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: 12(93)

Декабрь 2021

Часть 5

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;

Звезда 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. – № 12(93). Часть 5.

М., Изд. «МЦНО», 2021. – 96 с. – Электрон. версия печ. публ. –

<http://7universum.com/ru/tech/archive/category/1293>

ISSN : 2311-5122

DOI: 10.32743/UniTech.2021.93.12-5

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 3

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание

Химическая технология	5
РАЗРУШЕНИЯ СТОЙКИХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПОМОЩЬЮ БИНАРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПАВ Муродов Бахтиёр Кахрамонович Дустов Хамро Бозорович Сатторов Мирвохид Олимович	5
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ ТКАНИ НА ЕЕ ГИДРОФОБНОСТЬ Набиев Набижон Дониерович Усманова Феруза Санджаровна Набиева Ирода Абдусаломовна Суярова Хилола Хакимбоевна	9
СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТИПОВ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ФОСФОРА, СЕРЫ, АЗОТА, В ТОМ ЧИСЛЕ КРАТОНОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ Нарзуллаев Акмал Холлинович	14
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ СЕРИИ «ВПФС» НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ МЕЛА, ГЛИНОЗЕМА И КРЕМНЕЗЕМА Насирова Нилуфархон Кабилджановна Мухамедов Кабилджан Гафурович Муталов Шухратжон Ахмаджанович Мухамедов Жамолиддин Кабилджанович Мамажонова Лола Анваровна	17
УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА Насирова Нилуфархон Кабилджановна Мухамедов Кабилджан Гафурович Муталов Шухратжон Ахмаджанович Мухамедов Жамолиддин Кабилджанович	24
ЖИРОВАНИЕ КОЛЛАГЕНОВЫХ ВОЛОКОН КОЖНОЙ ТКАНИ Ниезова Раъно Нажмиддиновна	28
ТЕПЛОВАЯ ОБРАБОТКА И ИЗМЕНЕНИЕ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БАЗАЛЬТОВ Нурматов Жахонгир Тогаймурадович Курбанов Абдирахим Ахмедович Кобиллов Сарвар Сирож угли Жумаев Жасурбек Рустам угли	31
ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРА ДЭА ДО И ПОСЛЕ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ИЗ СКОРЛУПЫ КОСТОЧЕК УРЮКА Орипова Лобар Норбоевна Хайитов Руслан Рустамжонович	38
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГИПАНА Паноев Нодир Шавкатович	42
ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ В КИСЛЫХ КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ И СПОСОБЫ ЕЕ УМЕНЬШЕНИЯ Паноев Эрали Ражаббоевич Дустов Хамро Бозорович Ахмедов Вохид Низомович	47
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ Рахматов Марат Салимович Рамазанов Бахром Гафурович	51

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КЛАССИФИКАЦИОННОЙ ГРУППИРОВКИ ИССЛЕДУЕМЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ПО ТОВАРНОЙ НОМЕНКЛАТУРЕ ВНЕШНЕЭКОНОМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	56
Содикова Мунира Рустамбековна Мурзаев Рустам Камилович Мирсагатова Махбуба Абдуллаевна Абдумавлянова Мамура Косимовна Таджиходжаев Закирходжа Абдусаттарович	
ПОЛУЧЕНИЕ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ТИОМОЧЕВИНЫ, ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	60
Темиров Алишер Хошимович Ахмедов Вохид Низомович	
СРАВНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭТИЛЕН ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ	63
Усманов Икромжон Таджикибаевич Курбанбеков Фаррух Саидович Айходжаев Бобир Батирович Адилов Равшан Иркинович Таджиходжаева Умида Бахтияровна	
О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРЫ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	68
Фатоев Исмоил Исломович Мустафоев Хусен Мамедкулович Фозилов Хасан Садриддин ўгли Гайбуллаева Анора Файзуллаевна Фозилов Садриддин Файзуллаевич, Бектурганова Сарбиназ Суканбердиевна	
ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ МОНОАММОНИЙФОСФАТА К СУЛЬФАТУ АММОНИЯ НА ПРОЦЕСС ВСПУЧИВАНИЯ В ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЯХ	73
Хамдамова Шохида Шерзодовна Каримов Икромжон Неъматжон угли Умарова Мафтуна Машрабжонкизи	
ВЫДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ	76
Хамидов Басит Набиевич Исмоилов Муминжон Юсупович Мирзаходжаева Назокат Нуриддин кизи	
КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II) ПОЛИАМФОЛИТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА	80
Хушвактов Суюн Юсуп угли Жураев Мурод Махмаражаб угли Ботиров Суннатжон Худойберди угли Бекчанов Давронбек Жумазарович Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич	
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ПРОДУКЦИИ	86
Шодмонов Хомиджон Мирзаахмедович Сотволдиев Нозимжон Зикиряевич	
Электроника	89
ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В НАНОКРЕМНИИ	89
Усманова Сайёра Адиловна Мухтаров Адил Позилович	

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

РАЗРУШЕНИЯ СТОЙКИХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ
С ПОМОЩЬЮ БИНАРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПАВ**Муродов Бахтиёр Кахрамонович***базовый докторант,
Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара***Дустов Хамро Бозорович***д-р хим. наук, профессор,
Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара***Сатторов Мирвохид Олимович***ст. преподаватель,
Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: mirvohid_84@mail.ru*DESTRUCTION OF RESISTANT OIL-WATER EMULSIONS USING
BINARY SURFACTANT COMPOSITIONS**Baxtiyor Murofov***Basic doctoral student,
Bukhara engineering-technological institute,
Uzbekistan, Bukhara***Xamro Dustov***Professor,
Bukhara engineering-technological institute,
Uzbekistan, Bukhara***Mirvohid Sattorov***Senior teacher,
Bukhara engineering-technological institute,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В этой статье были изучены состав нефтей, которые добываются на местных месторождениях Узбекистана и сравнены показатели качества с требованием стандарта O'zDSt 3032:2015. На основе изученных данных можно оценить товарную нефть по её маркам.

ABSTRACT

In this article, the composition of the oils produced in the local fields of Uzbekistan was studied and the quality indicators were compared with the requirements of the O'ZDST 3032:2015 standard. Based on the studied data, it is possible to evaluate commercial oil by its brands.

Ключевые слова: сырая нефть, содержание воды, качество, стандарт, месторождение, подготовка, товарная нефть.

Keywords: crude oil, water content, quality, standard, field, preparation, commercial oil.

Введение. При извлечении смеси нефти с пластовой водой образуется эмульсия, которую следует рассматривать как механическую смесь двух нерастворимых жидкостей, одна из которых распределяется в объеме другой в виде капель различных размеров [1].

Многолетняя практика показывает, что для разрушения каждого вида устойчивой водонефтяной эмульсии требуется индивидуальный подход по подбору эффективного деэмульгатора или их композиций с определением оптимальных условий их применения. Поэтому решение такой сложной задачи достигается использованием комплексного подхода, включающего в себя ряд физико-химических, технологических и других видов исследований.

Методы исследования. Деэмульгаторы т.е. поверхностно – активные вещества (ПАВ) обладают способностью понижать поверхностное натяжение в межфазном слое, т.к. они избирательно растворяются в одной из фаз – дисперсионной среде, концентрируются на границе раздела фаз и образуют там адсорбционный слой в виде плёнки. Снижение поверхностного натяжения при этом способствует увеличению дисперсности дисперсной фазы [2].

Смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтеновых кислот, а также различные органические примеси, сопутствующие нефти, т.е. полярные вещества обычно могут служить эмульгаторами. В образовании устойчивых водонефтяных эмульсий принимают участие также парафины и церезины [3].

На практике чаще образуются гидрофобные эмульсии, в которых в качестве эмульгаторов действуют смолы, асфальтеновые вещества, соли органических кислот и т.п. Особенно наличие солей нафтеновых кислот и асфальто – смолистых веществ приводит к образованию эмульсий, отличающихся высокой устойчивостью [3, 4].

Причем используемые сегодня на практике с целью повышения добычи нефти методы и приемы увеличения нефтеотдачи пластов, путем закачки в продуктивные горизонты растворов ПАВ, углекислоты, растворов полимеров, мицеллярных систем, вызывают изменения состава и свойств стабилизаторов образующихся эмульсий [5, 9].

Нефтяная эмульсия стабилизируется адсорбционными пленками, которые и являются физическим барьером контакта между диспергированными каплями воды. Эти пленки состоят из сложных по составу природных эмульгаторов нефти, которые действуют в сочетании с неактивными компонентами. Главными компонентами граничной пленки являются: комплексы порфирина, асфальтены, смолы, ионы, минеральные частицы (глина, ил, песок, соли), микрорекристаллы парафина. По данным [6] толщина этих пленок (так называемых чёрных пленок) в равновесии составляет 300 Å.

Как видно, большое разнообразие природных эмульгаторов в составе нефтей, структурированность и достаточно высокая механическая прочность образуемых ими защитных слоев затрудняют создания

универсальных деэмульгаторов для разрушения эмульсий. Необходимый комплекс свойств для разрушения сложных водонефтяных эмульсий могут обеспечить проявляющие синергетический эффект композиции деэмульгаторов на основе ПАВ различной химической структуры, т.е. веществ, имеющих высокую поверхностную активность, индекс диспергирующей способности, соответствующую геометрию молекул, способность хорошо смачивать гидрофобную поверхность (инверсионное действие), и хорошие пептизирующие (дефлокулирующие) свойства. Совокупное действие этих факторов приводит к адсорбционно – вытесняющему эффекту, который способствует полному разрушению устойчивых водонефтяных эмульсий [3-5].

Маслорастворимые деэмульгаторы содержат гидрофобные группы в сочетании с гидрофильными и поэтому они всегда распределяются между углеводородной и водной фазами в соотношении, обусловленном свойствами деэмульгатора и фаз эмульсии.

Водорастворимым деэмульгатором, соотношение распределения которого сдвинуто в сторону водной фазы, является, например, блок – сополимер окисей пропилена и этилена с двухфункциональным стартовым веществом (Проксанол) [5].

В США защищен патент [7], согласно которому разработана деэмульгирующая композиция для предотвращения образования или разделения эмульсий в водных растворах, которая содержит: (а) ≥ 1 солей арилалкилсульфоновой кислоты, эффективных для осуществления деэмульгирования эмульсии; (б) первое стабилизирующее вещество типа неионогенного ПАВ имеющего формулу:

где R^6 -алкил C_{8-16} , R^7 -H алкил C_{1-6} ; $x=2-20$; (в) второе стабилизирующее вещество, состоящее из взаиморастворяемых растворителей типа водорастворимых простых эфиров гликоля, водорастворимых амидов, кетонов и спиртов типа метанола, этанола, пропанола-1, пропанола-2, причем взаимные растворители сольбилизируют компоненты А и Б.

В патенте России [8] предлагают использовать в качестве деэмульгатора углеводородный растворитель (кроме метил-этил-кетонтолуола), а в качестве комплексообразующей добавки – карбамид или тиокарбамид или их смесь в сухом виде или в виде водного раствора с концентрацией от 0,01 до 6%.

Результаты исследования. Учитывая такой подход перспективным нами, были созданы ряд бинарных композиций ПАВ для деэмульгирования стойких водонефтяных эмульсий. В состав разрабатываемых композиций были включены синтезированные ПАВ из жирных кислот хлопкового сапостока и природные неионогенные.

В табл. 1 представлены основные физико-химические характеристики подобранных композиций ПАВ из выше отмеченных компонентов.

Таблица 1.

**Основные физико-химические характеристики подобранных композиций ПАВ
для деэмульгирования стойких водонефтяных эмульсий**

Наименование композиций ПАВ	Вязкость, сСт	pH	Поверхностное натяжение, дин/см	Пенообразующая способность, при 25 °С, см ³	Смачивающая способность
КД-1	0,73	7,7 ÷ 7,9	55 ÷ 59	250 ÷ 300	16'' ÷ 18''
КД-2	0,82	6,0 ÷ 7,3	36 ÷ 38	240 ÷ 270	15'' ÷ 17''
КД-3	0,94	7,1 ÷ 7,4	25 ÷ 27	350 ÷ 370	12'' ÷ 14''
КД-4	0,66	6,3 ÷ 6,9	37 ÷ 39	220 ÷ 260	17'' ÷ 20''

Обсуждение результатов. Из табл.1 видно, что полученные композиции деэмульгаторов КД – 1, КД – 2, КД – 3 и КД-4 по своим коллоидно – химическим характеристикам значительно отличаются между собой, несмотря на идентичность исходного сырья. Причем из синтезированных КД-1 имеет более предпочтительные показатели, чем остальные.

В табл. 2 представлены результаты деэмульгирования стойких водонефтяных эмульсий месторождений Джаркургана.

Из табл. 2. видно, что разработанные композиции деэмульгаторов КД – 1, КД – 2, КД – 3 и КД-4 являются эффективными ПАВ и вполне могут состязаться с известной КД (Россия). Причем, в отдельных случаях КД-1-КД-4 имеют более лучшие характеристики, чем последний.

Вывод. Таким образом, разработанные бинарные композиции деэмульгаторов из местных сырьевых ресурсов могут вполне заменять известные композиции ПАВ, закупаемые из-за рубежа по дорогой цене.

Таблица 2.

**Изменение времени отстоя и степени обезвоживания водонефтяных эмульсий месторождений
Джаркурган в зависимости от вида композиций деэмульгаторов (КД) и их расхода**

Наименование композиций деэмульгатора	Расход деэмульгатора, %	Время отстоя эмульсии, ч	Степень обезвоживания эмульсии, %
КД-1	0,010	5,5	35,1
	0,015	5,0	40,4
	0,020	4,7	48,3
КД-2	0,010	5,4	35,2
	0,015	4,8	37,5
	0,020	4,6	41,7
КД-3	0,010	5,5	33,5
	0,015	4,9	38,3
	0,020	4,5	40,2
КД-4	0,010	5,3	38,4
	0,015	5,0	40,7
	0,020	4,6	46,5
КД (Россия) (контроль)	0,010	5,2	38,4
	0,015	5,0	40,7
	0,020	4,8	47,5

Это безусловно способствуют значительному снижению себестоимости подготовки и переработки стойких водонефтяных эмульсий.

Список литературы:

1. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1978. – 208 с.
2. Громов В.П. Разрушение эмульсий при добыче нефти. – М.: Недра, 1974. – 241 с.
3. Громов В.П. Промысловая подготовка нефти. – М.: Недра, 1977.-181 с.
4. Поконова Ю. Нефть и нефтепродукты. Справочник. – М.: Химия, 2005. -515 с.
5. Багиров И.Т Современные установки первичной переработки нефти. – Баку: Илим, 1998. – 125 с.

6. Левченко Д.М. и др. Эмульсии нефти с водой и способы их разрушения. – М.: Химия, 1967. – 56 с.
7. Патент 6914036 (США). МПК С 09 К 7/00.
8. Патент 2244733 (Россия), МПК С 106 33/04.
9. Сатторов М.О., Ямалетдинова А.А., & Бакиева Ш.К. (2020). Анализ эффективности деэмульгаторов, применяемых при разрушение местных водонефтяных эмульсий. *Universum: технические науки*, (4-2 (73)), 52-58.
10. Сатторов М.О., Ямалетдинова А.А., & Бакиева Ш.К. (2020). Применение бинарных систем поверхностно-активных веществ для обезвоживания местных нефтей. *Universum: технические науки*, (11-4 (80)).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ ТКАНИ НА ЕЕ ГИДРОФОБНОСТЬ

Набиев Набижон Дониерович

PhD., доцент,
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nabiyev_nabijon@mail.ru

Усманова Феруза Санджаровна

ассистент,
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: usmanovaferuza1988@gmail.com

Набиева Ирода Абдусаломовна

т.ф.д., проф.,
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: niroda@bk.ru

Суярова Хилола Хакимбоевна

ст. преподаватель,
Навоинский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: hilola_suyarova@rambler.ru

STUDY OF THE INFLUENCE OF A TISSUE SURFACE STRUCTURE ON ITS HYDROPHOBICITY

Nabijon Nabiyev

PhD, Associate Professor,
The Tashkent institute of textile and light industry,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Feruza Usmanova

Assistant,
The Tashkent institute of textile and light industry
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Iroda Nabiyeva

DSc., professor,
The Tashkent institute of textile and light industry,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Khilola Suyarova

Senior Lecturer,
Navoi State Pedagogical Institute,
Republic of Uzbekistan, Navoi

АННОТАЦИЯ

В работе приведены результаты экспериментальных работ по изучению влияния поверхностной структуры ткани на ее гидрофобность. Результатами экспериментов показано, что поверхностная структура ткани существенно влияет на гигиенические свойства и гидрофобность ткани.

ABSTRACT

The paper presents the results of experimental work on the study of the effect of the surface structure of tissue on its hydrophobicity. The results of the experiments have shown that the surface structure of the tissue significantly affects the hygienic properties and hydrophobicity of the tissue.

Ключевые слова: влияние, структура ткани, гидрофобность.

Keywords: influence, tissue structure, hydrophobicity.

Известно, что природные и искусственные и гидратцеллюлозные волокна гидрофильные по своей природе, то есть легко впитывают влагу. Это обусловлено наличием в макромолекулах волокон образующих полимеров большого числа гидроксильных групп, способных взаимодействовать с водой. При контакте молекулы воды прочно удерживаются в волокне за счет образования водородных связей. В связи с чем тканям из целлюлозных волокон часто требуется сообщить гидрофобные свойства, то есть способность отталкивать воду. Ткани, отталкивающие воду, – супергидрофобные, и воду, и масло, – суперамфифобные, обладают многочисленными преимуществами на промышленном и потребительском уровне. Однако со временем водоотталкивающая способность снижается.

Для придания специальных свойств текстильным материалам используется привитая сополимеризация к макромолекулам текстильных волокон [7]. В последние годы особое внимание уделяется изучению свойств гидрофобной поверхности текстильных материалов. Авторы предоставляют обзор применяемых химикатов и методов придания гидрофобных свойств текстильным материалам. По результатам анализа было установлено, что водо- и брызгозащитная обработка занимает важное место в отделочных процессах, способствующих изменению характеристик текстильных материалов. Водный раствор на основе кремнийорганических соединений использовался для гидрофобизации текстильных изделий с сохранением их эксплуатационных и гигиенических характеристик [11]. Однако не каждый текстильный материал после заключительной отделки с применением силиконов приобретает требуемые водоотталкивающие свойства [8].

Гидрофобизирующие композиции – это многокомпонентные соединения, создаваемые отдельно для шерстяных [3], шелковых [13] и целлюлозных [10] тканей с учетом их физико-химических, сорбционных и морфологических свойств. В зависимости от строения указанные соединения могут удерживаться на поверхности волокна за счет адсорбционных сил или химического взаимодействия с волокном. Авторами работы [14] предложено гидрофобное покрытие, которое используется на целлюлозном волокне, и последующее смешивание с необработанным волокном для получения модифицированной пряжи с оптимизированными водоотталкивающими свойствами. Гидрофобная поверхность гибридных волокон разработана так, чтобы напоминать синтетические волокна, такие как полиэстер или полиамид. При динамических испытаниях 90% воды было перенесено из гидрофобной целлюлозной ткани в гидрофильный

слой целлюлозы, менее 10% добавленного объема удерживалось в капиллярах гибрида материал. Однако сердцевина волокон обладает характеристиками целлюлозных волокон, поэтому возможно окрашивание гибридных волокон стандартными активными красителями для целлюлозы. Эта работа является примером альтернативного метода замены синтетических волокон на биопроизводные и биоразлагаемые материалы в функциональной одежде.

