшем, для снятия изотерм адсорбции процесс проводился около 2,5 часов.

Рисунок 1. Кинетическая кривая адсорбции дихромат ионов на образце НЦБ в нейтральной среде

Рисунок 2. Изотермы адсорбции дихромат ионов на изучаемых образцах в нейтральной среде

Как можно заключить из кривых рисунка А1 пиллар монтмориллонитам характерны повышения количеств адсорбции по сравнению с исходным образцом при одинаковых равновесных концентрациях адсорбтива в растворе, что особенно заметно для образцов, полученных на основе поликатионов алюминия Al₃₀ (30-ММ).

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции дихромат иона в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра для исследуемых пористых материалов.

Рисунок 3. Изотермы адсорбции образцов (сверху вниз) 1) 30-ММ; 2) 13-ММ; 3) НЦБ в обратных координатах Ленгмюра

Предельные значения адсорбционной ёмкости ($A_{\max}$) и константа процесса (K), рассчитанные на основе данных рис. 3 представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Значения характеристик адсорбционного процесса

Образец	$A_{\max}$, ммоль/г	K
НЦБ	0,021	72,7
13-ММ	0,032	73,3
30-ММ	0,055	42,2

Как показывают данные, значения предельной адсорбции анионов дихромата на адсорбентах, интеркалирование природного бентонита приводит к заметному их повышению. Вместе с тем пилларирование крупных гигантских катионов Al_{30} более чем в два раза увеличивает адсорбционную активность по отношению к данному адсорбату, что связано с увеличением анионообменных центров адсорбции, в то время как для образца 13-ММ повышение предельной адсорбции составляет только в 1,52 раза. Схожие изменения количеств адсорбции доказывают ранние предположения о различном воздействии природы интеркалируемого агента на поверхностные характеристики интеркалированных материалов на их основе.

Адсорбция анионов на природном бентоните происходит в основном в мезопорах, но для отдельных анионов она может происходить и в микропорах [10]. Процессы адсорбции анионов, протекающие на бентонитах, модифицированных полигидроксокомплексами металлов, являются сложными процессами. Поскольку для сильно сорбируемых анионов, таких как дихромат, не характерны процессы комплексообразования активным компонентом, т.е. столбиками

из ионов алюминия ни в растворе, ни в твёрдой фазе, то можно предполагать, что адсорбция анионов может проходить как по механизму ионного обмена, так и по механизму образования новых связей между положительно заряженной частью поверхности адсорбентов и отрицательно заряженными ионами.

Заключение

Таким образом, полученные значения адсорбционных показателей по отношению к дихромат ионам согласуются данными, рассчитанных на основе адсорбции паров воды. Для образцов с высокой удельной площадью поверхности поглощение исследуемых анионов из модельных растворов больше, чем для образцов с низкими её значениями. Увеличение адсорбционной способности Al-интеркалированных монтмориллонитов по отношению как к катионам, так и анионам можно объяснить тем, что при включении полиоксокатионов в межслоевое пространство увеличивает анионообменные центры, а также образуются столбчатые структуры между слоями, обеспечивающие дополнительные поры и большую удельную поверхность.

Список литературы:

- Кузнецова Л.С., Снежко А.Г., Борисова З.С. и др. Очистка и обеззараживание сточных вод перерабатывающих предприятий АПК // Пищевая промышленность. 2002. № 10. С. 52-53.
- Яромский В.Н. Очистка сточных вод пищевых и перерабатывающих предприятий. Минск: Изд. центр БГУ, 2009. 171 с.
- Уташев Ё.И., Абдикамалова А.Б., Эшметов И.Д. Интеркалированные системы в качестве адсорбентов // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 6 (72). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/9524>.
- Pinnavaia T.J. Intercalated Clay Catalysts / T.J. Pinnavaia // Science. – 1983. – Vol. 220. – P. 365-371.
- Feng Y. Effect of microwave irradiation on the preparation of iron oxide/arenaceous clay sorbent for hot coal gas desulfurization / Y. Feng, T. Hu, M. Wu, J. Shangguan, H. Fan, J. Mi // Fuel Process. Technol. – 2016. – Vol. 148. – P. 35-42.
- Горобинский Л.В., Фирсова А.А., Фаттахова З.Т. Получения глины со столбцами из оксида и карбоната кальция // Неорганические материалы. 2005, Т. 41. № 2. С. 254-256.
- Абдикамалова А.Б. Синтез и коллоидно-химические свойства интеркалированных систем на основе полиоксокатионов металлов и алюмосиликатов: дис. ... док. хим. наук (02.00.11). – Тошкент, 2021. – 18-35 с.
- A.B. Abdikamalova, E.I. Utashev, A.M. Kalbaev, N.N. Mamataliev, D.M. Khaidarov, I.D. Eshmetov. Columnar Clays Intercalated with Iron Compounds // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. – 2021. Vol. 8, Issue 3. – Pp. 16903-16910.
- ПНД Ф 14.1:2:4.52-96. Методика измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.
- Никитина Н.В. Физико-химические свойства сорбентов на основе природного бентонита, модифицированных полигидроксокомплексами металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук (02.00.04). – Саратов : Ин-т химии ФГБОУ ВО «Саратовский нац. исс. гос. университет им. Н.Г. Чернышевского, 2019. – 23 с.