Применение современных технологий в отделочном производстве текстильных материалов обуславливает также создание новых химических препаратов. Так, ученых занимает вопрос о создании гидрофобизатора, способного сохранять свои положительные свойства после многократных циклов стирки, при этом не влияя на физико-механические и эксплуатационные свойства ткани. Сообщается [9], что получена супергидрофобная хлопчатобумажная ткань, способная сохранить водоотталкивающие свойства после обработки, эквивалентной 250 циклам стирки при температуре 40 °С в бытовых стиральных машинах. Данный эффект достигнут путем нанесения гидрофобного полимера с последующей обработкой гамма-излучением для образования прочных ковалентных связей между субстратом и полимером. Авторами [2] отмечается попытка улучшения гидрофобизирующих свойств олигосилоксанов путем введения в их структуру длинноцепочных жирных алифатических радикалов, связанных с атомами кремния через оксиметиленовые фрагменты. Супергидрофобная структуры обладают особыми водоотталкивающими свойствами. Как известно, в природе этот эффект помогает защищаться листьям лотоса от заселения микроорганизмами, а бабочкам – не намочить [6]. Чаще всего такие материалы состоят из небольших по размерам шероховатостей, которые достигаются путем физической или химической модификации поверхности тканого материала [12]. Поэтому для повышения гидрофобности необходимо также увеличить неоднородность (шероховатость) поверхности материала [1].

Материалы и методы

Ткань хлопчатобумажная в трех вариантах:

- 1 – плотняное переплетение с гладкой поверхностью;
- 2 – вафельное переплетение с характерными прямоугольными ячейками на поверхности ткани,
- 3 – крупноузороватое переплетение с крупными узорами на поверхности ткани. Все образцы состоят из 100%-ного хлопкового волокна.

Гидрофобизирующая эмульсия состоит из силиконового каучука СКТН, меламина, низкомолекулярного хлорсульфированного полиэтилена, цинка

стеарата и поверхностно-активного вещества, pH гидрофобной эмульсии равна 4,5, содержание сухих веществ – 17%, эмульсия прозрачная.

Обработка хлопчатобумажной ткани гидрофобизатором

Для получения гидрофобных текстильных материалов необходимое количество обрабатывали в растворе аппрета. Обработку провели при модуле ванны M=1,7:1 по непрерывному способу в лабораторной плюсовочной машине Horizontal Type Padder – DL-2500V (Корея), содержащей растворы гидрофобизатора при комнатной температуре, затем образцы отжимали до привеса 80–90%. После чего образцы сушили в сушилке при температуре не выше 100 °C, затем провели термообработку с целью фиксации гидрофобизатора в сушильном шкафу Chamber manuals – HB-105SG (Корея) при температуре 150–170 °C в течение 5–10 минут [4].

Методы испытаний

Водоупорнищаемость образцов исследована на приборе AP-360SM (Япония) согласно методике производителя.

Водопоглощаемость образцов хлопчатобумажной ткани с различной поверхностной структурой определена по ISO 20158:2018. Textiles-Determination of water absorption time and water absorption capacity of textile fabrics.

Водоупорность образцов определяли по ГОСТ 3816-81 (ИСО 811-81). Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств. Полученные результаты приведены на нижеиследующей диаграмме.

Капиллярность определяли по ГОСТ 29104.11-91.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Аппретирование образцов хлопчатобумажной ткани разной поверхностной структуры проводили по вышеописанной методике. После пропитки образцов препаратом различной концентрации гидрофобный эффект определяли по величине водоупорности. Экспериментальные результаты по изучению влияния концентрации аппрета на водоупорность образцов ткани различной структуры хлопчатобумажной ткани иллюстрированы на рис. 1.

Рисунок 1. Зависимость водоупорности хлопчатобумажных образцов ткани от концентрации аппрета

Как видно из рисунка, высокие значения гидрофобности наблюдались в образцах с рельефной поверхностью. Компоненты использованного аппрета, взаимодействуя с гидроксильными группами макромолекулы целлюлозы, а также вследствие блокирования этих функциональных групп за счет образования в волокне гидрофобного застила из углеводородных цепочек способствуют приобретению гидрофобности хлопчатобумажной ткани [5].

Известно, что основная реакция между составляющими аппрета и макромолекулами целлюлозы протекает при высоких температурах. Экспериментами лабораторного процесса заключительной отделки изучена зависимость водоотталкивающих свойств образцов от продолжительности и температуры термообработки плюсованной ткани. Установ-

лено, что максимальное значение водоотталкивания соответствует режиму термообработки, которая проводится при температуре 160 °C в течение 2–4 минут. Проведение процесса термообработки выше температуры 160 °C сопровождается уменьшением водоотталкивающих свойств хлопчатобумажной ткани, продолжительность термообработки более 4 мин не приводит к существенным изменениям гидрофобности исследуемых образцов. При нанесении на ткань используемые аппреты образуют на ее поверхности прозрачные высокоэластичные пленки, которые обладают высокой адгезионной способностью по отношению к целлюлозе, что влияет на гигиенические свойства текстильного материала. Экспериментальные результаты исследования по изучению влияния поверхностной структуры образцов на их гигиенические свойства занесены в табл. 1.

Таблица 1.

Зависимость гигиенических свойств образцов от поверхностной структуры ткани и вида аппретра

Образцы	Гигиенические свойства образцов		
	Капиллярность, мм/час	Водопоглощение, %	Воздухопроницаемость, $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$
1	180	40	227
	0	0,4	222
2	170	38	200
	0	0,2	193
3	195	45	263
	0	1,0	259

*в числителе показатели до аппретирования, в знаменателе – после аппретирования.

Как видно из таблицы, несмотря на то что все три образцы состоят из 100%-ного хлопкового волокна и были подвергнуты процессу подготовки к аппретированию в одинаковых условиях, наибольшей капиллярностью обладает образец № 3. Это связано с поверхностной структурой образца. Из приведенных данных следует, что проявление гидрофобизирующих свойств образцов существенно зависит от поверхностной структуры ткани.

В ходе проведенных экспериментов капиллярный подъем не наблюдался для образцов, аппретированных обеими композициями во всех образцах различной поверхностной структуры. Как известно, воздухопроницаемостью материала называется его способность пропускать воздух. Этот показатель

влияет на теплообменные процессы человека в условиях эксплуатации одежды. Из приведенных в таблице данных следует, что в сравнении с показателем воздухопроницаемости исходного материала различная природа аппретов практически не влияет на значение данного коэффициента. Гидрофобная отделка хлопчатобумажных образцов ткани различной поверхностной структуры способствовала получению гидрофобной ткани, так как капиллярность всех образцов имеет значение 0. Важно, что водопоглощение образцов ткани, обработанных исследуемыми аппретами, составляет 0,2–1,0%, что существенно ниже по сравнению с необработанными образцами (38–40%).

Список литературы:

1. Борисова А.А., Рейхмане С.А., Рассказов В.П. Перспективы применения гидрофобной отделки целлюлозо-содержащих текстильных материалов // Вестник ВГТУ. – 2011. – С. 121–126.
2. Измайлов Б.А. Гидрофобная отделка текстильных материалов из хлопчатобумажных и полшерстяных волокон высшими олиго (алкилоксиметил) силиконами / Б.А. Измайлов, А.В. Неделькин, О.В. Ямбулатова // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2009. – № 2. – С. 43–46.
3. Масло- и водоотталкивающие композиции и способы их применения. Oil and water repellent compositions and methods of application thereof // Патент 7211327 США, МПК В 32 В 27/30 (2006.01), В 05 D 5/00 2006.1. Galen Evan, Barons Andrew. № 11/217965'. Заявл. 31.08.2005; Опул. 01.05.2007; НПК 428/421.
4. Усаманова Ф.С., Азамжоновна С.А., Набиев Н.Д. Придание водоотталкивающих свойств для хлопчатобумажной ткани // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тез. докл. 2-й международ. науч. конф. – СПб. : Гос. ун-т промышленных технологий и дизайна, 2021. – 50 с.
5. Усмонова Ф.С., Набиев Н.Д., Умурзокова С.А. Изучение состава аппретра на гидрофобность текстильного материала // Фан, таълим, ишлаб чцариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тузимачилик, энгил саноат, матбаа ишлаб чцариш инновацион технологиялари долзарб муаммолари ва уларнинг ечими” Республика илмий – амалий анжумани II-Кисм III, IV (Шуъбалар, 21–22 апрель, 2021 й). – 104–106 б.
6. Durable and Flexible Superhydrophobic Materials: Abrasion/Scratching/Slicing/ Droplet Impacting/Bending/Twisting-Tolerant Composite with Porcupinefish-Like Structure / Yoshihiro Yamauchi, Mizuki Tenjimbayashi, Sadaki Samitsu, Masanobu Naito // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – № 11 (35). – P. 32381–32389.
7. Extractions of collagen from cattle skin and synthesis of collagen based flame retardant composition and introduction into cellulose textile material by graft copolymerization / N. Nabiev, A.Md. Raju, H. Quan, A. Rafikov // Asian Journal of chemistry. – 2017. – Vol. 29, № 11. – P. 2470–2475.
8. Kachuk D.S., Nesterova L.A., Venger E.A. Hydrophobic finishing of the printed by pigments textile materials by the silicones // Технология текстильной промышленности. – 2014. – № 3 (351). – С. 123–129.
9. Laundering durability of superhydrophobic cotton fabric / B. Deng, R. Cai, Y. Yu, H. Jiang [et al.] // Adv Mater. – 2010. – № 48 (22). – P. 5473–5477.

10. Lu Jue, Askeland Per, Drzal Lawrence. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications // T. Polymer. – 2008. – 49, № 5. – С. 1285–1296.
11. Makhotkina L., Khalilova A. Hydrophobic textile materials with organosilicon impregnation // Topical Problems of Agriculture, Civil and Environmental Engineering, TPACEE 2020; E3S Web of Conferences. – 2020. – Vol. 224. – Article number 03025.
12. Michielsen S., Lee H.J. Design of a Superhydrophobic Surface Using Woven Structures // Langmuir. – 2007. – № 23 (11). – P. 6004–6010.
13. Surface functionalization of silk fabric by PTFE sputter coating / Huang Fenglin, Wei Qufu, Liu Ya, Gao Weidong [et al.] // J. Mater. Sci. – 2007. – 42, № 19. – С. 8025–8028.
14. Wright T., Mahmud-Ali A., Bechtold T. Surface coated cellulose fibers as a biobased alternative to functional synthetic fibers // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 275. – Article number 123857.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТИПОВ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ФОСФОРА, СЕРЫ, АЗОТА, В ТОМ ЧИСЛЕ КРАТОНОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ

Нарзуллаев Акмал Холлинович

д-р техн. наук,

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

E-mail: akmal.narzullaev.90@mail.ru

CREATION OF NEW TYPES OF MULTIFUNCTIONAL COMPOSITIONS OF CORROSION INHIBITORS BASED ON PHOSPHORUS, SULFUR, NITROGEN, INCLUDING CRATONIC ALDEHYDES

Akmal Narzullaev

Dr. Tech. Sciences,

*Tashkent Research Institute of Chemical Technology, Republic of Uzbekistan,
Tashkent region, Tashkent district, p/o Shuro-bazaar*

АННОТАЦИЯ

Практические результаты исследования заключаются в следующем на основе кротонного альдегида синтезированы ряд новых соединений и показана их эффективность как хелатообразующих ингибиторов на основе предложенного механизма ингибирования разработаны новые высокоэффективные ингибирующие системы определен полифункциональное ингибирующее действие разработанных ингибиторов коррозии на основе кротонного альдегида и тиомочевины.

ABSTRACT

The practical results of the study are as follows: on the basis of crotonaldehyde, a number of new compounds have been synthesized and their effectiveness as chelating inhibitors has been shown. On the basis of the proposed inhibition mechanism, new highly effective inhibiting systems have been developed, the polyfunctional inhibiting effect of the developed corrosion inhibitors based on crotonaldehyde and thiourea has been determined.

Ключевые слова: кротонного альдегида и тиомочевины, азота, серы и фосфора, аммиак, фосфатные кислоты и фосфорорганические соединения, аддукт на основе фосфорной кислоты.

Keywords: crotonic aldehyde and thiourea, nitrogen, sulfur and phosphorus, ammonia, phosphate acids and organophosphorus compounds, phosphoric acid-based adduct.

Введение В странах с развитой химической и нефтехимической промышленностью в результате коррозии металлов наносится большой экономический ущерб, поэтому создание и использование на практике высокоэффективных ингибиторов коррозии является еще более важным [1].

В настоящее время в мире ведутся работы по разработке новых полифункциональных ингибиторов химической, электрохимической, микробиологической коррозии и засоления.

В связи с этим соединения азота, серы и фосфора, кротонные альдегиды, аммиак, фосфатные кислоты и фосфорорганические соединения, их составы и ионы металлов могут быть использованы для получения ряда многофункциональных ингибиторов. Исходя из вышеизложенного, необходимо разработать технологию синтеза олигомерных ингибиторов коррозии.

Ингибиторы коррозии - это органические и неорганические вещества, присутствие которых в небольших количествах резко снижает скорость растворения металла и уменьшает его возможные вредные последствия. Метод ингибирования, как правило, отличается высокой экономичностью, легкостью производственного внедрения без изменения ранее принятого технологического режима, обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования [2-3].

Основные исследования по развитию технологии ингибиторов коррозии, и защитных материалов направлены на получение ингибирующих композиций для повышения эффективности строительных и промышленно-конструкционных материалов на основе углеродистой стали. Увеличение срока службы железных и стальных конструкций, улучшение их эксплуатационных качеств неотделимы от решения общей задачи дальнейшего повышения качества стальных промышленных конструкций.

Вместе с тем, приоритетным направлением по повышению эксплуатационных свойств ингибирующих композиций и конструкционных материалов являются исследования в области органических композиций полифункционального действия. Получение ингибирующих композиций является наиболее простым и доступным способом существенного повышения эффективности ингибирующих веществ, и ингибиторы коррозии могут быть успешно использованы для этих целей [4].

Методика синтеза олигомерного ингибитора коррозии Синтез и свойства композиций, ингибирующих коррозию, на основе кротонового альдегида, олеиновой кислоты и аддукта (аддукт на основе фосфорной кислоты) ИК-1. В стакан емкостью 250 мл, снабженный мешалкой и термометром, загрузили 10 г ортофосфорной кислоты, 5 г окиси цинка, 10 г мочевины и перемешивали до получения однородной массы. При постоянном перемешивании добавили 5 г кротонового альдегида, а затем, к полученной массе, медленно добавили 2 г аммиака, 1,5 г олеиновой кислоты и катализатор. Реакционную смесь выдерживали при непрерывном перемешивании при температуре 130-150°C в течение 3 часов. Затем охладили продукт до комнатной температуры. Среда синтезированного ингибитора коррозии составляет pH-7,5.

Скорость коррозии в исследуемых растворах рассчитывается по следующей формуле: Гравиметрический метод основан на определении массы покрытия путем взвешивания деталей на аналитических весах до и после осаждения. Метод применим для определения средней толщины однослойных покрытий. Расчет средней толщины проводят по формуле

$$H_{cp} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 10000}{S \cdot \rho} \text{ (мкм)} \quad (1)$$

где – m_1 , m_2 - масса детали до и после покрытия, г; S - площадь поверхности детали, см^2 ; ρ - плотность металла покрытия, г/см^3

$$I = \frac{P \cdot n \cdot 26.8}{S \cdot t \cdot A}; r \cdot \text{А/см}^3 \quad (2)$$

P - убыль в весе электродов, г; n - валентность металла; 26,8- число Фарадея; S - площадь электрода, см^2 ; t - время испытания, ч; A - атомный вес металла; [5]

Результаты и их обсуждение. В исследуемых средах вклад поверхностной пленки продуктов коррозии превышает вклад ингибитора для обоих составов «ИК-2» (таблица 1).

Таблица 1.

Вклады пленки продуктов коррозии ($Z_{пл}$) и ингибитора ИК-2 ($Z_{инг}$) в средах ИК-1 и ИК-2, содержащих сероводород и углекислый газ. Продолжительность испытаний 360 часа

Среда	$C_{инг}$ мг/л	H_2S (500 мг/л)			H_2S (500 мг/л)+ CO_2		
		$Z_{пл}$, %	$Z_{инг}$, %	$Z_{сум}$, %	$Z_{пл}$, %	$Z_{инг}$, %	$Z_{сум}$, %
ИК-1	30	53	35	86,3	61	27	85,6
	70		40	91,1		34	92,8
	100		42	93,4		37	95,3
	150		45	96,9		39	97,7
ИК-2	30	74	15	87,7	80	11	88,2
	70		16	88,1		13	90,1
	100		17	89,3		17	94,3
	150		19	92,0		18	95,1

Механизм действия этого олигомерного ингибитора коррозии определяется, главным образом, переходом поверхностно защищаемого металла в устойчивое поверхностное пленочное состояние с участием частиц мелкодисперсных добавок. В таблице 2 приведены экспериментальные данные по применению ингибиторов коррозии ИК-1, ИК-2 в агрессивных емкостях.

Эффективным способом защиты от коррозии ИК-1, ИК-2, работающей в агрессивных средах, является своевременная очистка с последующим ополаскиванием водным раствором ингибитора коррозии. Исследования показали, что скорость коррозии сталей в этом случае уменьшается в 5-20 раз по сравнению с неочищенными стальными поверхностями и в 2-3 раза по сравнению с очисткой без последующего ополаскивания раствором ингибитора.

Таблица 2.

Влияние ингибитора коррозии ИК-1, ИК-2 на агрессивность Ст 20

Агрессивная оппозиция	Время коррозии	Скорость коррозии мм/г	Степень защиты (Z %)	Степень защиты и оценка	
				Балл	Результат
Техническая вода	360	0,0333			
Техническая вода ингибитор ИК-1, ИК-2	360	0,000287	98,51	4	средний
H ₂ SO ₄ 0,8%	360	5,3555			
H ₂ SO ₄ 0,8%, ингибитор ИК-1, ИК-2	360	0,0248	98,42	4	хорошо
HCL 0,8%	360	0,4420			
HCL 0,8%, ингибитор ИК-1, ИК-2	360	0,0333	94,92	3	средний
HNO ₃ 0,8%	360	3,1117			
HNO ₃ 0,8%, ингибитор ИК-1, ИК-2	360	0,0563	97,44	4	хорошо
NH ₄ OH 0,8%	360	0,0877			
NH ₄ OH 0,8%, ингибитор ИК-1, ИК-2	360	0,00081	99,25	5	отлично

По результатам анализа экспериментальных исследований, оптимальное количество ингибитора в водном растворе составляет 150 мг, при этом защитная эффективность достигает в среднем 97,70 %.

Заключение Проведены подробные физико-химические свойства синтезированных олигомерных ингибиторов коррозии. При этом изучены растворимость, вязкость, плотность и ингибирующие свойства полученных ингибиторов коррозии. Установлено,

что с изменением pH среды ингибирующие свойства ингибиторов существенно меняется, следствие чего определены оптимальные значения pH среды при применении ингибиторов [6].

Показана экологическая безопасность применения разработанных ингибиторов в системах водоснабжения и циркулирующих оборотных водах, а также в нефте- и газо-химической промышленности, определена их эффективность, составляющая 97,15 %.