DOI - 10.32743/UniTech.2021.92.11.12569

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПО СЕРНОКИСЛОТНОМУ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ
ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕИ****Фаилова Мукаддас Халиллаевна**

базовый докторант
Хорезмской академии Маъмуна АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Хива
Email: fazilovatukaddas@gmail.com

Хасанов Шодлик Бекпулатович

канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Хорезмской академии Маъмуна АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Хива
E-mail: shadlik@mail.ru

Алимов Умарбек Кадырбергенович

д-р. техн. наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории фосфорных удобрений
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Email: umaralihonalimov@mail.ru

Ибрагимов Дилишод Уразбоевич

мл. науч. сотр.,
Хорезмской академии Маъмуна АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Хива
E-mail: dilshod.ibragimov.2020@mail.ru

Садуллаев Саиджон Рузимбоевич

мл. науч. сотр.,
Институт минеральных ресурсов,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Saidjon.2177@mail.ru

**INVESTIGATION ON SULFURIC ACID LEACHING OF VALUABLE METALS
FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES****Mukaddas Fazilova**

PhD student, Khorezm Academy of Mamun
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Khiva

Shodlik Khasanov

PhD., Khorezm Academy of Mamun
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Khiva

Umarbek Alimov

DSc., leading researcher, phosphate fertilizers laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent,

Dilshod Ibragimov*Junior fellow, Khorezm Academy of Mamun
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Khiva***Saidjon Sadullaev***Junior fellow,
Institute of Mineral Resources,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Литий-ионные батареи нашли широкое применение для портативных приборов, аксессуаров и электромобилей. Преимущество литий-ионных батарей заключается в том, что можно перезаряжать их несколько раз (более 1000 циклов). Однако они содержат ряд тяжелых металлов, а также легкий и ценный металл - литий, который вместе с 3d-металлами могут оказывать негативное воздействие на окружающую среду. В связи с большим спросом на литий и цветные металлы, литий-ионные батареи могут быть альтернативным сырьем в качестве вторичного ресурса.

Изучен процесс выщелачивания отработанных литий-ионных батарей, обожженных при 700°C с последующим сернокислотным разложением. Изучено влияние стехиометрической нормы серной кислоты с концентрацией 2 М на коэффициент извлечения лития, кобальта, марганца и никеля при температуре 70 °C и времени взаимодействия 2 ч. Найдено, что с увеличением нормы серной кислоты коэффициент извлечения лития, кобальта, марганца и никеля увеличивается от 74,42 до 77,63; от 38,66 до 41,51; от 65,65 до 69,92 и от 68,49 до 73,50% соответственно. Литературные источники и термодинамический анализ подтвердили о достоверности процесса выщелачивания.

ABSTRACT

Lithium-ion batteries are widely used in portable devices, accessories, and electric vehicles. The advantage of lithium-ion batteries is that they can be recharged several times (over 1000 cycles). However, they contain a number of heavy metals, as well as a light and valuable metal - lithium, which together with 3d- metals can have a negative impact on the environment. Due to the high demand for lithium and non-ferrous metals, lithium-ion batteries can be an alternative raw material as a secondary resource.

The process of leaching of spent lithium-ion batteries fired at 700°C with subsequent sulfuric acid decomposition has been studied. The influence of the stoichiometric norm of sulfuric acid with a concentration of 2 M on the extraction coefficient of lithium, cobalt, manganese and nickel at a temperature of 70 °C and an interaction time of 2 h, was studied. . It was found that with an increase in the rate of sulfuric acid, the extraction coefficient of lithium, cobalt, manganese and nickel increases from 74.42 to 77.63; 38.66 to 41.51; from 65.65 to 69.92 and from 68.49 to 73.50%, respectively. Literature sources and thermodynamic analysis have confirmed the reliability of the leaching process.

Ключевые слова: литий-ионные батареи, катодный порошок, драгметаллы, обжиг, серная кислота, коэффициент извлечения, жидкая фаза, осадок.

Keywords: lithium-ion batteries, cathode powder, precious metals, roasting, sulfuric acid, recovery factor, liquid phase, sediment.

Введение

С тех пор как литий-ионные батареи и/или аккумуляторы (ЛИБ и ЛИА) были налажены в производство в 1991 году компанией Sony (Япония), которые предварительно разработаны Армандом в конце 1970-х годов, вопросы безопасности, экономичного устойчивого процесса и оптимизации производительности остаются открытыми [1]. В связи с тем, что в повседневной жизни употребляются портативные электронные приборы и электромобили безуклонно растут и спрос на ЛИБ и ЛИА. По данным Investorintel, и Avicenne Energy прогнозируется, что мировой спрос на металлический литий для аккумуляторной промышленности будет расти с 9760 т (2015 г.) до 12160 т к 2020 г. и 21 520 т к 2025 г., что составляет 30%, 37% и 66% от общего объема лития, производимого в настоящее время. 32 500 т на 2015, 2020 и 2025 годы соответственно [2,3].

Поэтому ЛИБ как основной вторичный ресурс анализируется мировым спросом, рынком, тенденцией и прогнозом. Если спрос на рынке транспортных средств составил около 20% в 2020 году, то согласно данным Navigant Consulting, Inc. прогнозируется, что к 2024 году глобальный спрос на электромобили с ЛИА составит 221 миллиард долларов [4].

Самыми распространенными ЛИБ являются LiCoO₂ (LCO), LiMn₂O₄ (LMO₂), LiFePO₄ (LFP), LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O₂ (CMN), LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC), LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) и LiMnO₂ (LMO) [5,6].

Как видно из составляющих компонентов катодных материалов они в основном содержат кроме лития, цветные, но опасны для окружающей среды, в числе человечеству и животному миру тяжелые металлы. В данном случае ЛИБ можно рассматривать как важный вторичный ресурс для извлечения этих ценных 3d - металлов [5].

На практике имеются в основном три способа переработки отработанных ЛИБ: пирометаллургия, гидрометаллургия и гибридный [7].

Пирометаллургия обычно сопровождается извлечением драгметаллов из руды при высокой (1400 °C) или низкой, криомиллинг (-325 °C) температурах.

Гидрометаллургический способ заключается процессом выщелачивания, осаждение и экстракция растворителем целевого продукта с использованием минеральных, органических кислот, а также щелочей.

Гибридный процесс является сочетанием гидро- и пирометаллургических процессов в одном технологическом цикле.

Среди кислотных гидрометаллургических способов рентабельным считается сернокислотный (H₂SO₄) [8-14]. Но данный способ в основном сконцентрирован на извлечение ценных металлов как кобальт, никель, медь, марганец, а литий извлекается в последнем этапе.

В первом этапе проводится разложение катодного материала серной кислотой различной концентрации (от 2 моль /л до 9 моль/л) при различных температурах (от 40 до 100 °C). Кроме того, изучаются соотношение твердой и жидкой фаз (Ж:Т), а также время выщелачивания, чтобы определить выход продукта в процессе извлечения.

Второй этап связан с селективным извлечением ценных металлов из кислотного раствора методами: экстракция растворителем, ионообменная смола, электрохимические и селективное осаждение [15].

В работе [8] был применен гидрометаллургический способ, основанный на стадиях выщелачивания-кристаллизации для отделения металлов Al, Co, Cu и Li из отработанных ЛИА. После монтажа процесс удаления пластикового и стального корпусов анода (содержащий в основном Cu) и катода (который содержит Al, Co и Li) для извлечения Cu осуществлялся вручную. Катод сначала выщелачивали NaOH для селективного удаления Al с последующим выщелачиванием H₂SO₄ + H₂O₂ для растворения оставшихся Co и Li. Наилучшими условиями были T = 40°C, [H₂SO₄] = 4% (об. / об.) и [H₂O₂] = 1% (об. / об.). При этом коэффициент извлечения Co и Li составляло 97% и 100%, соответственно.

В работе [12] был изучен процесс разложения ЛИБ типа LCO с H₂SO₄ концентрации от 2 до 4 М и температуры 50–90°C соответственно при различных соотношениях Ж : Т. Эффективность выщелачивания увеличилось на 95% при 90 °C в течение 4 ч. Это объясняется увеличением окислительной способности серной кислоты при высокой ее концентрации и температуре, что привело к растворению большего количества медной фольги. Чтобы уменьшить растворение медной фольги, было проведено оптимизированное выщелачивание LCO с использованием 3 М H₂SO₄ при 70°C и Ж : Т = 5: 1.

Процесс извлечение сопровождается по ниже следующему уравнению:

Степень выщелачивания кобальта и лития почти приближалась к 98% в течение 6 ч, тогда как медь составляла всего 9%. Концентрация Cu²⁺, которая в основном содержится на медной фольге, составляла всего 5% от общей концентрации ионов в растворе. После фильтрации осталась большая часть медной фольги, угольного порошка и сепаратора. Остатки растворяли в 10 М H₂SO₄ при 80°C с молярным отношением 1,2 к меди, а затем после концентрирования фильтрата получали чистый CuSO₄. Последний остаток отходов был обработан и обезврежен.

В работе [13] изучено влияние концентрации, серной кислоты, температуры, время выщелачивания, дисперсность катодного материала на степень извлечения лития и кобальта. ЛИБ измельчали с помощью дробилки и просеивали через ситы размером отверстий 20 мм и 10 мм. Материалы, полученные в результате первичного дробления, разделяли с помощью сит трех разных размеров: 106, 200 и 850 мкм. Частицы, полученные из сита менее 850 мкм, состояли из частиц оксида лития, кобальта и углерода, а крупнее представляли собой пластиковую упаковку, стальной корпус, алюминиевую фольгу, медную фольгу и сепаратор.