Список литературы:

1. Кузнецов М.В., Новоселов В.Ф., Тугунов П.И., Котов В.Ф. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров: Учебник для вузов. - М.: Недра, 1992. - 238 с.
2. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение антикоррозионных свойств новых олигомерных ингибиторов коррозии // Композиционные материалы. 2014. - № 3. - С. 20-24.
3. Narzullayev A.X., Djalilov A.T., Beknazarov X.S. Evaluation of inhibiting properties of ic-dalr-1 corrosion inhibitor in aqueous and saline media. //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences № 5–6, 2019. May–June. - P. 55-57.
4. Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение эффективности ингибитора коррозии ИКЦФ-1 В 1М HCL Universum: Химия и биология 2(56) 2019 г. -С. 34-39.
5. Джалилов А.Т., Бекназаров Х.С., Нуркулов Э.Н. Антипирены для защиты древесины от горения // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020. № 1 (70). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/8704> (дата обращения: 16.11.2021).
6. Х.С Бекназаров, А.Т Джалилов, А.С Султанов. Стойкость к термоокислительной деструкции полиэтилена, стабилизированного производными госсипола. Пластические массы 2007. № 4. с- 39-40.
7. Нуркулов Э.Н, Бекназаров Х.С, Джалилов А.Т, Набиев Д.А. Исследование и применение фосфор, азот, бор и металл содержащих антипиренов для повышения огнестойкости свойств древесины. Universum: Технические науки. Выпуск: 8(77). Август 2020. Часть 3.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ СЕРИИ «ВПФС»
НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ МЕЛА, ГЛИНОЗЕМА И КРЕМНЕЗЕМА**

Насирова Нилуфархон Кабилджановна

ассистент

Ташкентский государственный аграрный университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: mukhamedovanilufarkhon@gmail.com

Мухамедов Кабилджан Гафурович

д-р техн. наук, профессор,

Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Муталов Шухратжон Ахмаджанович

д-р хим. наук, профессор,

Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: m.shuhrat1705@gmail.com

Мухамедов Жамолиддин Кабилджанович

соискатель

Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мамажонова Лола Анваровна

ст. преподаватель,

Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**TO STUDY THE EFFECT OF SURFACTANTS OF THE «WSFC» SERIES
ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CHALK, ALUMINA AND SILICA SUSPENSIONS**

Nilufarkhan Nasirova

Assistant,

Tashkent State Agrarian University
Uzbekistan, Tashkent

Kabildjan Mukhamedov

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Shukhratjan Mutalov

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Shakhrisabz Branch of the Tashkent Chemical-Technological Institute
Uzbekistan, Tashkent

Jamoliddin Mukhamedov

Applicant

Tashkent Chemical-Technological Institute
Uzbekistan, Tashkent

Lola Mamadjanova

Teacher

Tashkent Chemical-Technological Institute
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Приведены основные характеристики поверхностно активных веществ условно названных «ВПФС» на реологические свойства суспензий мела, глинозема и кремнезема, полученных на основе отходов химических и биохимических производств. Для сравнения были исследованы известные суперпластификаторы серии «СБ-5» и «С-3».

ABSTRACT

The main characteristics of surfactants conventionally called "WSFC" on the rheological properties of chalk, alumina and silica suspensions are given. obtained on the basis of waste from chemical and biochemical industries. For comparison, the well-known superplasticizers of the SB-5 and S-3 series were studied.

Ключевые слова: реологические свойства, суспензий мела, глинозема, кремнезема, коагуляция, предельно допустимые концентрации, цветность, химические отходы.

Keywords: rheological properties, suspensions of chalk, alumina, silica, coagulation, maximum permissible concentrations, chromaticity, chemical waste.

Водорастворимые полиэлектролиты (ВРП) и поверхностно-активные вещества (ПАВ) нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства. Они применяются в химической и биохимической промышленности, гидрометаллургии, водоподготовке, нефте-газо добыче, при очистке производственных сточных вод, и в других отраслях народного хозяйства.

Ежегодная их потребность в Республике Узбекистан составляет более 20-25 тысяч тонн. Используемые на сегодняшний день ВРП и ПАВ в основном завозятся из стран СНГ и дальнего зарубежья, что сказывается на повышение стоимости конечной продукции. В связи с возрастающей потребностью ВРП и ПАВ возникает целесообразность их производства на основе местных сырьевых ресурсов, с применением передовой технологии, что приобретает исключительно важное значение.

Рациональное использование вторичных материальных ресурсов позволяет реализовать закон Республики Узбекистана «Об отходах», организовать производство ВРП и ПАВ, и тем самым обеспечить ритмичность работы производственных предприятий, применяющих эти реагенты. В настоящее время интенсивное развитие различных отраслей промышленности и повышение требований к рациональному использованию природных ресурсов в Узбекистане ставит перед учеными определенные задачи по разработке новых и усовершенствованию существующих технологических процессов, обладающих принципиально новыми свойствами, повышению требований к качеству выпускаемой продукции и сырья, которые должны быть конкурентоспособными на мировом рынке. Тенденция использования местного сырья для производства химических материалов и вывод их на мировой рынок связан с углублением реформ в экономике Узбекистана, с реализацией программы локализации и создания импортозамещающей продукции.

Обсуждение и результаты исследований.

Целью настоящей работы является изучение поверхностно- активных веществ условно названных «ВПФС» на реологические свойства суспензий мела, глинозема и кремнезема, полученных на основе

отходов химических и биохимических производств. Для сравнения были исследованы известные суперпластификаторы серии «СБ-5» и «С-3».

В цементных суспензиях идет постоянное химическое взаимодействие между дисперсионной средой и дисперсной фазой, что приводит к непрерывному изменению реологических, адсорбционных, электро-кинетических и других свойств системы. Кроме этого, цемент имеет сложный минералогический состав, что затрудняет изучение механизма пластифицирующего действия разработанных поверхностно-активных веществ на суспензии цемента и интерпретация результатов влияния добавок при этом носит скорее качественный характер. В связи с этим, нами были проведены исследования в модельных системах, которыми служили суспензии мела, глинозема (Al_2O_3) и кремнезема (SiO_2), которые по составу близки к составу соединений, составляющих цемент. Меловые суспензии готовили из мела Жамансайского месторождения имеющего удельную поверхность $1750\text{ м}^2/\text{кг}$. Для приготовления суспензий кремнезема и глинозема использовали SiO_2 и Al_2O_3 с удельными поверхностями $240\text{ м}^2/\text{кг}$ и $379\text{ м}^2/\text{кг}$ соответственно. В/Т отношение в суспензиях мела, оксида кремния и оксида алюминия составляло 0,4; 0,3; 0,63, соответственно. При исследовании реологических свойств указанных суспензий с добавками «ВПФС» и олигомерных добавок СБ-5, С-3 установлено, что с возрастанием концентрации ПАВ наблюдается переход бингамовского течения в ньютоновское. Закономерности влияния добавок на реологические параметры меловых суспензий представлены на рис.1-3. Видно, что при введении в суспензии поверхностно-активных веществ и олигомеров до концентраций 0,15– 0,20% происходит снижение предельного динамического напряжения сдвига в меловых суспензиях до нуля. При этих же концентрациях добавок до минимального значения снижается и пластическая вязкость, значение коэффициента k уменьшается в 35-36 раз, а n увеличивается практически до единиц.

Рисунок 1. Зависимость предельного динамического напряжения сдвига в меловых суспензиях от концентрации добавок: 1 ВПФС; 2 СБ – 5; 3 С – 3.

Рисунок 4. Зависимость значения предельного динамического напряжения сдвига в суспензиях Al_2O_3 от концентрации добавок: 1 ВПФС; 2 СБ – 5; 3 С – 3.

Рисунок 2. Зависимость значения коэффициента k от концентрации добавок для меловых суспензий; 1 ВПФС; 2 СБ – 5; 3 С – 3.

Рисунок 5. Зависимость значения коэффициента k от концентрации добавок в суспензиях Al_2O_3 ; 1 ВПФС; 2 СБ – 5; 3 С – 3.

Рисунок 3. Зависимость значения коэффициента n от концентрации добавок для меловых суспензий; 1 ВПФС; 2 СБ – 5; 3 С – 3.

Рисунок 6. Зависимость значения коэффициента n от концентрации добавок в суспензиях Al_2O_3 ; 1 ВПФС; 2 СБ – 5; 3 С – 3.

Результаты исследований влияния добавок на реологические свойства суспензий глинозема представлены на рис. 4. Введение поверхностно-активных веществ и олигомеров до 0,3% к массе дисперсной фазы снижает величину предельного динамического напряжения сдвига до нуля (Рис-4).

При введении до 0,3% препарата ВПФС в суспензию глинозема величина k уменьшается более чем в 160 раз, а значение n - увеличивается до 0,85 - 0,9.

Было также исследовано влияние различных концентраций ВПФС на реологические параметры суспензий кремнезема (рис 6-8).

Рисунок 7. Зависимость значения предельного динамического напряжения сдвига в суспензиях SiO_2 от концентрации добавок: 1 ВПФС; 2 СБ – 5; 3 С – 3.

Рисунок 8. Зависимость значения коэффициента k от концентрации добавок в суспензиях SiO_2 ; 1 ВПФС; 2 СБ – 5; 3 С – 3.

Рисунок 9. Зависимость значения коэффициента n от концентрации добавок в суспензиях SiO_2 ; 1 ВПФС; 2 СБ – 5; 3 С – 3.

Из представленных выше рисунков видно, что при введении добавок в суспензии мела и оксида алюминия наблюдается снижение τ_0 практически до нуля. Для суспензий кремнезема необходимо большее количество пластифицирующих добавок для достижения аналогичного эффекта, т.к. введение

0,3% снижает коэффициент k только в 10 раз, а n увеличивается только до 0,71. Однако, во всех рассмотренных случаях наибольший эффект наблюдается при введении ВПФС. Анализ реологических кривых исследованных суспензий позволяет сделать следующие выводы; в исходных водных суспензиях цемента, мела, глинозема, кремнезема на дальних расстояниях между частицами преобладают силы притяжения о чем свидетельствует наличие, на потенциальных кривых этих систем вторичного минимума обуславливающего образование тиксотропной структуры, служащей причиной возникновения предельного динамического напряжения сдвига; введение поверхностно-активных веществ и суперпластификаторов в эти системы приводит к уменьшению их пластической вязкости до некоторых значений, а динамическое напряжение сдвига уменьшается практически до нуля. При этом в области определенных концентраций добавок наблюдается ньютоновский характер течения системы и уравнивание сил притяжения и отталкивания между частицами. Дальнейшее увеличение концентрации поверхностно-активных веществ и суперпластификаторов может привести к дилатантному режиму течения системы, для которого характерно наличие «стесненных» условий и преобладание сил отталкивания. Это может иметь место при повышении дисперсности и стабилизации системы; превышение сил отталкивания над силами притяжения обуславливается, в основном, образованием развитых адсорбционных слоев добавок на поверхностях частиц дисперсной фазы и модифицированием свойств этих поверхностей [1; С. 266-283].

Полученные данные показывают, что при увеличении концентрации поверхностно-активных веществ и суперпластификаторов происходит переход пластического течения в ньютоновское, что свидетельствует об увеличении агрегативной устойчивости суспензии и ослаблении сил взаимодействия между частицами дисперсной фазы. Концентрация поверхностно-активного препарата ВПФС, при которой наблюдается переход течения, из одного вида в другой возрастает в зависимости от природы дисперсных фаз в следующей последовательности: мел > глинозем > кремнезем.

Ослабление влияния добавок на пластическую вязкость указанных суспензий происходит также в такой последовательности. Размер частиц дисперсной фазы в указанных выше дисперсных системах при различных концентрациях добавок определяли методом седиментационного анализа. В результате исследований были получены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам. По максимуму на дифференциальных кривых находили наивероятный радиус частиц. Влияние концентрации ВПФС на характер дифференциальных кривых распределения по радиусам частиц мела показано на рис.9. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации ВПФС происходит не только уменьшение наивероятного радиуса частиц, наблюдается и более узкое распределение их по радиусу. В качестве параметра, характеризующего агрегативное

состояние систем, использовали, в соответствии с [2;С.29-31], отношение;

$$F = \sqrt{\frac{r}{r_0}}$$

где r – наивероятный радиус частиц в исследуемой суспензии, r_0 –наивероятный радиус частиц в полностью стабилизированной суспензии.

По данным электронной микроскопии [3; С.511-618], средний размер первичных частиц мела в суспензии равен 1-1,5 мкм. Это хорошо согласуется с результатами седиментационного анализа, согласно которым средний размер частиц меловой суспензии содержащий 0,15% ВПФС составляет 1мкм, в связи с чем r_0 приравняли 1мкм. Изменение наивероятного радиуса меловых частиц в суспензии в зависимости от концентрации поверхностно-активных препаратов и суперпластификаторов показано на рис.9. При концентрациях, больших 0,2%, пептизация частиц в основном завершается, при этом наивероятный радиус частиц уменьшается с 7 мкм до 1-2 мкм.

Рисунок 10. Дифференциальные кривые распределения частиц мела по радиусам:
1-без добавки, с добавками ВПФС, %: 2-0.05; 3-0.1; 4-0.15.

Пептизация коагулянтов, как отмечается [1; С. 285- 289, 4; С.179-186], возможна лишь при обратном характере коагуляции частиц в суспензии. Вследствие этого увеличение агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий мела связано с предотвращением дальней агрегации частиц. Следует отметить, что наибольшее изменение наивероятного радиуса частиц наблюдается при нескольких меньших степенях заполнения адсорбционного слоя, чем переход течения суспензии от тиксотропного к ньютоновскому.

Пептизация под действием поверхностно-активных веществ и суперпластификаторов приводит к увеличению объема дисперсионной среды за счет перехода в неё жидкости, находящейся в несвязанном состоянии.

Влияние добавок на наивероятный радиус частиц глинозема и кремнезема представлено на рисунках 11, 12.

Рисунок 11. Дифференциальные кривые распределения частиц Al_2O_3 по радиусам :
1-без добавки, добавками ВПФС, % : 2-0.05; 3-0.1; 4-0.15%

Рисунок 12. Дифференциальные кривые распределения частиц SiO_2 по радиусам
1-без добавки, с добавкой ВПФС, %: 2-0.05; 3-0.1; 4-0.15

Для суспензий оксида алюминия и оксида кремния также наблюдается уменьшение наивероятного радиуса частиц при введении пластифицирующих добавок.

Таким образом, увеличение концентрации ВПФС приводит к уменьшению радиуса частиц и пластификации системы (рис 13).

Рисунок 13. Влияние концентрации ВПФС на размер частиц суспензий 1 – мела; 2 – глинозема; 3 – кремнезема

Как видно из рисунка 13, кривые зависимости наивероятного радиуса частиц от концентрации ВПФС хорошо коррелируют с реологическими данными. Так, введение 0,15% ВПФС в меловую суспензию уменьшает τ_0 практически до нуля, а наивероятный радиус частиц до первичных частиц мела 1 – 1,5 мкм.

Результаты седиментационного анализа хорошо подтверждают данные непосредственного определения размеров частиц методом оптической микроскопии. На рисунке 14 представлены микрофотографии суспензии мела до и после введения поверхностного – активного вещества ВПФС.

Рисунок 14. Микрофотографии меловой суспензии: а). без добавки; б). с 0,15% ВПФС-1. (1 деление шкалы = 5 мкм.)

Рисунок 15. Микрофотографии цементной суспензии: а). без добавки; б). с 0,15% ВПФС-1. (1 деление шкалы = 5 мкм)

Заключение. Таким образом, механизм пластифицирующего действия «ВПФС» заключается, по нашему мнению, в следующем: молекулы добавки адсорбируются на поверхности частиц, образуя мономолекулярный слой; адсорбция на поверхности частиц обеспечивается ионным взаимодействием отрицательных оксигрупп с положительно заряженными активными центрами поверхности дисперсной фазы и дисперсионными силами взаимодействия между ароматическими кольцами «ВПФС» и поверхностью частиц. При этом, поскольку добавка является анионно активным веществом, заряд поверхности частиц становится более отрицательным. Необходимо отметить, что абсолютное значение ζ -потенциала частиц в суспензиях с «ВПФС» увеличивается в значительно большей степени, чем при использовании известных суперпластификаторов «С-3» и «СБ-5». Это приводит и к большему увеличению сил

Снимки, полученные на стереоскопическом микроскопе «NEOFHON - 32» с увеличением микроскопа в 750 раз, наглядно подтверждают результаты седиментационного анализа. Влияние ВПФС на размеры частиц в цементных суспензиях изучить с помощью рассмотренного метода седиментации затруднительно, т.к. в водной среде идут процессы гидратации, что приводит к увеличению размеров частиц во времени.

Однако микрофотографии суспензий цемента с добавкой и без добавки, снятые через 5 мин, после приготовления суспензий (рис. 15), показывают, что и для цементных частиц при введении ВПФС наблюдается тенденция к ослаблению процесса агрегации

отталкивания, что объясняет более высокую агрегативную устойчивость минеральных суспензий пластифицированных «ВПФС». Этому же способствует формирование гидратных слоев вокруг частиц вследствие наличия большего числа оксигрупп в молекуле ВПФС по сравнению с «СБ-5». В результате силы отталкивания начинают преобладать над молекулярными силами притяжения, что обусловлено совместным действием электростатического и адсорбционно-сольватного факторов агрегативной устойчивости. Снижение энергии коагуляционного контакта до величин, сравнимых с энергией теплового движения приводит к полной агрегативной устойчивости системы, пептизации агрегатов до первичных частиц, изменению реологического характера течения суспензии со структурированного на ньютоновский.

Список литературы:

1. Батраков В.Г. К вопросу о модифицировании бетонов олигомерами. // Исследование и применение бетонов с суперпластификаторами. – М.: НИИЖБ, 2002. – 60 с.
2. Чернов В.Е. Применение пластифицирующих добавок из отходов предприятий в производстве строительных материалов // Теория и практика применения суперпластификаторов в бетоне: Тез. докл. зон. конф. – Пенза, 2003. – С. 74-75.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учеб. для вузов.- 3-е изд., исправил. – СПб.: Химия, 2005. – 400 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. -3-е изд. – М.: Химия, 2004. – 464 с.

УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**Насирова Нилуфархон Кабилджановна**

ассистент,

Ташкентский государственный аграрный университет,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: mukhamedovanilufarkhon@gmail.com**Мухамедов Кабилджан Гафурович**

д-р техн. наук, профессор,

Ташкентский химико-технологический институт,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Муталов Шухратжон Ахмаджанович

д-р хим. наук, профессор,

Шахрисабзский филиал

Ташкентского химико-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: m.shuhrat1705@gmail.com**Мухамедов Жамолиддин Кабилджанович**

соискатель,

Ташкентский химико-технологический институт,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

DISPOSAL OF GALVANIC SLUDGE**Nilufarkhan Nasirova**

Assistant,

Tashkent State Agrarian University,

Uzbekistan, Tashkent

Kabildjan Mukhamedov

Doctor of Technical Sciences, Professor,

Tashkent Chemical-Technological Institute,

Uzbekistan, Tashkent

Shukhratjan Mutalov

Doctor of Chemical Sciences, Professor,

Shakhrisabz Branch of the Tashkent Chemical-Technological Institute,

Uzbekistan, Tashkent

Jamoliddin Mukhamedov

Applicant,

Tashkent Chemical-Technological Institute,

Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В работе рассматривается возможность снижения загрязнения окружающей среды соединениями тяжелых цветных металлов, содержащихся в отходах гальванических производств, за счет реализации комплексной технологии их переработки и утилизации.

ABSTRACT

The paper considers the possibility of reducing environmental pollution by compounds of heavy non-ferrous metals contained in electroplating waste due to the implementation of a comprehensive technology for their processing and disposal.

Ключевые слова: ионы тяжелых металлов, гальванический шлам, предельно допустимые концентрации, коагуляция, флокуляция, ситаллы, кристаллизация.

Keywords: heavy metal ions, galvanic sludge, maximum permissible concentrations, coagulation, flocculation, sitalles, crystallization.

Введение Загрязнение окружающей среды, вызванное техногенной деятельностью человека, является одной из приоритетных проблем, которая требует пристального внимания общества в целом и своевременных эффективных технологических решений. При производстве машиностроительной продукции многие предприятия для повышения коррозионной стойкости и улучшения внешнего вида металлических деталей наносят на них гальванические покрытия из водных растворов или расплавов солей металлов. В гальваническом производстве неизбежно образуются токсичные сточные воды, содержащие такие металлы, Cr^{+6} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Pb , и др. Только при нанесении гальванических покрытий от предприятий Республики Узбекистан в окружающую среду ежегодно поступают тысячи тонн тяжёлых металлов.