Установлено, что выщелачивание ЛИБ размером частиц 10 мм с серной кислотой (2 М), перекисью водорода (концентрации 15 об.%), при 75 °C со скоростью перемешивания 300 об / мин привело к полному извлечению металлов за 10 мин времени обработки. Также было обнаружено, что обжиг частиц оксида лития-кобальта для удаления углерода и органического связующего перед химическим выщелачиванием значительно снижает эффективность выщелачивания.

Необходимо отметить, что все катодные материалы ЛИБ кроме лития и кобальта содержат алюминий, никель, железо, медь и др. Однако, из-за разновидностей шпинелей ЛИБ с варьируемыми соотношениями в них драгметаллов различного происхождения представляет, как практический, так и научный интерес.

Объект и методика исследования

Лабораторные эксперименты были проведены с использованием ЛИБ сотовых телефонов широко известной модели. Для этого батареи были разделены специальными инструментами вручную. Внутри батареи состоит из катодного и анодного материалов, между которыми расположена диафрагма (сепаратор) и специальный электролит с специфическим запахом. Так как электролит имеет острый запах, демонтажные и разборочные работы батареи проводились в вытяжном шкафу с соблюдением техники безопасности. Катодный порошок был извлечен не щелочным или органическими экстрагентами такими как ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, а именно под ультразвуковым воздействием на приборе GT SONIC (Китай). После чего, катодный порошок был подвержен обжигу при 700 °C в течение 3 часа в муфельной печи СНОЛ (Россия). После обжига порошки были охлаждены в эксикаторе при 25°C.

Далее обожжённый материал был растворен в царской водке (смесь концентрированных азотной HNO_3 и соляной HCl кислот 1:3) для определения химического состава. Полученная, таким образом, азотносолянокислотная вытяжка после охлаждения отфильтровалась и дали на элементный анализ на приборе Shimadzu ICPE-9000 (Япония), аналогичном приборе оптико-эмиссионного спектрометра с

индуктивно связанной аргонной плазмой с длиной волны $\lambda = 179 \div 769 \text{ нм}$.

Элементный анализ исследуемого ЛИБ приведен в таблице 1. Следует отметить в таблице не приведены те элементы, содержание которых не более 0.02%

Таблица 1.

Химический состав обожженного отработанного катодного порошка ЛИБ

Химический состав, %				Сумма Li + Co + Mn + Ni %	Другие элементы с низким содержанием (менее 0,02%)
Li	Co	Mn	Ni		
4.65	29.18	23.49	2.38	59.7	40.3

Как видно из табличных данных ЛИБ содержит в основном литий, кобальт, марганец и никель, что соответствует составу $\text{Li}_{1.5}\text{CoMnNi}$.

Для выщелачивания этих элементов была использована серная кислота концентрации 2 М. Стехиометрическую норму брали 90, 100, 110 и 120% из расчета для извлечения соответственно лития, кобальта, марганца и никеля в виде их оксидов. Время взаимодействия компонентов составляло 120 мин при постоянной температуре – 70°C. После завершения процесса реакцию суспензию разделяли на жидкую и твердую фазу методом фильтрации. При этом для определения коэффициента извлечения ($K_{\text{извл.}}$) указанных металлов осадок на фильтре

промывали дистиллированной водой с температурой не менее 70 °C. Затем осадок высушивали в лабораторной сушилке СНОЛ (Россия) до постоянной массы. Химический состав осадка и жидкой фазы, также определяли на приборе Shimadzu ICPE-9000 (Япония) с длиной волны $\lambda = 179 \div 769 \text{ нм}$. Состав высушенного осадка и жидкой фазы представлены в таблице 2.

Результаты и обсуждения

Результаты исследований по определению химического состава приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Химический состав осадков, полученных после разложения катодных обожженных отработанных ЛИБ порошков

Стехиометрическая норма, %	Содержание компонентов в осадке после разложения, %				Уравнение*	Корреляционный коэффициент R^2
	90	100	110	120		
Li	1.45	1.43	1.38	1.34	$y=0.1038x+65.096$	0.9909
Co	17.10	17.16	16.92	16.71	$y=0.1664x+53.683$	0.9925
Mn	9.68	9.46	9.11	8.71	$y=0.1417x+52.849$	0.9985
Ni	0.90	0.85	0.81	0.78	$y=0.0963x+29.871$	0.9894

*Примечание: данное уравнение выведено согласно графическим данным рис.1

Как следует из полученных результатов исследований содержание основных составных компонентов (литий, кобальт, марганец и никель) снижаются значительно в порядке от 3,21 до 0,48 раза, от 1,74 до 1,70 раза, от 2,70 до 2,43 раза и 0,31 до 0,26 раза соответственно от их исходного содержания в сырье (таблица 1).