Ситуация усугубляется тем, что большое количество предприятий с гальваническим производством не имеют собственных очистных сооружений или не производят полной нейтрализации токсичных компонентов и сбрасывают промышленные стоки в городскую канализационную сеть.

Вторая весьма актуальная проблема заключается в том, что при очистке сточных вод гальванических производств образуется значительное количество шламов водоочистки, содержащих вещества, которые, с одной стороны, опасны для природной окружающей среды, а, с другой, — после регенерации могут быть рационально использованы в различных технологических процессах, что позволяет экономно расходовать природные ресурсы и одновременно снизить нагрузку от воздействия шламов на окружающую среду.

Поскольку содержание цветных металлов в шламах очистных сооружений соизмеримо с их содержанием в природном сырье, то утилизация отходов гальванических производств имеет важное экологическое и экономическое значение.

Методы и материалы. На ООО «MET-FUR-SERVIS», расположенном в г. Ташкенте, сточные

воды, образующиеся при промывке деталей с нанесённым покрытием, относятся к кислым и щелочным.

В процессе обработки стоков обеспечивается:

- осаждение тяжёлых металлов в виде гидроксидов;
- выделение в осадок коллоидных частиц и взвешенных частиц;
- полное восстановление шестивалентного хрома в трёх валентный

нейтрализацию концентрированных кислотных и щелочных электролитов осуществляют, используя их взаимно-нейтрализацией для доведения pH-среды идущих на нейтрализацию стоков до 6,5–8, при этом при избытке кислотных электролитов добавляется щелоч и соответственно при избытке щелочных электролитов — кислота.

Согласно технологическим данным в отделение нейтрализации, где промышленные сточные воды проходят полное обезвреживание, из гальванического отделения поступают следующие стоки:

- концентрированные кислото-хромсодержащие;
- концентрированные щелочные.

Узел нейтрализации предусматривает обезвреживание сточных вод ($30\text{ м}^3/\text{сутки}$) гальванического отделения от соединений цинка, железа, хрома, меди, а также от взвешенных частиц. Очистка всех видов стоков запроектирована до степени ПДК, допускающей безопасный выпуск стоков в наружную канализацию.

Очистка кислых и щелочных сточных вод заключается в доведении реакции воды, кислотой или щёлочью до значения pH, при котором катионы тяжёлых металлов переходят в осадок в виде труднорастворимых гидроксидов (таблица 1). Этим обеспечивается обезвреживание сточных вод, одновременно избыточная кислота или щелочь преобразуется в нейтральные соли. Для нейтрализации величина pH принята равной 8,5–10, повышение pH выше указанной величины нецелесообразно, т.к. увеличивается время нейтрализации стоков.

Таблица 1.

Пределы осаждения для некоторых гидроксидов металлов

№ п.п	Ионы тяжелых металлов	Среда осаждения	
		начало осаждения	полное осаждение
1	Cr^{+6}	6,5	9,3
2	Cd^{+2}	4,5	7,3
3	Zn^{+2}	6,5	8,5
4	Cu^{+2}	4,5	7,5
5	Fe^{+3}	1,7	4,3
6	Fe^{+2}	5	7,5
7	Ni^{+2}	6,5	8,5
8	Pb	5	6,5

Нейтрализация происходит следующим образом:

В качестве нейтрализующего средства для кислотных стоков применяется раствор едкого натра жидкого марки РД-1 в концентрации 40–45% или натр едкий технический, соответствующий ГОСТ 2263–79, а для нейтрализации щелочных стоков — соляная кислота синтетическая техническая по ГОСТ 857–78 в концентрации 27–30%.

Основной недостаток существующего метода очистки — высокое содержание вод в шламе после очистки. Шлам водоочистки представляют собой коллоидные системы, состоящие из мелкодисперсных нерастворимых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в различных жидкостях. Как правило, шламы гидроксидов тяжелых металлов высокотоксичные и загрязнены органическими и минеральными примесями.

На ООО «MET-FUR-SERVIS», ежегодно образуется 3–4 тонны гальванического шлама с содержанием воды 95%, которые временно хранятся в шламе накопителе, а после дополнительного отстаивания по договору направляются на обезвреживание. В связи с этим, любому методу утилизации гальванических шламов должно предшествовать обезвреживание. Наиболее перспективны безреагентные способы обезвреживания шламов, например электрокоагуляции. Преимущества таких методов по сравнению с технологиями, использующими химические вещества для осаждения мелкодисперсных шламов, заключаются в сокращении продолжительности процесса и производственных площадей, в непрерывности процесса и повышении качества очищенной воды. Известны также методы отделения воды путём замораживания шлама, однако такая технология требует больших затрат электроэнергии.

Повторное использование шламов или извлеченных из них материалов позволяет экономить природные ресурсы и снизить нагрузку на окружающую среду. Обезвреженные гальванические шламы широко используют в промышленности строительных материалов. Для устранения экологической опасности отходов гальванических производств используют метод химической фиксации токсичных соединений, находящихся в шламе. Фиксация производится путём ферритизации, силикатизации, отверждения с использованием вяжущих материалов и спекания твёрдой фазы.

Так, хромсодержащие шламы после сушки используют в производстве декоративного стекла в качестве красителей. В зависимости от состава шлама можно получить стёкла следующих цветов: зелёного, синего, коричневого, чёрного и их оттенков. Использование до 10% порошка, полученного в

результате сушки шлама, в составе глазури керамических облицовочных плиток позволяет увеличить их глянec. Варку стекла для получения таких плиток производят при 1410–1460°C в слабо восстановительной или окислительной среде.

Добавка 3% порошка в смесь для изготовления строительной керамики позволяет повысить её прочностные свойства. Обжигают керамику в туннельной печи при 980°C.

При изготовлении кирпичей в глину добавляют 3–5% обезвоженных шламов с влажностью 60–80%, что позволяет улучшить технологические свойства композиции.

Гидроксидные шламы гальванических производств добавляют в асфальтобетон в качестве связующего. Незначительное распыление частиц асфальта в процессе эксплуатации дорожного покрытия не вносит существенных изменений в химический состав грунта и дренажных вод.

Железосодержащие шламы после сушки используют для получения керамзита, а также для производства высококачественных ферритов.

Применяется шлам также для изготовления черепицы. При введении в керамическую смесь шламов тяжёлых металлов происходит не только их надёжное обезвреживание, но и повышаются прочностные свойства черепицы.

Весьма перспективным направлением вторичного использования гальванических шламов являются гидрометаллургические методы их переработки, так как они позволяют селективно извлекать практически все цветные металлы. Влажность используемых в этих процессах шламов не должна превышать 10%, а масса отдельных кусков не должна быть более 1 кг. При разработке таких технологий следует помнить, что шламы различных металлов (например, цинка и никеля) не всегда совместимы между собой. Последнее обстоятельство приводит к тому, что во многих случаях регенерация металлов из гальванических шламов не производится, а их используют в качестве добавок для получения различных материалов.

Таким образом, шламы технологических ванн и осадки, образующиеся при нейтрализации отработанных электролитов, представляющие, как правило, концентрат тяжёлых металлов, в настоящее время используются ограниченно и в следующих основных направлениях:

- в качестве красителей при стекловарении;
- получение минеральных пигментов различного назначения;
- переработка металлургическими методами с получением сплавов различного назначения.

С целью вторичного использования шламов ООО «MET-FUR-SERVIS», целесообразно предложить оптимальный метод отделения воды с использованием фильтр-пресса.

Фильтр-пресс периодического действия предназначен для фильтрации под избыточным давлением различных суспензий, состоящих из механических смесей твёрдых, кристаллических или аморфных веществ и жидкостей.

При использовании в технологическом процессе фильтр-пресса образовывается гальванический шлам практически в сухом виде, который можно складировать в специальные контейнеры. В течение года, в связи с уменьшением количества воды в шламах, в условиях ООО «MET-FUR-SERVIS», будет образовываться 2,3 тонн шлама. Состав шлама при этом будет следующим: 47,5% влаги, Zn — 5%, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — 1%, гидроокиси цинка, никеля, меди, железа и др.

Поскольку гальванический шлам образуется практически в сухом виде и его можно передавать на переработку без предварительного накопления в шламохранилище, возможна ликвидация шламохранилища.

Результаты и обсуждение. Исходя из того, что гальванический шлам является ценным вторичным сырьём, его не целесообразно передавать на обезвреживание. Перспективным представляется;

-более экономичный метод утилизации гальванического шлама — передача на переработку специализированному предприятию АО «Кварц», которое использует гальванический шлам в качестве вторичного сырья для получения декоративного стекла.

На АО «Кварц», применяется технология, предназначенная для производства декоративного стекла

и глазурей, используемых в промышленности строительных материалов (производство стеклокарамзита), а также для изготовления строительной и бытовой керамики с использованием хромсодержащих и других обезвоженных гальванических шламов, образующихся в результате реагентной обработки сточных вод гальванического производства. Варку стекла проводят в тигельной печи с вращающимся барабаном ёмкостью 0,5 тонны из шихты, состоящей из песка, глинозема, борной кислоты, доломита, соды, плавикового шпата и хромсодержащих отходов при температуре 1340°C. Температура верхнего предела кристаллизации предлагаемого стекла (810-870°C) значительно ниже, чем у известного (900-930°C), а цветовая гамма от зелёного до чёрно-серого.

Заключение. Таким образом, применение фильтр-пресса на АО «Кварц», позволит ликвидировать шламохранилище и соответственно понизить плату за размещение отходов, зависящую от объема и класса опасности образующихся отходов. Кроме того, это позволит более рационально использовать природные ресурсы и снизить воздействие гальванического производства на окружающую природную среду.

Список литературы:

1. Воробьева А.А., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Панов Ю.Т. Оптимизация состава шихты для производства строительной керамики с использованием гальванического шлама и стекольного боя // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 8. С. 93-98.
2. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Исследование возможности производства керамического кирпича на основе малопластичной глины с добавлением гальванического шлама. Успехи современного естествознания. 2015. № 10. С.44-47– URL: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/viewid=35648>
3. Марьин В.К., Кузнецов Ю.С., Новокрещенова С.Ю. Опыт утилизации промышленных отходов в Пензенской области // Экология и промышленность России. 2005. № 5. С. 28 – 33.
4. Абдрахимов В.З., Колпаков А.В. Инновационные направления использования кальций содержащего нанотехногенного сырья: осадок отхода сточных вод, отхода пыли-уноса асфальтобетонных заводов, шлама от водоочистки воды и гальванического шлама в производстве кирпича // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2013. № 8. С. 41 – 46.
5. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Санитарно-гигиеническая оценка керамического кирпича с добавлением гальванического шлама // Успехи современного естествознания. 2016. № 1-0. С. 31-34 – URL: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35736>
6. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. Федеральный реестр ФР.1.39.2007.03222 // Алексей Кошечев. Просто и доступно о сложном. URL: <http://www.koshcheev.ru/wp-content/uploads/2012/07/Petrik-FR-1-39-2007-03222.pdf>
7. Валеев Р.Ш. Утилизация шламовых отходов теплоэнергетических централей при производстве строительных материалов / Р.Ш. Валеев, И.Г. Шайхиев // Экология и промышленность России. - 2010. - № 2. - С. 28-29.
8. Ситтиг, М. Извлечение металлов из неорганических соединений и отходов: Пер. с англ. М.: Металлургия, 2005. — 408 с.
9. Валеев Р.Ш. Рекуперативная технология утилизации шламовых отходов водоподготовки в строительные материалы с использованием пластификатора С-3/ Р.Ш. Валеев, И.Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 13. - С. 41-45.

ЖИРОВАНИЕ КОЛЛАГЕНОВЫХ ВОЛОКОН КОЖНОЙ ТКАНИ**Ниёзова Раъно Нажмиддиновна**

ассистент

Бухарский инженерно-технологический институт,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: Zehniddin2012@mail.ru**FATTY OF COLLAGEN FIBERS OF SKIN TISSUE****Rano Niyozova**

Assistant

Bukhara Engineering Technological Institute,

Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

Механизм эмульсионного жирования представляет собой физико-механический процесс - проникание в толщу кожной ткани жировой эмульсии и расслаивание последней в результате взаимодействия эмульгатора с кожной тканью и сорбции выделившегося жира. Смачивание является предварительным условием для успешного протекания процессов жирования кож. Неравномерность распределения жирующих веществ по слоям кожи обуславливает те или другие физико-механические свойства ее. Низкое содержание жира в среднем слое по сравнению с наружными слоями, оказывает влияние на выход кож по площади.

ABSTRACT

The mechanism of emulsion fattening is a physical and mechanical process-penetration into the thickness of the skin tissue of the fat emulsion and delamination of the latter as a result of the interaction of the emulsifier with the skin tissue and sorption of the released fat. Wetting is a prerequisite for successful skin greasing processes. The unevenness of the distribution of fat substances in the layers of the skin determines certain physical and mechanical properties of it. The low fat content in the middle layer compared to the outer layers has an impact on the yield of the skin area.

Ключевые слова: обволакивается пленкой жира, мицеллярные, коллоидные растворы, поверхностно-активные свойства, жирования хлорированными парафинами, фибриллы коллагена, дубления натуральных жиров, синтетическими жирующими материалами, сорбции выделившегося жира.

Keywords: enveloped with a film of fat, micellar, colloidal solutions, top-active properties, greasing with chlorinated paraffins, collagen fibrils, tanning of natural fats, synthetic greasing materials, sorption of released fat.

Введение. В процессе жирования поверхность коллагеновых волокон обволакивается пленкой жира, которая разделяет их и тем самым препятствует склеиванию при испарении воды в процессе сушки кож.

Благодаря этому кожа после сушки остается гибкой и эластичной. Для обеспечения эффекта жирования важна прочность связывания и равномерное распределение жировых веществ в толще кожи. Жиrowанием не всегда достигается равномерное распределение жира в волокнистой ткани кожи, что объясняется, главным образом, разнообразием структуры дермы. Жир, прежде всего, откладывается в наружных слоях и наиболее рыхлых участках кож. Лучше всего связываются с кожей сульфатированные жиры. Они образуют в воде не истинные, а мицеллярные, коллоидные растворы, что обеспечивает более глубокое проникновение внутрь коллагеновых волокон жирующих веществ [1].

Результаты исследований. При жировании коллагеновых волокон сульфатированным синтетическим жиром, наблюдается более плотное и равномерное распределение жировых частичек, чем в случае жирования ализариновым маслом и сульфированным рыбьим жиром. Различие в характере отложения и глубине проникновения жирующих веществ в структуру коллагеновых волокон можно объяснить химической природой жира. Жирующие материалы обладают в зависимости от поверхностно-активных или полярных свойств разной способностью вызывать необратимое разволокнение коллагеновых пучков. После жирования наблюдается некоторое расщепление коллагеновых волокон на более тонкие волокна. Наиболее резко выраженное расщепление наблюдается у волокон, жированных сульфатированным синтетическим жиром. Этот эффект можно объяснить высоким поверхностно активным свойством жирующего материала.

Известно, что чем выше поверхностно-активные свойства жирующего материала, тем выше его диспергирующее действие в отношении волокон [2].

За счет высоких поверхностно-активных свойств сульфатированного синтетического жира обеспечивается более глубокое и равномерное проникновение жировых частичек в структуру коллагеновых волокон. В случае применения сульфатированного синтетического жира в составе опытной жировой эмульсии проникновение жировых частиц по микрокапиллярам и отложение на фибриллах носит более равномерный характер, по сравнению с контрольной жировой эмульсией.

Влияние процесса эмульсионного жирования на качество кожи в значительной мере определяется количеством и характером связей с ней жирующих материалов с активными функциональными группами. Учитывая переход кожевенной промышленности в настоящее время на жирование кож преимущественно синтетическими жирующими веществами и продуктами их модификаций, полученными при переработке нефтяного сырья и имеющие различные активные группы, большое значение приобрело изучение характера взаимодействия последних с коллагеном [3].

Изучение зарубежного и отечественного опыта кожевенных предприятий, а также проведенные и продолжающиеся изыскания по введению в жировые смеси новых высокоэффективных синтетических веществ с активными полярными группами, полученные из продуктов переработки нефти, позволяют исключить применение дорогостоящих и дефицитных натуральных жиров для жирования кож. В последнее время возрос интерес к жирующим композициям, содержанием в своем составе парафины с различной степенью хлорирования [4].

Отмечается целесообразность их использования для жирования кож хромового метода дубления. Показано, что введение хлора в состав жира повышает степень фиксации его с волокнами коллагена и снижает миграцию жира к лицевой поверхности. Введение определенного количества хлорированных парафинов в состав жировых эмульсий позволяет достичь заметное снижение влагоемкости хромовых кож. Предполагается, что эффект жирования хлорированными парафинами достигается за счет реализации водородных связей между атомами хлора и различными функциональными группами коллагена [5].

Необратимая фиксация структуры кожи в процессе ее усадки при сушке может возникнуть за счет таких типов связей, которые в процессе дубления не могли осуществиться из-за отсутствия условий, необходимых для их образования и которые могут возникнуть в процессе сушки, вследствие более высокой температуры. Поэтому, основным методом защиты структуры кожи хромового дубления от необратимой фиксации в процессе ее усадки является жирование высокодисперсными эмульсиями и обработка кож эмульгаторами и другими поверхностно-активными веществами. Механизм эмульсионного жирования представляет собой физико-механический процесс - проникание в толщу кожной ткани жировой эмульсии

и расслаивание последней в результате взаимодействия эмульгатора с кожной тканью и сорбции выделенного жира. Смачивание является предварительным условием для успешного протекания процессов жирования кож [6].

Было доказано, что жирные кислоты, содержащиеся в жирах, играют роль поверхностно-активных веществ, гидрофобизирующих структуру обводненной кожи, обеспечивая смачивание мокрой кожи жирующей смесью и проникновением ее в капилляры, усиливающееся вследствие параллельного удаления воды и воздуха. При жировании кожи происходит переход способности волокон дермы смачиваться водой в способность смачиваться жирующими веществами, то есть как бы происходит изменение лиофильных свойств кожной поверхности на лиофобные. Связывание жирующих веществ с кожей, осуществляется в результате возникновения координационной связи между молекулой жира и цепочкой коллагена, при этом важную роль играют притягивающиеся кислородсодержащие полярные группы жира [1]. Введенный в полуфабрикат жир адсорбируется не только в макромолекуле, но и на уровне фибрилл. Распределение жировых веществ по поверхности фибрилл неравномерно. Известно, что фибриллы коллагена обладают несимметричным распределением зарядов по длине. Частицы жира также обладают определенным знаком и величиной заряда. Распределение указанных веществ вдоль поверхности фибрилл, как считают, вероятно, зависит от знака и величины зарядов отдельных участков фибрилл. Из данных химического анализа сульфатированного синтетического жира нельзя судить о его жирующих свойствах и специфическом влиянии на кожу. Степень сульфатирования оказывает влияние на количество присоединенных SOO-групп молекулами синтетического жира при его сульфатировании серной кислотой, а также на природу их связей. Известно также, что количество сульфогрупп, введенных в молекулу природных жиров (например, ворвани) оказывает определенное влияние на свойства полуфабриката при его жировании такими продуктами. В связи с этим было исследовано влияние степени сульфатирования синтетического жира на жирующую способность полученного продукта [7].

Выводы. Из полученных результатов видно, что по мере увеличения степени сульфатирования синтетического жира физико-механические свойства кож возрастают. Механизм упрочнения кож по мере увеличения степени сульфатирования синтетического жира можно объяснить возрастанием поверхностно-активных свойств жирующего материала. Известно, что чем выше поверхностно-активные свойства жирового материала, тем сильнее его диспергирующее действие в отношении волокон. С увеличением степени сульфатирования синтетического жира возрастает его расклинивающее действие в отношении дубленого полуфабриката, в результате чего имеет место более эффективное разделение структурных элементов дермы, что создает предпосылки к повышению способности волокон

к ориентации и, в конечном счете, приводит к повышению прочностных свойств кожи. Опытные образцы кожи третьего варианта обработки по органолептической оценке имели лучшую полноту на ощупь,

мягкость, эластичность, чем образцы кожи контрольного и других вариантов обработки.

Список литературы:

1. Ниёзова Р.Н., Хужакулов К.Р., & Фозилов С.Ф. (2020). Модификация синтетического жира и применение его для жирования кож. ВВК 79, 600.
2. Хужакулов К.Р., Ниёзова Р.Н., Исломов У.У. У., & Махмудов А.Ж. (2020). Изменение жира в коже в процессе ее хранения и эксплуатации. Universum: технические науки, (12-4 (81)).
3. Нарзуллаева Азиза Муродиллаевна, et al. "Анализ состава различных нефтей и возможности использования твердого парафина в получении синтетических жирных карбоновых кислот." Universum: технические науки 3-2 (72) (2020): 52-56.
4. 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).
5. Садирова Саодат Насреддиновна, Матлаб Ибодовна Темирова, and Насиба Ибрагимовна Алиева. "Исследование проквашенности каракуля с применением вторичных продуктов молочного производства." International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences 1 (2020).
6. Садирова Саодат Насреддиновна, and Насиба Ибрагимовна Алиева. "Пути замены хлебного квашения." Техника. Технологии. Инженерия 2 (2017): 97-101.
7. Khujakulov, Kamoliddin, et al. "Synthesis and research of fatty acids based on local secondary petroleum products." IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Vol. 839. No. 4. IOP Publishing, 2021.

**ТЕПЛОВАЯ ОБРАБОТКА И ИЗМЕНЕНИЕ
СООТВЕТСТВУЮЩИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БАЗАЛЬТОВ****Нурматов Жахонгир Тогаймурадович**

ст. преподаватель кафедры Технологические машины и оборудования,
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: jahongir1977@mail.ru

Курбанов Абдирахим Ахмедович

профессор кафедры Металлургия,
Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: bo_bosh@mail.ru

Кобилев Сарвар Сирож угли

студент,
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши

Жумаев Жасурбек Рустам угли

студент,
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши

HEAT PROCESSING AND CHANGE OF PROPER INDICATORS OF BASALTS**Jahongir Nurmatov**

Senior teacher of chair "Technological machines and equipment"
Karshi Engineering Economics Institute,
Uzbekistan, Karshi

Abdirahim Kurbanov

Professor of chair "Metallurgy"
Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi

Sarvar Qobilov

Student
Karshi Engineering Economics Institute,
Uzbekistan, Karshi

Jasurbek Jumayev

Karshi Engineering Economics Institute,
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлены результаты анализа качества базальтов, их термообработки и исследования изменения химического состава базальтов, что приводит к изменению внешней окраски частично переработанного базальтового сырья (далее полуфабриката). Приведены результаты исследования очищенного базальта от шламов, примесей и гидроксидов, изменения химического состава базальтовой породы. Показана перспективность термообработки полуфабриката и получения разноцветной продукции из минерального сырья. Найдены оптимальные температуры обжига полуфабриката, возможные варианты изменения внешней окраски и критерийные точки термического воздействия, при которых базальтовый полуфабрикат меняет внешний оттенок. Эти высказывания

представляют большой научный и практический интерес тем, что в процессе термической обработки полуфабриката базальты легко перегреваются и постепенно приобретают другую окраску, что происходит до температуры ликвидуса и позволяет в перспективе планировать получение из базальтов качественной разноцветной продукции, например изделия для дизайна.

ABSTRACT

This paper presents the results of the analysis of the quality of basalts, their heat treatment and the study of changes in the chemical composition of basalts, which leads to a change in the external color of partially processed basalt raw materials (hereinafter semi-finished product). The results of the study of purified basalts from slimes, impurities and hydroxides, changes in the chemical composition of basalt rock are presented. The prospects of heat treatment of semi-finished products and obtaining multi-colored products from mineral raw materials are shown. It was found that the optimal firing temperatures of the semi-finished product, possible variants of changing the external color and the criterion points of thermal action, at which the basalt semi-finished product changes the external shade. These statements are of great scientific and practical interest in that during the heat treatment of the semi-finished product, basalt easily overheats and gradually acquires a different color, which occurs up to the liquidus temperature and makes it possible in the future to plan to obtain high-quality multi-colored products from basalts, for example, design products.

Ключевые слова: обжиг, базальтовая порода, исследовательская работа, теплообмен, термическая обработка, окраска материала, материал.

Keywords: roasting, basalt rock, research, heat transfer, heat treatment, process variable, material coloring, material.

Введение. В последние годы растет потребность Узбекистана в новой, дешевой, конкурентоспособной продукции из местных сырьевых ресурсов, которые непосредственно связаны с расширением и развитием возможностей горно-металлургической и перерабатывающей отраслей. В таких условиях решение данной задачи является весьма актуальной проблемой и требует проведения дополнительных комплексных исследований по освоению полезных ископаемых. В данном случае речь идет о расширении возможности использования местного базальтового сырья. Изложенные в данной работе результаты исследования являются итогом изучения состояния сухой переработанной породы и получения измельченных базальтов, изменения свойств и вещественного состава сырья путем термической обработки.

На первом этапе исследования изучены материалы технической литературы отечественной и мира. Обнаружено достаточно информации о каменном литье базальтовой породы. Получено достаточно информации, связанной с термическим воздействием на базальты, где процесс заканчивается плавлением породы и получением ее расплава. Имеется информация об изменении свойственных и вещественных показателей базальтовой породы в процессе механического воздействия на базальты, которое осуществляется дроблением, измельчением, классификацией, прессованием породы. Однако не обнаружены сведения об изменении свойственных показателей базальтов путем термической обработки, где процесс заканчивается изменением внешнего оттенка сырья [3; 7; 4; 6]. Представляет важный научный и практический интерес переработка сырьевых материалов, особенно минеральных горных пород, под влиянием тепловых воздействий. В таких случаях особенно выделяется специфическая особенность породы, в частности базальтов. В данном случае речь идет о том, что минерал в процессе термической обработки может испытывать целенаправленные фазовые изменения химического состава, восстановление структуры и свойств жидкой или твердой фазы сырья.

На практике из базальта перерабатывающими предприятиями Узбекистана в основном производятся базальтовые теплоизоляционные материалы и арматуры.

Данное обстоятельство объясняется слабой изученностью химико-минералогического состава, возможностей данной породы и свойств базальтовой породы, а также отсутствием эффективных инновационных методов получения базальтовой продукции и внешней инвестиции [4; 6; 1].

В настоящее время в практике мира известны четыре способа переработки базальтов, которыми являются: способ получения каменного литья для волокон; плавильные операции для получения расплава металлозаминителей; растворение базальтового волокна в кислотных средах для получения композитов; получение продукции путем сухой переработки [4; 6; 1; 5]. Большая часть используемых на практике методик определения химического состава вещества основана на анализе состава растворов, в которых содержатся определенные элементы. Такие методики используются и при анализе образцов неорганического происхождения (породы, руды, минералы, сланцы и т.д.). Обычно их растворяют в кислотах или обрабатывают различными химическими реагентами при высокой температуре [6].

Изучение производственного состояния и опыт предприятий, перерабатывающих базальты Узбекистана, показывают, что они в основном заняты производством базальтовых кристаллических теплоизоляционных материалов. Причиной тому являются различные объективные и субъективные аргументы и факты, которые нельзя игнорировать. Поэтому в данный момент для улучшения сложившейся ситуации и расширения области использования базальтов для организации производства новой базальтовой продукции целесообразным является использование различных нетрадиционных методов переработки базальтов. В данном случае предлагается получить базальтовую продукцию путем

термической обработки породы. Учитывая вышесказанное, представляет научный и практический интерес изучение свойственного и вещественного состояния базальтов, находящихся под тепловым воздействием. Для этого предлагаем использовать очищенные от шламов, примесей и гидроксидов (далее – шламов), которые отрицательно влияют на качественные показатели продукции. Предлагается использовать очищенное, предварительно дробленое и измельченное сырье. Опыт показывает, что сырье в таком состоянии легко подвергается термической обработке, является чувствительным к тепловым воздействиям и легко меняет внешние оттенки.

По данным Госкомприроды, степень засоленности орошаемых земель нашей республики высокая, в том числе тех земель, где расположены базальтовые месторождения. Этими территориями являются: Наманганская, Навоийская, Ташкентская, Джизакская области. Средняя засоленность земель Наманганской области доходит до 28%, Джизакской области – 85,4% и Навоийской – 92,9% [3]. *Факты свидетельствуют, что неочищенные от шламов и солей базальты во влажной среде не только разрушают базальтперерабатывающее оборудование, но и портят продукцию.*

Изучение и анализ последствий переработки базальтов и использование теплоизоляционных материалов, полученных из неочищенной базальтовой породы, показали, что они склонны к вызову коррозии. Выявлено, что, оставаясь в породе и в готовой продукции, вредные примеси легко могут контактировать с окружающей средой или с влажным пространством и вызывать коррозию. В результате становятся причиной сокращения сроков использования перерабатывающего оборудования и готовой продукции. *Если учесть, что теплоизоляционная базальтовая продукция используется в энергетике, строительстве, дорожном и автомобильном строительстве и пр., то легко можно оценить эффективность ее применения.* Поэтому исследование влияния шламов на процесс и на качество продукции также имеет важный научный и практический интерес [7].

Материалы и методы. Экспериментальные исследования осуществлялись следующим образом. Вначале изучены элементы химического состава породы месторождения «Айдаркуль». Результаты исследования в суммарном виде данных представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Экспериментальные данные химического состава базальтов месторождения «Айдаркуль», в %

Название состав ляющих химических элементов	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	Прочие
Количество, %	43,7÷ 56,9	1,5÷ 2,5	9,2÷ 10,2	5,4÷ 8,8	2,7÷ 3,8	4,6÷ 6,9	2,9÷ 3,0	0,14÷ 0,19	2,8÷ 3,3	0,09÷ 0,11	4,89

При сопоставлении полученных данных химического состава базальтов месторождения «Айдаркуль» с другими месторождениями Узбекистана и зарубежных стран установлено, что эти данные резко отличаются друг от друга. Это, в свою очередь, требует особого подхода к технологическому процессу переработки базальтов. Наблюдается значительное содержание в составе базальтовой породы «Айдаркуль» таких химических соединений, как SiO₂, CaO, Al₂O₃. Такие компоненты, как MnO, Fe₂O₃, FeO, в процентном соотношении содержатся в меньшем количестве у базальта месторождения «Айдаркуль», чем у других месторождений Узбекистана [7; 4].

Результаты исследования показывают, что увеличение в составе базальтов содержания Fe₂O₃, SiO₂ и TiO₂ повышает температуру их плавления и снижает литейные свойства расплава. Снижается плотность породы, и она становится более пригодной для дробления и измельчения. Наблюдается повышение удельной сопротивляемости литого продукта внешним ударам.

Как было выше отмечено, повышение в составе базальтов содержания SiO₂ более чем на 50%, иногда до 60 %, и TiO₂ до 2,5% способствует снижению вязкости, литейных свойств расплава, и плавление базальтов будет невыгодным. Поэтому базальты с таким содержанием SiO₂ легко поддаются дроблению и измельчению.

Отмеченное различие в соотношении химических элементов в базальтах может заметно влиять на их технологические свойства, не говоря о свойственных и вещественных показателях. Все эти свойства играют важную роль при определении назначения и расширении ассортимента выпускаемой продукции на основе данной породы.

Для проверки эффективности рекомендованного метода очистки был проведен эксперимент по промывке базальтов от шламов. Эксперименту подвергались по 200 кг образцов базальтов объектов исследований. Эксперимент проводился по следующей схеме.

Результаты проведенного эксперимента внесены в табл. 2.

Таблица 2.

Показатели механической очистки базальтов месторождений «Гавасай», «Асмансай» и «Айдаркуль»

№	Наименование показателей	Месторождение		
		Гавасай	Асмансай	Айдаркуль
1	Масса образца базальтов подвергавшиеся промывке, кг	200	200	200
2	Масса базальтов крупностью 5–6 мм после дробления, кг	199,5	199,5	199,0
3	Масса базальтов после промывки, кг	199,0	198,5	198
4	Массы базальтов после промывки, кг отн. % от исходного	1,0	1,5	2,0

Рисунок 1. Показатели механической очистки базальтов месторождений «Гавасай», «Асмансай» и «Айдаркуль»

Особый интерес в процессе переработки базальтовой породы представляет промывка, которая происходит после дробления базальтов, т.е. до стадии грохочения. Для сопоставления количества шламов в базальтах Узбекистана изучали состояния базальтовых пород месторождений «Айдаркуль», «Асмансай» и «Гавасай». Промывка базальтовой породы производилась по методу профессора А.А. Курбанова на промывочной машине – бутаре, которая после дезинтеграции специализирована под грохочение [7].

В данном процессе порода после промывки подается на среднее дробление, т.е. после разделения базальтов крупных размеров 250–300 мм на более мелкие куски (по характеристике оборудования на – 40 мм). После первой стадии дробления породы на дробилке на поверхности базальтовой породы могут остаться плотно прилепившиеся цементированные прослойки, а в некоторых случаях – и следы грязи.

По очередности в бутаре осуществлялась механическая промывка всех трех образцов породы. После промывки все образцы базальтовой породы подвергались сушке. Исследования показывают, что после процесса дробления выделенная из каждого 200 кг масса примесей породы составила в среднем 0,5% (примерно 0,5 кг) от общей массы. Показатель изменения массы породы после промывки составил

0,5%. Масса выделяемых шламов увеличивается с повышением засоленности почвы месторождения.

Одним из свойств горных пород является их пористость. В отличие от других минералов, в базальтах редко допускается проникание внутрь породы вредных примесей. Замечено, что базальтовые породы химически устойчивы и высокопрочны. Поэтому базальтовый камень подвергается химической очистке редко. В результате анализа базальтов выявили, что на поверхности отдельных кусков базальта содержатся NaCl, KCl, CaCl₂, CaO и т.д., образующиеся в экзогенных и гидрофобных природных процессах, которые можно удалить в процессе дробления (частично) и механической промывки.

Таким образом, выявлено, что экологическая чистота базальтов может быть обеспечена только в том случае, если в процессе переработки базальтовая порода подвергается промывке путем механической очистки. Данный метод играет важную роль в предотвращении появления коррозии на поверхности рабочих органов перерабатывающих машин.

Для этого были изготовлены образцы породы в виде таблеток, которые затем поместили в прибор IRTracer 100 SHUMADZU в области длины волн 400–4000 см⁻¹. После чего сняли ИК-спектры. Полученные спектры представлены на рисунках 3 а, б и в.

Для изучения взаимодействия различных силикатных соединений в базальтах месторождения «Айдаркуль» использовали реактивы в следующем виде:

- а) кислоты – HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ;
- в) основание – NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- с) соли – AgNO_3 , BaCl_2 , CaCl_2 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Произвольно выбранную массу – 10 г базальта – перемешивали с дистиллированной водой, через 30 минут образовалась суспензия. Затем суспензию отфильтровывали. В данном процессе коллоидный раствор, который имел бледно-желтый цвет, выливали в другой стакан. Далее образец с помощью воронки Бюхнера, который предназначен для фильтрации растворов, фильтровали и декантировали несколько раз дистиллированной водой.

Вторую часть осадка таким же образом фильтровали и промывали водой. Оба осадка высушивали в сушильном шкафу при температуре 60–70 °С.

Проведены некоторые качественные реакции с фильтратом к ионам: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} и т.д. Эти ионы не обнаружены в растворе. Это означает, что в данном случае переход ионов из состава базальтов в раствор не произошел.

Таким образом, результаты исследований показывают, что у базальтов «Айдаркуль» имеются силикатные и алюмосиликатные примеси, которые отделяются в виде коллоидного раствора. На основе этого можно сделать вывод о том, что перед началом термической обработки базальтовой породы необходимо избавиться ее от шламов, глинистых примесей и гидроксидов.

После получения качественных очищенных от шламов базальтов проведено экспериментальное исследование теплового воздействия на породы и исследование структурных изменений базальтов. Поэтому проведен процесс изучения теплового воздействия на базальтовый полуфабрикат, который в настоящее время широко практикуется в исследовательских работах [5; 2].

Для исследования структурного изменения базальтов изучаем последствия термической обработки породы, что опирается на их собственные показатели. Исследование процесса термического воздействия на базальты, где происходит превращение базальтовой породы, показано на дериватограмме, представленной на рисунке 2. В данном исследовании использован прибор Labybsys IVO, где температура нагрева достигает от 50 до 1200 °С. При этом скорость нагрева – 5 °С/мин.

На основании полученных результатов исследования по дериватограмме образцы подвергали термической обработке при температурах: 100, 300, 500, 700, 900, 1100 и 1200 °С. Для термической обработки использовали муфельную печь.

Изучено проявление эндотермического эффекта процесса термолиза, который появляется при температуре 80–240 °С. Он показывает разложение глинистых примесей или удаление гигроскопической воды, содержащейся в породах.

В дальнейшем при температуре 520 °С наблюдается ослабление эффектов и увеличение на незначительной величине массы, что соответствует взаимопревращению составной части базальтов.

Рисунок 2. Дериватограмма результатов термической обработки образцов базальтов «Айдаркуль»

Однако, когда температура достигает 820 °С, наблюдаются глубокие эндотермические эффекты и потери массы до 16 мг от произвольно выбранной

массы образца (это примерно 37,72% массы), что соответствует разложению карбонатов и силикатов, содержащихся в базальтовых породах.

Таким образом, при термической обработке базальтовых пород месторождения «Айдаркуль» происходит термическое разложение силикатов и алюмосиликатов, а также карбонатов. В процессе термической обработки силикатные составляющие базальтов: пироксены, оливины и плагиоклазы –

также испытывают структурное изменение и создаются продукты взаимопревращения.

Для получения достаточной информации и взаимопревращения базальта при термической обработке использовали метод ИК-спектроскопии.

Рисунок 3 а, б и в. ИК-спектры базальтов «Асмансай»

Известно, что для исследования свойственных и вещественных показателей пород широко практикуется изучение функциональных групп, содержащихся в составе различных карбонатов, силикатов и кристаллизационной воды. Поэтому в данном случае для выявления изложенных факторов в процессе использовали инфракрасный спектрометрический (ИК) метод.

Результаты экспериментального исследования показывают, что в ИК-спектрах заметны полосы поглощения. Такие полосы особенно можно заметить в области $756\text{--}800\text{ см}^{-1}$, относящейся к деформационному колебанию $M_c - OCO$ группы, исчезает после термической обработки ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$), что подтверждается разложением ($-CO_3$) карбонатов. В полосе поглощения в области 1000 см^{-1} замечается широкий спектр, относящийся к группе $\nu(CO)P_r(-OH)\nu(-SiO)$.

Полосы поглощения в области $1639, 1620\text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям $\delta(H_2O)$, которые в спектрах после обработки интенсивности становятся короткими. В области 3400 и 3600 см^{-1} полосе поглощения соответствуют группы OH воды и остатки минеральных кислот, такие как $[CO_4]^{2-}$, $[SiO_4]^{2-}$ и $[Al(OH)_4]^-$.

Таким образом, полученные данные ИК-спектра утверждают, что при термической обработке базальтовые породы месторождения «Айдаркуль» испытывают изменение минералогического состава.