Исходя из полученных данных был рассчитан коэффициент извлечения ($K_{\text{извл.}}$) указанных компонентов согласно формуле и изображены на рис. 1

$$K_{\text{извл.}} = 100 - \frac{m_{\text{осадок}} \cdot \omega_{\text{осадок}}}{m_{\text{сырье}} \cdot \omega_{\text{сырье}}} \cdot 100\%$$

где $m_{\text{осадок}}$ является масса осадка, гр; $\omega_{\text{осадок}}$ – массовая доля (Li_2O ; CoO ; MnO и NiO) в осадке; $m_{\text{сырье}}$ является масса сырья, т.е. обожженный порошок, гр; $\omega_{\text{сырье}}$ – массовая доля (Li_2O ; CoO ; MnO и NiO) в осадке.

Из рисунка видно, что увеличение нормы серной кислоты с концентрацией 2 М в течение 2 часа приводит увеличению коэффициента извлечения лития от 74,42 до 77,63; кобальта от 38,66 до 41,51; марганца от 65,65 до 69,92 и никеля от 68,49 до 73,50% соответственно. Данные вполне подчиняются линейным уравнениям и корреляционным коэффициентам (R^2) с не менее 0,99 (таблица 2).

Рисунок 1 Зависимость изменения коэффициента извлечения лития, кобальта, марганца и никеля от стехиометрической нормы

Аналогичная картина также наблюдалась при разложении LCO с высоким содержанием алюминия (10%), извлечение кобальта составляет 40%, а лития 68% в отсутствие восстановительного агента в течение 4 часа [8].

Судя по экспериментальным данным реакционно-способность кобальта по сравнению с остальными металлами ниже.

Для теоретического анализа процесса выщелачивания были проведены расчеты изменения стандартной энергии Гиббса для каждого металла в виде их оксидов.

Расчеты провели по первому приближению согласно [16]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

Процесс выщелачивания был описан в виде уравнений в таблице 3.

Расчеты термодинамических анализов свидетельствуют, что реакция протекает в прямом направлении, значения изменения Гиббса кобальта и никеля приблизительно одинаковы. Во всяком случае все значения $\Delta G < 0$, что свидетельствует о самопроизвольном протекании реакции.

Таблица 3.

Термодинамический анализ ожидаемой реакции

Химические реакция	Энергия Гиббса, ΔG при 298K	
	кДж/моль	ккал/моль
$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-305.9	-1278.7
$\text{CoO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-117.5	-491.2
$\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-141.9	-593.1
$\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-97.9	-409.2

Заключение

Таким образом, показано возможность разложение катодного порошка ЛИБ известной модели серной кислотой концентрации 2 М при ее стехиометрической нормы в пределах 90 -120% и продолжительности времени 2 часа для выщелачивания таких драгметаллов, как литий, кобальт, марганец и никель. Найдено, что с увеличением нормы наблюдается увеличение коэффициента извлечения лития от 74,42 до 77,63; кобальта от 38,66 до 41,51; марганца от 65,65 до 69,92 и никеля от 68,49 до 73,50%. Установлено, что реакционноспособность кобальта ниже и это подтверждена результатами [16], которые провели аналогичные исследования, однако с ЛИБ

высоким содержанием окиси алюминия (10%) в течение 4 часа.

Результаты термодинамического анализа подтвердили низкую реакционную способность кобальта и никеля, что может прогнозировать процесс выщелачивания с значениями изменения Гиббса $\Delta G < 0$, что свидетельствует о самопроизвольном протекании реакции в стандартных условиях.

Однако, необходимо отметить, что использование перезаряжаемых и долговечных ЛИБ и ЛИА однажды могут превратиться в отходы, загрязняющие окружающую среду. В этом случае нужно будет их переработать гидрометаллургическим способом.

В настоящее время исследования по интенсификации процесса выщелачивания ценных металлов из ЛИБ и ЛИА продолжаются.

Список литературы:

1. Scrosati, J. Hassounab, Sun, Y., 2011. Lithium-batteries. A look into the future Energy. Environ. Sci. 4, 3287-3295.
 2. The Supply and Demand Giga-Risk for Cobalt, Lithium and Graphite in Lithium-Ion Batteries, 2016. <<http://investorintel.com>>.
 3. A. Energy, Worldwide Rechargeable Battery Market 2015–2025, 2016 ed. <<http://www.avicenne.com/>>, 2016.
 4. I. Navigant Consulting, The Global Market for Lithium Ion Batteries for Vehicles is Expected to Total \$221 Billion from 2015 to 2024, Boulder, Colorado, 1375 Walnut Street, Suite 100, Boulder, CO 80302, USA, 2016. <<https://www.navigantresearch.com>>.
 5. Chen X., Cao L., Kang D., Li J., Zhou T., Ma H. Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium. Waste Management 80 (2018) 198–210.
 6. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. Научно-популярное издание. – Красноярск: «Платина», 2002 г. 268 с.
 7. Basudev S. Recovery and recycling of lithium: A review. Separation and Purification Technology 172 (2017) 388–403.
 8. Ferreira D.A., Prados L.M.Z., Majuste D., M.B. Mansur. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. J. Power Sources 187 (2009) 238-246.
 9. Chen L., Tang X., Zhang Y., Li L., Zeng Z., Zhang Y. Hydrometallurgy 108 (2011) 80-86.
 10. Paulino J.F., Busnardo N.G., Afonso J.C., Hazard J. Mater. 150 (2008) 843-849.
 11. Kang J., Senanayake G., Sohn J., Shin S.M. Hydrometallurgy 100 (2010) 168-171.
 12. Nan J., Han D., X.Zuo, J. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction Power Sources 152 (2005) 278-284.
 13. S.M. Shin, N.H. Kim, J.S. Sohn, D.H. Yang, Y.H. Kim. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. Hydrometallurgy 79 (2005) 172-181.
 14. B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G. Lee, J. Sohn, J. Power Sources 167 (2007) 536-544.
 15. M. Joulie, R. Laucournet, E. Billy. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. Journal of Power Sources 247 (2014) 551-555.
- Духанин Г.П. Химическая термодинамика: метод. указания/ Г.П. Духанин / ВПИ. – Волгоград, 1989. – 50 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Фозилов Хасан Садриддин ўгли