Результаты физико-химического анализа показывают, что исходные образцы базальтов месторождения «Айдаркуль» содержат в составе примеси различных карбонатов, металлов, гигроскопические и кристаллизованные воды, которые при термической обработке при температуре 480 и $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ полностью удаляются из состава базальтов. В перспективе изложенные данные дают предпочтения сухой переработке базальтов для организации производства различного назначения.

Выводы

С помощью табличных данных выявлены показатели химического состава базальтов месторождения «Айдаркуль», которые представлены в табл. 1. Помимо этого, по данным дериватограммы наблюдаются эндотермические эффекты процесса термического анализа, особенно при температурах $80\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые отвечают за разложение или удаление глинистых примесей, гигроскопических вод, имеющихся в породе.

При температуре $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются слабые эндоэффекты и незначительное увеличение массы, что соответствует взаимопревращению составной части базальтов «Айдаркуль». Установлено методами ИК-спектрометрии присутствие силикатных и алюмосиликатных глинистых пород в виде остатков шламов в базальтах месторождения «Айдаркуль».

На основе результатов исследований выявлено, что при переработке базальтов «Айдаркуль» необходимо вначале организовать очистку породы от шламов и гидроксидов в виде коллоидного раствора или суспензий с применением промывки водой и разделением осадков. На основании полученных результатов исследования по дериватограмме образцы подвергали термической обработке при температурах: $100, 300, 500, 700, 900, 100$ и $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для термической обработки использовали муфельную печь. Выявлено, что при термической обработке, когда температура нагрева достигла $700\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$, замечены красноватые оттенки измельченной массы базальта. В пределах температуры $800\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделялась темно-коричневая окраска, и при температуре $900\text{--}950\text{ }^{\circ}\text{C}$ появилась темная окраска.

В целом полученные результаты исследования способствуют правильному выбору метода переработки базальтов для расширения области их применения путем организации производства новой разного цвета промышленной продукции. Это достигается применением сухого способа переработки базальтов, где отсутствуют процессы плавления породы, тем самым сокращаются технологические затраты производства по выпуску базальтовых изделий.

Список литературы:

1. Базальт: Инновационные технологии каменного литья: учеб. пособие / А.Е. Воробьев, К. Дребенштедт, Т.В. Чекушина, Е. Чекушина. – М.: РУДН, 2007. – 200 с.
2. Беллами И. Инфракрасные спектры органических соединений. – М.: Мир, 1968. С. 118.
3. Курбанов А.А., Абдурахмонов С.А., Тураев А.С. Основы переработки базальтов Кызылкума. – Ташкент: Фан, 2010. – 167 с.
4. Курбанов А.А., Тураев А.С. Краткий обзор о базальте и о получаемых базальтовых материалах // Научно-технический и производственный журнал Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2007. – № 3. – С. 82–85.
5. Накомата К. Инфракрасные спектры неорганических веществ и координационных соединений. – М.: Мир, 1961. – 200 с.
6. Abdirakhimov I. Development of effective demulsifiers on the basis of local raw materials // Universum: технические науки: научный журнал. – М.: Изд. «МЦНО», 2021. – № 2 (83). Ч 4 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/category/283>.
7. Kurbanov A.A. Work out of rational technology of reprocessing different type of basalts of Uzbekistan: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Ташкент, 2016.
8. Sattorov L.X., Kurbanov A.A. The flexural stiffness and tension state of basalt filter // RMZ – Materials and Geoenvironment. – 2017. – Vol. 64. – P. 053–062.

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРА ДЭА ДО И ПОСЛЕ
АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ
ИЗ СКОРЛУПЫ КОСТОЧЕК УРЮКА**

Орипова Лобар Норбоевна

ассистент кафедры
Нефтегазовое дело,
Каршинского инженерно-экономического института,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: oripovalobar@gmail.com

Хайитов Руслан Рустамжонович

д-р. техн. наук,
проф. кафедры «Технология переработки нефти»
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: leo-bexa@mail.ru

**STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF DEA SOLUTION BEFORE
AND AFTER ADSORPTION PURIFICATION WITH ACTIVATED CARBON
FROM THE SHELL OF APRICOT SEEDS**

Lobar Oripova

assistant of the department
of "Oil and gas oil and gas affair"
of the Karshi engineering-economic institute,
Republic of Uzbekistan, Karshi

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 приведены результаты изучения физико-химических свойств раствора ДЭА до и после адсорбционной очистки активированным углем из скорлупы косточек урюка. Определены плотность, показатель преломления и концентрация водных растворов для 3-х образцов (исходный, отработанный, регенерированный заводской) ДЭА. С помощью метода газо-жидкостной хроматографии идентифицирован индивидуальный состав отработанного ДЭА до и после адсорбционной очистки.

ABSTRACT

The article presents the results of studying the physicochemical properties of the DEA solution before and after adsorption cleaning with activated carbon from the shell of apricot seeds. Density, refractive index and concentration of aqueous solutions were determined for 3 samples (initial, spent, regenerated by the factory) DEA. Using the method of gas-liquid chromatography, the individual composition of the spent DEA was identified before and after adsorption purification.

Ключевые слова: моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, метилдиэтаноламин, водородсульфид, окис углерода, дегидратация, вспенивание, газо-жидкостная хроматография, активированный уголь, плотность, показатель преломления.

Keywords: monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, methyldiethanolamine, hydrogen sulfide, carbon monoxide, dehydration, foaming, gas-liquid chromatography, activated carbon, density, pre-breaking index.

Введение. В настоящее время значительное количество добываемого газа (природного и попутного нефтяного) содержит кислые компоненты – сероводород и диоксид углерода.

Содержание этих веществ в газах разных месторождений изменяется в широких пределах – от долей до десятков процентов.

Сероводород является ядовитым веществом, его максимальное количество в газе, подаваемом в магистральные трубопроводы, регламентируется.

Сероводород, также, как и диоксид углерода, в присутствии воды образует кислоту, которая вызывает химическую и электрохимическую коррозию металлов.

При определенных условиях сероводород является причиной сульфидного растрескивания металлов. Присутствие значительного количества диоксида углерода в газе снижает его теплоту сгорания, которая также регламентируется [1].

Эти причины привели к разработке и промышленной реализации множества способов очистки углеводородных газов от кислых компонентов.

Анализ мировой практики, накопленной в области очистки природных газов, показывает, что основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные процессы с использованием растворов алканоломинов, таких как, МЭА, ДЭА, ТЭА и МДЭА [2].

При эксплуатации алканоломинов часто наблюдаются проблемы, связанные с их вспениванием. Такие проблемы наблюдались на всех газоперерабатывающих заводах Республики, где собрано несколько тысяч тонн использованных и пришедших в негодность алканоломинов. Надо учитывать, что эти алканоломины не производятся в Республике. По информации АО «Узбекнефтегаз» для очистки

природного газа в 2018 году импортировано 312 тонн ДЭА и 3522 тонн МДЭА стоимостью соответственно 1780 и 1950 долларов США за тонну [3].

Для регенерации и предотвращения вспенивания использованных растворов алканоломина они очищаются методом адсорбции с использованием активированного угля.

Учитывая вышеизложенного в настоящей работе ставилась цель – изучение изменения физико-химических свойств раствора ДЭА до и после адсорбционной очистки активированным углем из скорлупы косточек урюка.

Объекты и методы исследования. В качестве объекта исследования были использованы отработанный ДЭА сероочистной установки «Учкыр» ООО «Газлинефтегаздобыча» и активированный уголь из скорлупы косточек урюка (АУ-КУ).

В работе использованы современные физико- и коллоидно-химические (газо-жидкостная хроматография) методы исследования, позволяющие определить химического и индивидуального углеводородного состава, а также физико-химические свойства раствора ДЭА.

Результаты исследования. Определены плотность (d_4^{20}), показатели преломления (n_D^{20}) и концентрация водных растворов для 3-х образцов (исходный, отработанный, регенерированный заводской) ДЭА. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Физико-химические характеристики заводского образца ДЭА

Образцы ДЭА	Концентрация водного раствора ДЭА, %	Плотность при 20°C, г/см ³	Показатели преломления n_D^{20}
Исходный	30	1,1062	1,4595
Отработанный	22	1,0611	1,3690
Регенерированный (заводской образец)	20	1,0290	1,3630

Качественная и количественная идентификация отработанного и регенерированного ДЭА производилась методом газожидкостной хроматографии (рис. 1) при следующих рабочих режимах: в работе использовался хроматограф «Chrom – 5» производства Чехии с пламенно – ионизационным детектором в изотермическом режиме и с программированием температуры. Колонка стеклянная длиной 1,27 м, с диаметром 3 мм. Газ – носитель гелий со скоростью

25 мл/мин. Скорость диаграммной ленты 0,3–1,5 см/мин. Пробы вводились микрошприцем в количестве 1,0 мкл. В качестве полифазного хроматографического сорбента использовалось 5 % OV-1 на Inerton “Super” фр. 0,16–0,20 мм. Температура колонки 180°C, температура испарителя 300°C.

Количественный расчет сделан методом внутренней нормализации площадей пиков (табл. 2).

Рисунок 1. Хроматограмма исходного (а), отработанного (б), регенерированного (в) ДЭА

Таблица 2.

Качественная и количественная идентификация отработанного и регенерированного ДЭА

№	Компоненты	% масс.	
		в отработанном	в регенерированном
1.	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	55,70	71,05
2.	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{S}$	10,67	5,40
3.	Пенообразующие вещества	33,63	23,55

Как видно из приведенных данных, в составе отработанного раствора диэтаноламина при очистке природного газа от кислых компонентов количество дизамещенного сульфида $((\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{S})$ составляет 10,67 % масс., пенообразующих веществ 33,63 %, а в регенерированном растворе их количество составляет 5,40 % масс. и 23,55 %, соответственно.

По литературным данным [4], пенообразующие вещества могут состоять из продуктов деструкции аминов, жидких высокомолекулярных углеводов, термостабильных солей и механических примесей.

Их предельно-допустимая концентрация в регенерированном растворе амина составляет: для продуктов деструкции аминов – не более 10 % масс.,

для жидких высокомолекулярных углеводов – не более 0,05 % об., для термостабильных солей – 1 % масс. и для механических примесей – 500 мг/л.

Из этих данных следует, что регенерация ДЭА проведена не полностью и поэтому он не может быть использован повторно для очистки природного газа от кислых компонентов.

С целью восстановления рабочих характеристик раствора ДЭА мы проводили адсорбционную очистку его с помощью разработанного активированного угля АУ-КУ в лабораторных условиях.

После очистки отработанного раствора ДЭА определили его физико-химические характеристики. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Физико-химические характеристики заводского образца ДЭА

Образцы ДЭА	Концентрация водного раствора ДЭА, %	Плотность при 20°C, г/см ³	Показатели преломления
Исходный	30	1,1062	1,4595
Отработанный	22	1,0611	1,3690
Очищенный	29	1,0945	1,4575

Качественная и количественная идентификация очищенного раствора ДЭА производилась предложенным методом. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Качественная и количественная идентификация очищенного раствора ДЭА

№	Компоненты	Количество, % масс.	
		в отработанном ДЭА	в очищенном ДЭА
1.	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	55,70	96,05
2.	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{S}$	10,67	0,35
3.	Пенообразующие вещества	33,63	3,60

Как видно из приведенных данных (табл. 3 и 4), физико-химические характеристики очищенного раствора ДЭА при сравнении с характеристиками ДЭА, регенерированного в заводских условиях, изменились следующим образом: концентрация водного раствора ДЭА – от 20 % до 29 %; плотность – от 1,0290 до 1,0945; показатель преломления – от 1,3630 до 1,4575, а также в составе очищенного раствора уменьшилось количество дизамещенного сульфида $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{S}$ от 5,40 до 0,35 % масс. и пенообразующих веществ от 23,55 до 3,60 % масс.

Заключение

Учитывая полученные результаты установлено, что проведенные испытания адсорбента АУ-КУ по очистке отработанного ДЭА, образца СОУ «Учкыр» дали положительные результаты и показали преимущество перед существующим методом очистки. Полученный в результате проведенных испытаний ДЭА соответствовал всем параметрам исходного вещества и общепринятым стандартам.

Список литературы:

1. Салойдинов А.А., Муродов М.Н., Хайитов Р.Р. Определение физико-химических свойств промышленных алканоламинов и отработанного ДЭА в процессе аминовой очистки природного газа // Научно-технический журнал «Развитие науки и технологий». – Бухара, 2018. – № 2. – С. 47-53.
2. Мурин В.И. и др. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник: В 2 ч. - М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. – Ч. 1. – 517 с.
3. Oripova L.N., Khotamov T.N. Obtaining activated carbon from the shells of apricot and peach seeds // International journal on orange technologies. – India, 2020. – V.02. – № 11 (November). – P. 33-36.
4. 201. Чудиевич Д.А. Совершенствование технологии пеногашения на установках аминовой сероочистки углеводородных газов: Автореф. дис. к.т.н. – Астрахань, 2000. – 25 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГИПАНА

Паноев Нодир Шавкатович

доцент

Бухарского инженерно-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: b_sspo_devon@mail.ru

OBTAINING THERMOSTABLE ORGANOSILICON POLYMERS BASED ON HYPANE

Nodir Panoev

Associate Professor,

Bukhara Engineering and Technology Institute,

Bukhara, Republic of Uzbekistan

АННОТАЦИЯ

В статье исследуются условия синтеза полимеров, полученных на основе гидролизованного полиакрилонитрила и тетраэтоксилана. Определены влияющие факторы и соотношение компонентов реакции. Изучено изменение молекулярных масс и вязкость образцов, отобранных при различных температурах и пропорциях полимера. Анализ физико-химических свойств вещества производился с использованием методов дифференциального термического анализа.

ABSTRACT

The article examines the conditions for the synthesis of polymers obtained on the basis of hydrolyzed polyacrylonitrile and tetraethoxysilane. The influencing factors and the ratio of the reaction components are determined. The change in molecular weights and viscosity of samples taken at different temperatures and proportions of the polymer was studied. The analysis of the physicochemical properties of the substance was carried out using the methods of differential thermal analysis.

Ключевые слова: полимер, ГИПАН, гидролизированный полиакрилонитрил, тетраэтоксилан, кремнийорганическое соединение, термопара, сшивка, вязкость раствора, термостабильность.

Keywords: polymer, HIPAN, hydrolyzed polyacrylonitrile, tetraethoxysilane, organosilicon compound, thermocouple, crosslinking, solution viscosity, heat resistance.

Введение

Применение новых полимерных композиций, в том числе олигомеров и полимеров, содержащих термостойкий кремний, в ряде областей создает необходимость получения материалов с уникальными эксплуатационными свойствами, сочетающими высокие физико-механические характеристики, устойчивые к неблагоприятным атмосферным факторам и высокой термостойкости. Так к примеру кремнийорганические композиции применяются в качестве теплоизоляционных материалов для реакторов и труб электростанций, работающих в условиях высоких температур. Кроме того, экранирующая способность кремнийорганических соединений даже без специальных добавок выше, чем у обычных полимеров из-за большей атомной массы кремния по сравнению с углеродом. То есть радиационной стойкостью этих материалов позволяет их применять в ядерной энергетике [1; 188-194 с., 2; 15970-15971 с].

В строительной индустрии одним из важных направлений является использование различных покрытий на основе кремнийорганических соединений как средства защиты от воздействия неблагоприятных атмосферных факторов. Одним из проявлений этого направления является создание и применение огнезащитных материалов [3; 54-55 с.].

Однако следует отметить, что рост производства большинство полимеров и полимерных композиций, их потребления в различных областях промышленности и техники несколько снижается из-за ряда серьезных недостатков, присущих таким материалам, так как под воздействием неблагоприятных факторов они подвергаются деструктивным процессам, приводящим к снижению прочности и повышается степень их возгорания [4; 256-260 с.].

Экспериментальная часть: Разработка новых полимерных композиций и изучение свойств термостойких кремнийсодержащих олигомеров и полимеров. Органические соединения используются для получения высокодисперсных огнеупорных и теплоизоляционных наполнителей на основе ГИПАНа,

тетраэтоксилана, при помощи которых повышаются огнестойкость, их многоступенчатая защита от воздействия огня для древесины и строительных материалов,

ГИПАН, который считается промышленным отходом, получают путем гидролиза. В зависимости

от условий гидролиза (температуры, типа катализатора, наличия органического растворителя) количество функциональных групп может варьироваться [5; 160 с.].

Химический состав ГИПАНа схематично можно выразить следующим образом:

Здесь a, b, c, x зависят от условий и продолжительности гидролиза.

Реакцию связывания тетраэтоксилана ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) с ГИПАНам, полученного из местного сырья, проводили в реакторе при различных соотношениях и температурах [6; 69-73 с.].

50 мл ГИПАНа помещали в реактор, регулярно перемешивая при температуре 30-60 °С, под воздействием ультрафиолета, в присутствии эмульгаторов

медленно по каплям добавляли тетраэтоксилан (ТЭОС). В течение нескольких часов при комнатной температуре полученную смесь перемешивали до получения вязкого полимера [7; 7340-7345 с.].

Реакции в разных пропорциях; ГИПАН:ТЭОС, 50:1; 50:2; 50:3; 50:4; 50:5 и постоянным перемешиванием. Соотношения реагирующих компонентов их влияние на полученный продукт дано в таблица 1.

Таблица 1.

Свойства полимеров на основе полиакрилонитрила и тетраэтоксилана, гидролизованных в различных пропорциях и при температуре 30°С

п/н	ГИПАН (v _{мл})	Si(C ₂ H ₅ O) ₄ (v _{мл})	Температура °С	Вязкость Н•мм/с
1	50	1	30	34,55
2	50	2		35,60
3	50	3		36,30
4	50	4		39,67
5	50	5		40,48
6	50	10		Твердая масса
7	50	20		Твердая масса

Из таблицы 1 видно, что при получении гидролизованного полиакрилонитрила и тетраэтоксилана в разных пропорциях, вязкость увеличивается только того, как количество петель в полученном полимере увеличивается с изменением концентрации тетраэтоксилана. При соотношении компонентов 50:1 при простом увеличении становится сплошной массой. На основе вышеизложенного исследования продолжились с оптимальным соотношением 50:5 (10:1).

Реакцию проводили при различных диапазонах температур (30–80 °С) исходных реагентов (при увеличении соотношения ГИПАН от 50:1). В результате

крупномасштабной реакции сшивания, при повышении температуры и количества ТЭОС, твердая масса, полученная в результате этой реакции полимера, становится нерастворимой в растворителях, что, вероятно, связано с полным сшиванием участвующих реагентов. Образование твердой массы связано с тем, что растворимость полученного полимера снижается с увеличением степени перехода в решеточное состояние, что объясняется линейную форму ГИПАНа.

Увеличение температуры приводит к увеличению скорости процесса и увеличению выхода полимерного шва. Так к примеру повышение температуры выше 50 °С приводит к образованию полностью взаимосвязанной, твердой массы [8; 106-109 с.].

Таблица 2.

На основе гидролизованного полиакрилонитрила и тетраэтоксилана в соотношении 50: 5. свойства полученного полимера

п/н	ГИПАН (v _{мл})	Si(C ₂ H ₅ O) ₄ (v _{мл})	Температура °С	Вязкость Н•мм/с
6	50	5	30	40,48
7	50	5	40	38,50
8	50	5	50	34,10
9	50	5	60	29,70
10	50	5	70	26,40

Также была исследована кинетика процесса сшивания компонентов полимера при различных температурах (таблица 2).

Из неё видно что на основе оптимального соотношения компонентов при полной температуре, наблюдается уменьшение вязкости ГИПАНа с повышением температуры (вязкость раствора при 30 °C составляет 40,48 N • мм/с, а при 70 °C - 26,40 N • мм/с)

приводит к уменьшению вероятности сшивания, это связано с тем что с повышением температуры вязкость полученных полимеров уменьшается.

На основании экспериментов взаимодействие функциональных групп гидролизованного полиакрилонитрила с тетраэтоксисилоном можно представить следующей схемой.

На схеме b указывает количество функциональных групп в схематическом представлении гидролизованного полиакрилонитрила, которые определяют вязкость полимера, полученного в результате сшивания группы $\text{CH}-\text{COO}$ с тетраэтоксисилоном. Превышение этого значения в соотношении 10:1 приводит к превращению полимера в твердую каучукоподобную массу.

Кроме изучения со отношения компонентов и влияние температуры на вязкость полученного полимера одновременно изучали его воспламеняемость, то есть термическую стабильность полученного полимера. Его термостойкость анализировали методом ДТА (дифференциального термического анализа).

Термоаналитические исследования проводили на анализаторе NETZSCH STA-409 PG TG-DSC, оборудованном термопарой К-типа (Low RG Silver) с использованием алюминиевых штифтов. Вес образцов было в диапазоне 5-6 мг. Все измерения проводились при скорости очистки 50 мл/мин в инертной атмосфере азота. Измерение температуры проводилось при скорости нагрева 20–600 °C в диапазоне 10 град/мин. Настройка проводилась путем введение в измерительную систему: индия, висмута, олова, этилового спирта, хлорида цезия. Получен график термостойкости кремнийорганических веществ (рис. 1) [9; 64-69 с.].

Рисунок 1. Дифференциальное тепловидение кремнийорганического полимера на основе гидролизованного полиакрилонитрила и тетраэтоксисилана

При анализе результатов дифференциального термического анализа необходимо в первую очередь учитывать связанную и несвязанную воду в молекуле вещества. Основываясь на энтальпию образования молекул, необходимо проанализировать, какая связь разорвана, и как она влияет на массу анализируемого вещества. При этом следует помнить, что все процессы разрушения связи эндотермичны. Дериватограммы, на рис. 1, изображает результаты термического анализа полимера. При температуре 522°C наблюдается сильное тепловыделение (экзотермическая реакция), связанное с пиролизическим

разложением полимера, которое сопровождается выделением воды. Общая потеря веса в диапазоне измерения образца составила 27,4%. При повышении температуры 548–550°C при длине обычных C-C (соответствующей энтальпии) наблюдается разрушения этих связей, процесс их полного разрыва продолжается до тех пор, пока не останется связь Si-O, до образования золы является [10; 102-105с.].

В процессе эксперимента также была проанализирована средняя молекулярная масса и элементный состав различных кремнийорганических полимеров (таблица 3).

Таблица 3.

Анализ средней молекулярной массы и элементного состава полимера на основе гидролизованного полиакрилонитрила и тетраэтоксилана

ГИПАН V _{мл}	ТЭОС V _{мл}	Средняя молекулярная масса	Элементное содержание, в%				
			C	H	Si	N	O
50	1	11716	49,19	5,10	0,24	9,55	26,6
	2	11832	49,49	5,20	0,48	9,46	27,1
	3	11948	50,41	5,25	0,70	9,37	27,4
	4	12064	51,33	5,30	0,92	9,28	27,9
	5	12180	52,26	5,35	1,15	9,20	28,6
	10	12760	53,96	6,01	2,20	7,77	29,5
	20	13040	55,03	6,30	2,60	6,40	30,3

Данные результатов, приведённых в таблице 3, указывают на зависимость степени сшивания реагентов от количества связующего реагента, что полностью соответствует законам реакций полимеризации, то есть увеличение связующего реагента повышает степень их сшивания, а увеличение количества не связывающего реагента ГИПАНа, имеет обратно пропорциональный эффект, резкое уменьшение сшивания. Это, в свою очередь, отражается на результатах элементарного анализа каждого полимера [11; 472-474 с.].

По результатам термического анализа синтезированных кремнийорганических полимеров, было определено, что в молекуле ГИПАНа, при его взаимодействии с тетраэтоксисиланом происходит увеличение кремнийорганических мостиков, т.е.

образование связи Si-O-Si влияющих на повышение термической стабильности полимера, это и определило наиболее лучший вариант синтеза термостабильного полимера, и повлияло на направление последующих исследований [12; 294–296 с.].

Выводы: На основе процесса сшивания ГИПАНа с ТЭОС изучены факторы, влияющие на процесс синтеза полимера, для этой реакции синтезировали высокодисперсные тугоплавкие и теплопроницаемые наполнители с заданной температурой 50°C и ТЭОС 10:1. Изучены их физико-химические свойства, определены их структура и химический состав. Изучены тепловые и физические свойства полученных тугоплавких полимеров соединений под действием химических реагентов.

Список литературы:

1. Chatgililoglu C. Organosilanes in Radical Chemistry Principles, Methods, and Applications; Wiley&Sons, Ltd: West Sussex, U.K., 2004. P. 188-194.
2. Lepage O., Kattig E. Ferstner A.J. Am Chem. Soc. 2004, 126, p.15970-15971.
3. Заиков Г.Е., Арцис М.И. Последние достижения в области снижения горючести полимерных материалов. XVIII Ежегодная конференция. //Пластические массы, -2007.-№5. - С.54-55.
4. Borais R., Georgette P. Полимерные антипирены. Требования и рынок. //Kunststoffe. 2004. Т.94. №9. С.256-260.
5. В.Н. Ахмедов, Л.Н. Ниязов, К.Э. Рузиева, Ф.Ф. Рахимов, Панов Н.Ш. Гидрофобизация в строительстве. (монография).- Издательство Бухара, Дурдона, 2018. с160.
6. В.Н. Ахмедов, К.Э. Рўзиева, М.С. Рахматов, Н.Ш.Панов, Х.Р. Рўзиев, С.М. Муроджонов. Гидрофоб цемент олишининг баъзи аспектлари // Фан ва технологиялар тараққиёти. Илмий-техникавий журнал, Бухоро, 2018 №1. 69-73б.
7. Akhmedov V.N., Niyozov L.N., Panoyev N.Sh., Vakhmudjonov S.M. Production and application of hudrophobizing polimer compositions // International journal of advanced research in science, Engeneering and Technology, India, Vol. 5, Issue 11, November 2018. page7340-7345.

8. Л.Н.Ниязов, Паноев Н.Ш, В.Н.Ахмедов, С.М Муроджонов, А.А Хайдаров. Гидрофобизация цементных и керамических изделий с использованием водорастворимых кремнийорганических соединений // Композиционные материалы Узбекский научно-технический и производственный журнал, 2019. №1. С. 106-109.
9. Н.Ш. Паноев., В.Н. Ахмедов. Кремнийорганик бирикмалар асосидаги теплоизоляция қопламаларнинг янги таркибини яратиш ва хоссаларини ўрганиш // Фан ва технологиялар тараққиёти. Илмий-техникавий журнал, Бухоро, 2019 №3. 64-69б.
10. Panoyev N.Sh., Akhmedov V.N., Niyozov L.N., Eshonqulov A. Synthesis, propererties and applications of antipyrines based on polymers // Фан ва технологиялар тараққиёти. Илмий-техникавий журнал, Бухоро, 2019 №5. 102-105б.
11. В.Н. Ахмедов, М.С. Рахматов, Н.Ш.Паноев. Технология получения композиций на основе кремнийорганических гидрофобизирующих полимеров // II international scientific conference of young researchers. Baku, 2018. с 472-474.
12. Б. Собиров, В.Н Ахмедов, Н.Ш.Паноев. Влияние параметры на выход кремнийорганических мономеров // Сборник трудов международной научно-технической конференции студентов, магистрантов на тему Молодежь-залог будущего великой степи. Шымкент, 2019. С. 294-296.

ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ В КИСЛЫХ КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ И СПОСОБЫ ЕЕ УМЕНЬШЕНИЯ

Паноев Эрали Ражаббоевич

докторант

Бухарского инженерно-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: panoyev88@inbox.ru

Дустов Хамро Бозорович

профессор

Бухарского инженерно-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: dkhamro@mail.ru

Ахмедов Вохид Низомович

доцент

Бухарского инженерно-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: vohid7@mail.ru

CORROSION PROBLEMS IN ACIDIC COMPONENT SYSTEMS AND WAYS TO REDUCE IT

Erali Panoev

Doctoral student

of the Bukhara Engineering and Technological Institute,

Uzbekistan, Bukhara

Khamro Dustov

Professor

of the Bukhara Engineering Technological Institute,

Uzbekistan, Bukhara

Vohid Akhmedov

Associate Professor

of the Bukhara Engineering Technological Institute,

Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В настоящее время воздействие сероводорода и углекислого газа при переработке и очистки нефти и газа приводит к поломке промышленного технологического оборудования из-за коррозии. Поэтому создание и использование антикоррозионных ингибиторов и антикоррозионных покрытий имеет важное значение. Ингибирующие свойства против сероводорода и углекислого газа были изучены гравиметрическими методами при нескольких различных концентрациях и при разных температурах.

ABSTRACT

At present, the impact of hydrogen sulfide and carbon dioxide in the processing and purification of oil and gas leads to breakdown of industrial technological equipment due to corrosion. Therefore, the creation and use of anti-corrosion inhibitors and anti-corrosion coatings is of great importance. The inhibitory properties against hydrogen sulfide and carbon dioxide have been studied by gravimetric methods at several different concentrations and at different temperatures.

Ключевые слова: сероводород, диоксид углерода, коррозия, углеводород, ингибитор, гравиметрическая, сера, десорбер, ТФО (ингибитор на основе тиосемикарбазида, формалина и ортофосфатных соединений) десорбер.

Keywords: hydrogen sulfide, carbon dioxide, corrosion, hydrocarbon, inhibitor, gravimetric, sulfur, stripper, TPO (inhibitor based on thiosemicarbazide, formalin and orthophosphate compounds) stripper.

Введение. В настоящее время наиболее распространенная сероводородная и углекислотная коррозия является одной из самых серьезных проблем нефтегазовых предприятий, так как окружающая среда отличается высокой агрессивностью из-за присутствия сероводорода и углекислого газа. Самый надежный и экономичный метод - использование универсальных ингибиторов коррозии, которые не только снижают коррозионные потери металла, но и ухудшают его пластические свойства.

Целью исследования является разработка ингибиторов коррозии против сероводорода и углекислого газа, вызывающих коррозию в десорбционном оборудовании для десульфуризации газов на газоперерабатывающем заводе ГНПГ.

Метод исследования. В качестве объекта исследования использовали тиосемикарбазид, формальдегид и фосфорную кислоту.

Формальдегид смешивали с тиосемикарбазидом для получения смолистого вида. Исходные материалы вносили в реактор при температуре 25°C в различных пропорциях. В этом случае тиосемикарбазид с формальдегидом в виде монометилола сначала образует смолу.

Их относительные вязкости были изучены, чтобы дать представление о линейности, разветвленности, пространственной структуре и размере частиц синтезированного олигомера. Относительную вязкость изучали при 20°C, 30°C, 40°C и 50°C на вискозиметре ВПЖ-1.

Было установлено, что вещества реагируют по следующей схеме:

Свойства тиосемикарбазидформальдегидных смол, в частности их стабильность, можно улучшить добавлением в их состав модифицирующих добавок.

Решающими факторами для проведения реакции конденсации тиосемикарбазида и формальдегида в водном растворе являются:

- исходное соотношение реагентов;
- концентрация ионов водорода;
- время реакции и температура.

С учетом из вышесказанного были синтезированы модифицированные олигомеры фосфорной кислотой. Для этого исходные соотношения реагентов были следующими: тиосемикарбазид (99,8%) 100, формалин (99,4%) 40-50, фосфорная кислота (98,2%) - 10 и вода - 300.

Синтез проводили в следующем порядке: первоначально тиосемикарбазид и формалин растворяли в воде при температуре 20-60°C. Фосфорную кислоту вливали в раствор небольшими порциями, при этом температуру смеси контролировали так, чтобы она не поднималась выше 50°C. Продолжительность процесса синтеза составляла 0,5-3,0 ч, полученный продукт поликонденсации имел цвет от светло- до темно-коричневого, с плотностью 1,22-1,35 г / см³ и pH 7,5-8,5. В I - II вариантах эксперимента образовывались вязкие олигомеры, а в III - IV вариантах - вязкий олигомер. Это указывает на то, что конденсация между олигомером и фосфорной кислотой приводит к продукту, который

физически отличается. Модифицированные олигомеры хорошо растворимы в воде и этаноле. Для сравнения были синтезированы тиосемикарбазидформальдегидные олигомеры и изучены их свойства в одинаковых условиях.

На сегодняшний день механизм реакции образования тиосемикарбазида, олигомеров формальдегида до конца не изучен, и на основании существующих механизмов тиосемикарбазид, формальдегид, ортофосфат получил название ингибитора коррозии.

Экспериментальный метод. Для испытания ингибитора коррозии ТФО скорость коррозии исследовали гравиметрически. Изучено влияние концентрации и температуры на эффективность ингибитора. Определены антикоррозийная эффективность ингибитора (уровень защиты от коррозии), коэффициент торможения, уровни покрытия. В исследовании использовался раствор метилдиэтанамин, насыщенный ингибитором коррозии ТФО, стальной лист марки 09Г2С-12, сероводород, диоксид углерода, используемый при очистке от серы на газоперерабатывающем заводе. % содержание листового стали образца 09Г2С - 12: Fe = 96-97; Si = 0,5-0,8; Ni = 0,3; Cr = 0,3; Cu = 0,3; Mn = 1,3-1,7; C = 0,12; As = 0,08; S = 0,04; P = 0,035; N = 0,008.

Проведены гравиметрические исследования исследуемых ингибиторов в различных концентрациях и при разных температурах (рис. 1, таблица 1). В данном случае стальную пластину размером

3*2*0,1 см предварительно очищали от ржавчины листом наждачной бумаги размером 150–200 мм. Затем его несколько раз промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, очищали ацетоном и сушили.

Рисунок 1. Устройство для отбора проб с металлической пластиной для гравиметрического определения скорости коррозии

После выдержки металлических пластин в течение 15 дней в растворах ингибитора и ингибитора в

растворе метилдиэтанонамина, насыщенного сероводородом, безводной углекислотой при различных концентрациях и при разных температурах в лаборатории, стальная пластина была удалена скальпелем и пустой образец (коррозии металла в растворе без ингибитора) были определены скорость гравиметрической коррозии ($K_{\text{грав}}$), коэффициент торможения (γ), уровень защиты от коррозии (η) и уровни покрытия Θ .

$$K_{\text{грав}} = \frac{(m_1 - m_2)}{S \cdot \tau} \left[\frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ат}} \right] \quad \gamma = \frac{W_0}{W_{\text{инг}}}$$

$$Z = \frac{W_0 - W_{\text{инг}}}{W_0} \cdot 100\%$$

где: m_1 - масса металлической пластины до удара, г;
 m_2 - масса металлической пластины после экспонирования, г;

W_0 - уменьшение массы металла в инертном растворе,

S - уменьшение массы металла в рассматриваемом растворе,

S - поверхность металлической пластины, см^2 ;

t_1 - время выдержки, час.

Таблица 1.

Результаты гравиметрического определения скорости коррозии ингибитора ТФО листовой стали марки 09Г2С-12 при различных температурах и различных концентрациях в растворе метилдиэтанонамина, насыщенном сероводородом, диоксидом углерода

T, К	S, 10^{-4} м^2	τ , час	C, мг/л	Масса m_0 , г	Масса m , г	$\Delta m = m_0 - m$, г	Скорость коррозии, 10 г/с ($v = \Delta m / S \cdot \tau$)	γ	Z, %	Θ
303	15	360	0	7,3994	7,3311	0,0683	1,2648	-	-	-
	15	360	25	8,0164	8,0116	0,0048	0,0888	14,24	92,97	0,929
	15	360	50	7,8930	7,8899	0,0031	0,0574	22,03	95,46	0,954
	15	360	75	8,4431	8,4410	0,0021	0,0388	32,59	96,93	0,969
	15	360	100	8,3161	8,3152	0,0009	0,0166	76,19	98,71	0,987
333	15	360	0	7,8241	7,7440	0,0801	1,4833	-	-	-
	15	360	25	7,9166	7,9053	0,0113	0,2092	7,09	85,89	0,858
	15	360	50	6,2131	6,2054	0,0077	0,1425	10,40	90,4	0,904
	15	360	75	8,0064	8,0015	0,0049	0,0907	16,30	93,88	0,938
	15	360	100	7,6614	7,6587	0,0027	0,0500	29,66	96,66	0,966
363	15	360	0	7,3329	7,2444	0,0885	1,6388	-	-	-
	15	360	25	6,9410	6,9260	0,0150	0,2777	5,90	83,05	0,830
	15	360	50	6,8331	6,8210	0,0121	0,2111	7,76	87,11	0,871
	15	360	75	7,2360	7,2286	0,0074	0,1370	11,96	91,64	0,916
	15	360	100	6,9640	6,9579	0,0061	0,1129	14,51	93,11	0,931
393	15	360	0	6,2394	6,1456	0,0938	1,7370	-	-	-
	15	360	25	6,3775	6,3613	0,0162	0,3	5,79	82,72	0,827
	15	360	50	6,1854	6,1713	0,0141	0,2611	6,65	84,96	0,849
	15	360	75	6,4091	6,3972	0,0119	0,2203	7,8	87,31	0,873
	15	360	100	6,2541	6,2462	0,0079	0,1462	11,88	91,58	0,915
423	15	360	0	6,1788	6,0806	0,0982	1,8185	-	-	-
	15	360	25	6,0654	6,0480	0,0174	0,3222	5,81	82,28	0,822
	15	360	50	6,0421	6,0268	0,0153	0,2833	6,41	84,42	0,844
	15	360	75	6,1202	6,1069	0,0133	0,2462	7,38	86,46	0,864
	15	360	100	6,2007	6,1908	0,0099	0,1833	9,92	89,93	0,899

Результаты и их обсуждение. Изменение концентрации ингибитора ТФО было отражено в полученных результатах, что оказало сильное влияние на антикоррозионную эффективность и скорость коррозии. Например, при 423 К скорость коррозии металлической пластины без ингибитора составила 1,2648 г / (см² · ч), а скорость коррозии снизилась до 0,0166 мг / (см² · ч), когда концентрация ингибитора достигла 100 мг / л.

Соответственно, антикоррозионная эффективность ингибитора (уровень защиты от коррозии) увеличилась с 14,24% до 98,71%, а степень покрытия увеличилась на 0,987%.

Это связано с тем, что при высоких температурах адсорбционная способность ингибитора ниже, чем у десорбции, а повышение температуры разрушает электростатические связи между ингибитором и атомами железа на поверхности стального образца. Эти цифры подтверждают, что ингибитор ТФО является очень хорошим ингибитором.

Выводы. Таким образом, при увеличении концентрации синтезированного ингибитора ТФО до 25, 50, 75, 100 мг / л коэффициент торможения (γ), степень защиты от коррозии (η) и степень покрытия Θ увеличивались во всех средах.

Коррозионные потери после 360 часов испытаний в инертных растворах составляют 0,1833 г / (см² час), что соответствует 3 баллам коррозионной стойкости. Определены их скорость коррозии, коэффициент торможения, степень защиты и степень покрытия.

Изученные ингибиторы, помимо остановки общей коррозии, приводят к уменьшению диффузии водорода в сталь и способствуют сохранению ее пластических свойств.

Можно сделать вывод, что защитные свойства соединения повышаются с повышением температуры, при которой ингибитор действует на основе механизма хемосорбции и образует прочные защитные слои.