магистрант

кафедры Технология химической переработки газа,
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: sadriddin@mail.ru

Шаринов Мирзо Зокирович

д-р физ.-мат. наук,
Бухарский инженерно – технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Фозилов Садриддин Файзуллаевич

д-р техн. наук, профессор,
Бухарский инженерно – технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Мавлонов Бобохон Арашович

доц. кафедры Технология химической переработки газа,
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Гайбуллаева Анора Файзуллаевна

преподаватель кафедры Технология химической переработки газа,
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара

OBTAINING AND STUDYING HIGHER FATTY ALCOHOLS AND THEIR APPLICATION IN THE PETROCHEMICAL INDUSTRY

Hasan Fozilov

Master's student

of the Department of Chemical Gas Processing Technology,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Mirzo Sharipov

Doctor of Physics and Mathematics,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Sadriddin Fozilov

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Bukhara Engineering and Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Bobokhon Mavlonov

Associate Professor of the Department of Chemical Gas Processing Technology,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Anora Gaibullaeva

Lecturer at the Department of Chemical Gas Processing Technology,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В данной статье рассмотрены различные методы получения высших жирных спиртов из нефтепродуктов за рубежом и в странах ближнего зарубежья, выявлен более эффективный метод оксосинтеза путём окисления низкомолекулярного полиэтилена в присутствии катализатора – бороной кислоты, проведён анализ исходных продуктов и оксидата синтеза – синтетических высших жирных спиртов, в том числе предложены отрасли их использования.

ABSTRACT

This article discusses various methods for producing higher fatty alcohols from petroleum products abroad and in neighboring countries, reveals a more effective method of oxosynthesis by oxidation of low molecular weight polyethylene in the presence of a catalyst - boronic acid, analyzes the starting products and synthesis oxidate - synthetic higher fatty alcohols, including the proposed industry of their use.

Ключевые слова: промышленность, методы синтеза, высшие жирные спирты, гидрирование, оксосинтез, высшие жирные кислоты, окисление, парафин, низкомолекулярный полиэтилен.

Keywords: industry, synthesis methods, higher fatty alcohols, hydrogenation, oxosynthesis, higher fatty acids, oxidation, paraffin, low molecular weight polyethylene.

В настоящее время, в связи ускоренным темпом развития техники и технологий, вопросы охраны окружающей среды наиболее остро стоят в нефтяной и нефтеперерабатывающей отраслях. Продукты переработки этой отрасли сейчас используются во многих сферах нашей повседневной жизни. К ним относятся такие вещества, как высшие жирные спирты, которые сейчас заменяют почти все виды традиционных продуктов, которые использовались до недавнего времени. Высшие жирные спирты (ВЖС) получили практическое применение в конце тридцатых годов XX века, затем они вошли в ряд химических продуктов, которые имели первостепенное значение для национального потребления и стали предметом массового производства. Такие спирты активно используются в качестве смазок, растворителей, при производстве косметики, экстрагентов, а также находят применение в фармацевтическом производстве. Поскольку поверхностно-активные вещества имеют свою собственную классификацию, спирты используемые для их производства, различаются между собой. Например, бытовые синтетические моющие средства - это жидкие моющие средства для посуды, порошки и жидкости для стирки, шампуни и специальные чистящие средства (для меха, ковров и т. д.). И для первых используют такие производные спиртов как сульфэтоксилаты, а для вторых - сульфэтоксилаты и этоксилаты и др. А для производства технических препаратов - присадок к смазочным маслам, парфюмерии, эмульгаторам, техническим продуктам, используются такие производные спиртов, как метакрилаты, сульфаты и этоксилаты соответственно.

Высшие спирты проявляют свои поверхностно-активные свойства в различных системах, в том числе жидкость-жидкость. Известно, что одна из задач, которую ставят перед парфюмерами при изготовлении помад, кремов и различных лосьонов, является внесение необходимых «добавок» в жировую

основу. Фармакологи сталкиваются с той же проблемой при изготовлении мазей и препаратов на жировой основе. Между тем, многие из этих «добавок», хорошо растворимые в воде, практически не растворяются в жирах - их смесь довольно быстро отшелушивается. Эту проблему можно решить, предварительно добавив в жировую основу определенное количество воды, в которой впоследствии растворились бы «добавки».

Здесь высшие жирные спирты выступают в роли специальных посредников. Вода в них также практически нерастворима, но если ее энергично смешать со спиртом, то она будет равномерно распределена по всему объему в виде мельчайших капелек. В то же время водолюбивые головки молекул ВЖС будут тонуть в каплях, разворачивая свои углеводородные хвосты наружу.

Между однородными хвостами действуют взаимные силы отталкивания, что предотвращает слияние капель. В результате такого взаимодействия образуется устойчивая эмульсия типа вода в масле, и ее можно просто смешивать с жировой основой и не бояться разрушения. Ко всему вышеперечисленному, ВЖС все же можно использовать для решения противоположной задачи - создания эмульсий типа масло в воде: в этом случае молекулы ВЖС уже будут ориентированы хвостами внутри капель.

Учитывая важность ВЖС в различных отраслях промышленности, будет целесообразно рассмотреть и сравнить методы и сырье для их синтеза.

Методы - самые распространенные в производстве ВЖС физические свойства, которые указаны в таблице 1.

Высшие спирты в зависимости от способа их получения делятся на природные и синтетические. Синтетические спирты получают путем синтеза продуктов нефтехимии из парафинов и олефинов [1].

Таблица 1.

Физические свойства некоторых жирных спиртов

Наименование спиртов	Химическая формула	$t_{\text{melt}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{g/sm}$	состояние
Лауриловый спирт	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	24-27	0,8201	жидкое
Цетиловый спирт	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	59-60	0,8120	твёрдое
Олеиловый спирт	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$	14– 19	0,8450	твёрдое
Стеариловый спирт	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	59,80	0,8120	твёрдое
Мирициловый спирт	$\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{OH}$	85-85,5	0,7770	твёрдое

За рубежом ГФА из нефтехимического сырья в основном производят оксосинтезом и алюминийорганическими методами. А в последнее время все шире применяется метод синтеза вторичных спиртов путем окисления парафинов в присутствии катализатора - борной кислоты.

В работах ученых, посвященных производству ВЖС, важная роль отводится обогащению сырьевой базы для производства спиртов, а также повышению их качества. Например, основным направлением совершенствования технологической схемы получения спиртов методом алюмоорганического синтеза было сокращение стадий процесса и увеличение выхода целевого продукта - наиболее ценных спиртов C_{12} - C_{18} (до 60% или больше).

В странах ближнего зарубежья используется более десяти технологических приемов для производства спиртов C_{10} - C_{18} . И многие из них получили масштабное промышленное внедрение, а другие находятся в стадии проектирования. Эти методы синтеза ВЖС включают:

- гидрирование метиловых эфиров ВЖС;
- прямое гидрирование ВЖС;
- прямое гидрирование ВЖС;
- прямое окисление парафина до вторичных спиртов;
- гидрогенизация натуральных жиров (жир кашалота)

В настоящее время наиболее распространенным методом производства синтетических жирных спиртов является гидрирование жирных кислот и их сложных эфиров, альдегидов, масел и жиров. Для производства спиртов углеводородная фракция с температурой кипения также может служить сырьем 275-320 $^{\circ}\text{C}$.

При каталитическом гидрировании жирных кислот протекает реакция, которую можно выразить следующим уравнением:

Все предложенные схемы процессов гидрирования основаны на ступенчатом процессе.

Первичная реакция гидрирования высших кислот - это добавление водорода к кислоте, при котором образуется промежуточный продукт, то есть двухатомный спирт с двумя гидроксильными группами у одного атома углерода. Образующийся спирт нестабилен и разлагается на альдегид и воду. Последующее гидрирование этого альдегида приводит к выделению целевого продукта - спирта. Когда в реакционной смеси

накапливается достаточное количество спирта, он начинает взаимодействовать с исходной кислотой с образованием сложного эфира, который впоследствии превращается в спирт на стадии полуацетала. Этот процесс имеет ряд недостатков, одним из которых является протекание нескольких побочных и вторичных реакций во время процесса, что, в свою очередь, снижает выход целевого продукта и приводит к загрязнению синтезированных спиртов [2].

Таким образом, процесс гидрирования карбоновых кислот с получением высших жирных спиртов можно считать экономически неэффективным.

Известен способ окисления высших алканов кислородом воздуха, основанный на окислении алканов C_{10} - C_{20} в жидкой фазе. Синтез проводят с добавкой борной кислоты в количестве 5% (масс) [3,4].

Кислород широко используется в технологических процессах как самый дешевый окислитель. Сам процесс сопряжен с трудностями, связанными с управлением процессом, который протекает в несколько стадий и направлений, однако при правильном выборе катализатора можно получить высокий выход целевого продукта. Окисление обычно происходит при высокой температуре.

Перманганат калия KMnO_4 , который легко растворим в воде и может использоваться как в щелочной, так и в кислой среде, обычно используется в качестве катализатора в реакциях окисления.

В нашем случае в качестве сырья использовался низкомолекулярный полиэтилен, выделенный из вторичных продуктов полимеризации этилена. Основное требование к сырью - отсутствие в нем ароматических углеводородов, следы которых подавляли бы синтез, особенно в присутствии борной кислоты. Роль борной кислоты в этой реакции заключается в ее способности этерифицировать спирты, образующиеся в процессе. Борная кислота также превращает спирты в соединения с более низкой реакционной способностью. Борная кислота, которая вводится в процесс, также является катализатором реакции, т.е. влияет на концентрацию промежуточных соединений и скорость окисления.

В реактор загружали 150 г низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) и добавляли 3 г борной кислоты. Процесс окисления начинался при температуре 240-250 $^{\circ}\text{C}$. Кислород подавали с помощью нагнетателя. Скорость потока окислительного газа поддерживалась на уровне 70 л/ч на 1 кг НМПЭ. Газ из реактора через дефлегматор уходил в атмосферу. Капли реакционной

смеси возвращали в реактор, а воду собирали в ловушку.

Отделенный ВЖС очищали, а непрореагировавшие углеводороды отгоняли под вакуумом.

В результате окисления были получены спирты с таким же числом атомов в молекуле, что и исходные углеводороды. В основном это вторичные спирты, в углеродной цепи которых гидроксильная группа имеет

другое расположение. Остаток содержит в основном сложные эфиры борной кислоты, которые представляют собой коричневую массу, затвердевающую даже при комнатной температуре. Выход целевого продукта составил около 38-39%. Если построить график зависимости образования спиртов от времени, то он будет иметь вид:

Рисунок 1. Образование ВЖС в зависимости от продолжительности реакции

Как видно из графика, пик выхода оксидата, т.е. наибольшая конверсия происходит в четвертый час окисления низкомолекулярного полиэтилена, к пятому часу синтеза количество образующихся гидроксильных групп остается прежним.

Обсуждение - достоинствами способа получения высших жирных спиртов окислением низкомолекулярного полиэтилена кислородом воздуха в присутствии борной кислоты являются доступность сырья, а также простота технологических схем и обо-

рудования. Моющая способность сульфатов спиртов, полученных окислением низкомолекулярного полиэтилена в присутствии борной кислоты, уступает моющей способности сульфатов первичных спиртов, но превосходит сульфаты вторичных спиртов.

Таким образом, синтезированных высших жирных спиртов на основе вторичного сырья низкомолекулярного полиэтилена улучшает смазывающие свойства дизельного топлива.

Список литературы:

1. М.М. Сухорослова, В.Т. Новиков, В.Г. Бондалетов. Лабораторный практикум по химии и технологии органических веществ., Томск, 2002. – 132 С.
2. С.М. Локтев, В.Л. Клименко и др. высшие Жирные спирты., изд. Химия., М., 1970. – 324 С.
3. Kirk –Othmer Encyclopedia of Chemical Technology//Fourth Edition, V.1- p. 439-462.
4. Kurata N. Monohydric Alcohols/ K.Koshida, H.Yokoyama, T.Goto // ACS Symp., American Chemical Society Washington, D.C-1981.159.-p. 113-157.
5. Фозилов С.Ф., Мавлонов Ш.Б., Мавланов Б.А. Хамидов. Получение высших жирных спиртов и их применение в смазывающих присадках используемых для нефтяных масел. Актуальные проблемы инновационных технологий в химической, нефтегазовой и пищевой промышленности. Сборник статей республиканской научно-технической конференции. Ташкент-2018 г.стр.67.
6. Фозилов С.Ф., Мавлонов Ш.Б., Ишкобулова Ж.С. Получение высших жирных спиртов и их применение в депрессорных присадок используемых для нефтяных масел. Материалы республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и образования», посвященной году активных инвестиций и социального развития. Раздел 4, Нукус. 2019. 376-377.
7. Фозилов С.Ф., Ахмедова О.Б., Комилов М.З., Мавлонов Ш.Б., Ражабов С.Х., Турсунов А.С. Синтез и изучение высших жирных спиртов на основе промышленных отходов и их применение для улучшения свойств дизельных топлив. «Universum: технические науки» электронный научный журнал.- г. Москва. 2020 г. №2 (71).
8. Фозилов С.Ф., Хўжакулов К.Р., Нарзуллаева А.М., Мавлонов Б.А. Изучение параметров процесса гидрогенизации жиров с целью получения высших жирных спиртов. Научно-технический журнал ФерПИ. Фаргона -2020 . Том 24.№ 6. С. 177-181.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

№ 11(92)
Ноябрь 2021

Часть 4

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

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

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

16+