Список литературы:

1. Э.Р. Паноев, Х.Б. Дўстов. “Юкори олтингугуртли газларни тозалашда маҳаллий абсорбентларнинг таъсири таҳлил қилиш” Фан ва технологиялар тараққиёти. Илмий Fan – техникавий журнал. № 3 2021 у. 56-68 б
2. Panoyev Erali Rajabboyevich, Temirov Alisher Hoshim o'g'li, Akhmedov Vokhid Nizomovich “THE CORROSION PROBLEM IN THE OIL AND GAS INDUSTRY” POLISH SCIENCE JOURNAL (ISSUE 10(43), 2021. – 247 p.
3. Э.Р. Паноев, Х.Б. Дўстов. Газларни олтингугурт бирикмаларидан тозалашда десорбер қурилмаларида юзага келатган коррозия жараёни гравиметрик усулида тадқиқ қилиш. Фан ва технологиялар тараққиёти. Илмий-техникавий журнал. 2021 й. – №4.– 111-119.
4. Эшмаматова Н.Б., Холиқов А.Ж., Акбаров Х.И., Асилбекова Ж.А. Ингибирующее действие азот и фосфор-содержащих соединений коррозии стали // Материалы Межд. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы науки и образования в области естественных и сельскохозяйственных наук».– Петропавловск 2012.–С. 181-185.
5. Yong Xiang at al. Corrosion of Carbon Steel in MDEA-Based CO₂ Capture Plants Under Regenerator Conditions: Effects of O₂ and Heat-Stable Salts. Corrosion (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.5006/1354>.
6. B.B. Olimov, V.N. Akhmedov, G.A. Gafurova. Production and use of corrosion inhibitors on the basis of two-atomic phenols and local raw materials. Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2021. 11(89).
7. B.B. Olimov, N.J. Yo'ldosheva. Gravimetric study of the mechanism of action of corrosion inhibitors used in the oil and gas industry. Международный научно-образовательный электронный журнал «ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА В XXI ВЕКЕ». Выпуск №19 (том 2) (октябрь, 2021). Дата выхода в свет: 31.10.2021.
8. B.B. Olimov, V.N. Akhmedov, G.A. Gafurova. Application of derivatives of diatomic phenols as corrosion inhibitors. Euro Asian Conference on Analytical Research (Germany) ISBN: 978-1-913482-99-2. 2021. 15 October. p. 136-138.
9. Атоев Э.Х. Строение и свойства внутрикомплексных соединений 8-меркаптохинолина (тиооксина) и его производных. “Universum” научный журнал. Москва. 2020, Вып. 10 (76_2) стр. 29-32.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Рахматов Марат Салимович

ассистент кафедры Химия
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Рамазанов Бахром Гафурович

доц. кафедры Химия
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b.ramazanov75@mail.ru

RESEARCH OF SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF DIVINYL ETHERS OF SALICYLIC ACID

Marat Rakhmatov

Assistant of the Department of Chemistry
Bukhara Engineering and Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Bakhrom Ramazanov

Associate Professor of the Department of Chemistry
Bukhara Engineering and Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются условия синтеза различных продуктов салициловой кислоты - биорегуляторов, синтезируемых организмом и выполняющих защитные функции в организме. Также рассматриваются частичное обсуждение попыток изучить биологическую активность с побочными эффектами полученных продуктов, кинетика и кинетические параметры реакции алкилирования соли салициловой кислоты аллилбромидом.

ABSTRACT

The article discusses the conditions for the synthesis of various products of salicylic acid - bioregulators synthesized by the body and performing protective functions in the body. A partial discussion of attempts to study the biological activity with side effects of the resulting products, the kinetics and kinetic parameters of the alkylation reaction of salicylic acid salt with allyl bromide is also considered.

Ключевые слова: противовоспалительные препараты, салициловая кислота, ацетилсалициловая кислота, арилвиниловый эфир, реакция Фаворского, этерификация, ДМСО (диметилсульфоксид), ДМФ (диметилформамид).

Keywords: anti-inflammatory drugs, salicylic acid, acetylsalicylic acid, arylvinyl ether, Favorsky reaction, esterification, DMSO (dimethyl sulfoxide), DMF (dimethylformamide).

Введение. На сегодняшний день широкое применение находят химия ацетилена и его производных. Как известно, химия нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП) - одна из самых быстроразвивающихся областей химии из-за практического значения этих соединений. НПВП - это широкая и разнообразная группа препаратов, которые широко используются в клинической практике благодаря своей клинической структуре. Большинство НПВП (включая салициловую кислоту, про-

изводное о-гидроксibenзойной кислоты, называемой SA) являются «теплыми» противовоспалительными препаратами [1].

Их побочные эффекты схожи: вредное воздействие на слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта, нарушение функции почек и другие. Производные SA (салицилаты) используются в клинической практике с конца девятнадцатого века и до сих пор широко используются. Производные СК, такие как ацетилсалициловая кислота (АСК - аспирин),

салицилат натрия, салициламид (САМ), метилсалицилат, используются в медицине как болеутоляющие (болеутоляющие), жаропонижающие (жаропонижающие) и антиагрегантные (антитромботические). По последним данным, производные СК можно рассматривать как биорегуляторы, синтезируемые самим организмом и выполняющие защитные функции. И это позволяет нам пересмотреть роль СК в патофизиологии человека и животных [2].

Целью исследования является изучение условий синтеза различных продуктов салициловой кислоты, синтезируемых организмом и выполняющих защитные функции в организме, а также рассматриваются кинетика и кинетические параметры реакции алкилирования соли салициловой кислоты аллилбромидом.

Методика исследования. Вот уже более ста лет как была открыта реакция сохраняется высокий интерес к химии ацетилена. За этот период были получены более 80 ацетиленовых альдегида и кетонов в присутствии гидроксида калия и полярных растворителей. В настоящее время российские исследовательские центры проводят в Институте органической химии Российской академии наук в Иркутске, в Сибири. Б.А. Трофимов и его сотрудники использовали в качестве сильно щелочной среды для серии новых реакций на основе ацетилена смесь состоящую из КОН-ДМСО (гидроксид калия - диметилсульфоксид). Из рассмотренных данных в литературе становится известно, что изучение производились в сфере циклических производных ацетилена, которые нашли широкое применение в различной области народного хозяйства, такие как сельское хозяйство (инсектициды и гербициды), медицина, ингибиторы коррозии и др. [3].

Кроме того, вводя множество функциональных групп за счет двойных связей сложного винилового эфира, можно синтезировать вещества с различными свойствами.

На сегодняшний день несколько ученых создали собственные школы по синтезу сложных виниловых эфиров и их производных. Одна из них - научная школа Ф.В. Калабина. Они использовали ацетилен в качестве винилового агента в своей технологии сложных виниловых эфиров. Их составляющие - арилвиниловые эфиры - широко используются в синтезе полимеров, в синтезе диена и полиена, а также в синтезе биологически активных веществ [4].

Системы с функцией кислотности Гаммета (H_-) выше 18,5, то есть системы с такой основностью, которую невозможно создать в гидроксилсодержащих растворителях (в воде и в спиртах) из-за ограничений, налагаемых кислотностью самой среды. Из-за большого разнообразия сильно щелочных систем для систематического использования в химии ацетилена суспензия КОН / ДМСО оказалась удобной как наиболее простая, доступная и универсальная. Верхний предел ее основности задается кислотностью ДМСО ($pK \alpha = 35,1$), но обычно не превышает 32 (по шкале H_-), если не принимаются специальные меры

по удалению воды, выделяющейся при образовании ДМСО калия [5].

Большим преимуществом этой системы является ее регулируемая основность: когда содержание воды в ДМСО $< 25\%$, она переходит в сильно щелочную область ($H_- > 20$), а при дальнейшем уменьшении концентрации воды ее функция H_- резко возрастает, приближается к 30-32 в районе 99% ДМСО. В связи с этим разработка и совершенствование новых направлений синтеза производных СК, а также поиск эффективных терапевтических средств на основе СК, повышающих биологическую активность в сочетании с низкой токсичностью и менее детектируемыми побочными эффектами, является актуальной задачей.

Рисунок: 1. Зависимость функции кислотности (H_-) системы КОН / ДМСО / H_2O от содержания в ней ДМСО

Работы А.Е.Фаворского по развитию фундаментальных химических основ ацетилена не утратили своей актуальности и сегодня. Возможно проведение реактивации нуклеофильного связывания (винилирования) ацетилена как электрофила в сильно щелочной среде и как нуклеофильного связывания ацетилена с карбонильной группой $C=O$ (этилирование). КОН / ДМСО - одна из самых стабильных, удобных и универсальных систем среди сильно щелочных сред.

Винилирование аминифенолов различного строения и разной степени замещения аминогруппы тем, на ацетилен в присутствии основания, отличающееся тем, что процесс проводят при гораздо более низком давлении - 14-26 атм. в среде высококипящего растворителя ДМСО, содержащего 10-30 об.% H_2O при температуре 80-110°C, а в качестве основания использовали гидроксиды лития, натрия или калия (по массе ~ 11-35 мас.%).

Известен способ получения β -феноксипиридина полученных из винилацетилена и фенола. Синтез проводился с участием катализатора при высоком давлении и температуре [6].

Ацетилен и винилкарбанионы являются промежуточными продуктами реакции Фаворского:

- карбанионы ацетилена (реакция этилирования):

- виниловые карбанионы (реакция винилирования):

Высокий интерес к химии производных ацетилена стал причиной наших исследований в этой сфере. Нами были синтезированы дивиниловые производные салициловой и ацетилсалициловых кислот. В последующих наших исследованиях перед нами ставится цель изучение их свойств, разработка технологии получения, а также выявления их области применения. [7].

Синтез сложных дивиниловых эфиров салициловой и ацетилсалициловых кислот проводили в следующем порядке: 12,16 г (0,08 моль) 2-дигидроксibenзойной кислоты добавляют к 100 мл 35% раствора гидроксида калия и помещают в магнитную мешалку на 12-16 минут до образования однородного раствора. Синтезированный и охлажденный (от -3 до -5°C) раствор винилацетилена в о-ксилоле (или в хлорбензоле) объединяют с колбой Дрекселя с раствором 2-дигидроксibenзойной кислоты. Когда электрический нагреватель нагревает раствор винилацетилена, выделяющийся из него газ переходит в раствор 2-дигидроксibenзойной кислоты. Процесс продолжается в течение 55-60 минут до насыщения раствора винилацетилена 2-дигидрок-

- пропаргил-анионы (ацетилен-алленовая изомеризация):

сibenзойной кислотой (максимум до 1,5 часов). После завершения полученную реакционную смесь охлаждали, растворяли в 150 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром. Продукт экстракции сушат безводным хлоридом кальция, а растворитель отгоняют в роторном испарителе. β-дивиниловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты получен в кристаллической форме с производительностью 66% в количестве 10,7712 г. Молекулярная масса β-дивинилового эфира 2-гидроксibenзойной кислоты составляет 204 г / моль, температура кипения 285,2°C, температура плавления 71,9°C [8].

Результаты исследования. В отличие от синтеза этого препарата по другим методам, предлагаемый способ отличается своей производительностью в мягких условиях и не требует высокого давления, температуры и катализатора. Синтез проводится в щелочной среде. В ходе исследования систематически изучалась систематизация салициловой кислоты с винилацетиленом с использованием сильно щелочных систем КОН-ДМСО и КОН-ДМФ. [9].

Роли ДМСО в системе КОН-ДМСО меняются, происходит диссоциация ионной пары на его основе, образование аниона ДМСО на основе сильного и слабосольватного состояния:

Следует отметить, что суть этой системы в целом можно объяснить изменениями диэлектрической проницаемости среды, водородными связями и другими эффектами. Введение фторидов металлов в систему ДМСО-КОН повысит их основность, упростит процесс и увеличит выход виниловых эфиров

Для винилсалициловой кислоты использовали каталитическую систему с высоким содержанием основания CsF-MON-DMSO (M = Li, Na, K). В процессе было определено образование винилового эфира салициловой кислоты, схематическое изображение реакции следующее:

Это увеличивает надежность системы и позволяет резко увеличить выход получаемого продукта (таблица 1).

Таблица 1.

Зависимость выхода сложных виниловых эфиров салициловой кислоты в от природы катализатора

Катализатор	Выход продукта, %
LiOH	14,6
NaOH	22,7
KOH	31,7
продолжительность реакции - 3 часа, температура - 30°C	

В качестве вывода можно сказать, что изучено влияние природы катализатора на процесс винилирования салициловой кислоты. В качестве катализаторов использовали гидроксиды лития, натрия и калия. Во всех случаях было обнаружено образование сложного эфира салициловой кислоты. Результаты,

полученные в зависимости от природы используемого катализатора представлены в таблице 1. [10]. По результатам было обнаружено, что наиболее активным использованным катализатором был KOH с выходом винилового эфира салициловой кислоты 31,8%, LiOH и NaOH 14,6 и 22,7% соответственно.

Список литературы:

1. Трофимов Б.А., Нестеренко Р.Н., Михалева А.И. Новые примеры винилирования NH-гетероциклов ацетиленом в системе KOH-ДМСО // ХГС. -Рига, 1986. -№4. -С.481-485.
2. Trofimov B.A., Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Vysotskaya O.V., &Gusarova N.K.Nucleophilic addition to acetylenes in superbasic catalytic systems: XVIII. Vinylation of phenols and naphthols with acetylene // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Т. 51. – №. 2. – С. 188-194.
3. Ларионова Е.Ю., Кэмпф Н.В., Орел В.Б. Исследование процесса переноса протона в реакции винилирования метанола в среде KOH/ДМСО методами квантовой химии. Вестник ИрГТУ, 2011. - №4. -С. 183-185.
4. Трофимов Б.А. Суперосновные катализаторы и реагенты: концепция, применение, перспективы. Современные проблемы органической химии. – 2004. – Вып. 14. – С. 131–175.
5. Трофимов Б.А. Суперосновные среды в химии ацетилена //ЖОрХ-Ленинград, 1986. -Т.XXII. -вып.9, -С.1991-2011.
6. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Хабиев Ф.М., Худайбергенова С.З., Тешабаев Б. Разработка катализаторов для синтез N-винилморфолина. // II Межд. науч. конф. «Современная химия: Успехи и достижения». -Чита. - 2016 г. -С. 282-283.
7. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Жураев В.Н. Каталитический синтез N-винилпиперидина. // Журн. ХПС. - Ташкент. -2001. -Спец. вып. -С.86-87.

8. Рахматов М.С. Влияние катализатора, температуры и растворителя на синтез и выход продукта реакции с виниловым эфиром салициловой кислоты в присутствии винилацетилена // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* 2020. 11(77). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10881>
9. Жумаев Ж.Х., Шарипова Н.У., Рамазанов Б.Г. Электронная структура и квантово- химические расчеты ненасыщенных производных морфолина. // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* 2020. 7(73) URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/9746>
10. Rakhmatov, M., & Panoev, N. (2020). Synthesis and study of properties of salicylic acid products. *Збірник наукових праць ЛОГОС*, 25-30. <https://doi.org/10.36074/20.11.2020.v2.05>

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КЛАССИФИКАЦИОННОЙ ГРУППИРОВКИ
ИССЛЕДУЕМЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ПО ТОВАРНОЙ НОМЕНКЛАТУРЕ
ВНЕШНЕЭКОНОМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

Соди́кова Муни́ра Рустамбековна

доктор философии (PhD),
Ташкентский химико-технологический институт (ТХТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: munsod@mail.ru

Мурзаев Рустам Камирович

соискатель,
Ташкентский химико-технологический институт (ТХТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: hartum83@mail.ru

Мирсагатова Махбуба Абдуллаевна

мл. научн. сотр.,
ГУ "ИГРНИГМ", институт геологии и разведки нефти газовых
месторождений,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Абдумавлянова Мамура Косимовна

канд. хим. наук, доцент,
Ташкентский химико-технологический институт (ТХТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tamura@mail.ru

Таджиходжаев Закирходжа Абдусаттарович

д-р техн. наук, профессор,
Ташкентский химико-технологический институт (ТХТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: zakirhodja@gmail.com

**IMPROVEMENT OF THE CLASSIFICATION GROUP OF THE RESEARCHED CHEMICAL
PRODUCTS BY COMMODITY NOMENCLATURE OF FOREIGN ECONOMIC ACTIVITIES**

Sodikova Munira

PhD,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Murzaev Rustam

Applicant
of the Tashkent Chemical Technology Institute (TCTI),
Uzbekistan, Tashkent,

Makhbuba Mirsagatova

Junior researcher, GU "IGRNIGM",
Institute of Geology and Exploration of Oil and Gas
deposits,
Uzbekistan, Tashkent

Mamura Abdumavlyanova

Cand. chem. sci., associate professor,
Tashkent Chemical Technology Institute (TCTI),
Uzbekistan, Tashkent

Zakirkhodja Tadjikhodjaev*Doctor of technical sciences, professor,
Tashkent Chemical Technology Institute (TCTI),
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной статье исследованы вопросы идентификации депрессорных присадок и предложены новые товарные коды для них и сырьевого источника для их получения. Рекомендованы и предложены новые товарные коды для депрессорных присадок и их сырьевого источника, а также для антипиренов применимых в различных отраслях.

ABSTRACT

In this article, the issues of identification of depressant additives are investigated and new commodity codes for them and the raw material source for their production are proposed. New product codes are recommended and proposed for depressant additives and their raw material source, as well as for fire retardants applicable in various industries.

Ключевые слова: депрессорные присадки, антипирен, ТНВЭД, идентификация, детализация, товарные коды.
Keywords: depressants, fire retardant, TNVED, identification, detailing, commodity codes

Введение. Химическая и нефтехимическая промышленность играют существенную роль в мировой экономике, оказывая влияние на ключевые отрасли экономики. С учетом современного уровня материалооборота и тенденции переходу на композиционные материалы, развитие перерабатывающих отраслей, в том числе и химической, использующих технологические компоненты и сырьевые материалы, не представляется возможным без наличия современных гибких химических производств. Химические технологии как основа для производства большинства современных материалов, в том числе и на основе вторичных продуктов как целевого сырьевого источника, чрезвычайно важны в контексте вопросов технологического развития и экономического роста в целом.

Разработка, изучение и последующее апробирование новых высокоэффективных депрессорных присадок на основе доступных и вторичных продуктов потребления, а также идентификации и классификации их с единой товарной номенклатурой внешнеэкономической деятельности легли в основу исследований [1].

Придерживаясь единой методики идентификации химической продукции, основанная на двух параметрах идентификации – основной идентификационными параметрами которых являются химический состав и структура химических веществ, представляющих выбранную продукцию, а также вспомогательной к которым относятся классификационная группировка, марка, эксплуатационные характеристики, назначение продукции [2].

Классификация товаров в соответствии с единой Товарной номенклатурой внешнеэкономической деятельности является одним из наиболее актуальных вопросов для участников внешнеэкономической деятельности в том числе и для республики [3-4].

Отнесение завозимой или разработанной депрессорной присадки, к тому или иному классификационному коду зачастую требует наличия специальных технических знаний и проведения допол-

нительных экспертиз, связанных с определением технических характеристик продукции, способов его производства и т.д.

В свою очередь, точность классификации продукции имеет большое значение и для повышения объективности таможенной статистики внешней торговли, используемой при выработке таможенной политики и принятию конкретных мер по её реализации в процессе таможенного оформления, контроля продукции и транспортных средств.

Обсуждение. Проведенный анализ национального и международного опыта идентификации депрессорных присадок с точки зрения технического регулирования, а также исследование и изучение основных характеристик депрессорных присадок и их сырьевого источника для получения, вторичного переработанного ПЭТ, как объекта идентификации, позволили сформировать требования к разрабатываемым продуктам и сырьевым источникам, в т.ч. завозимых из-за рубежа.

На основании исследований разработаны и внедрены в таможенную практику «Порядок проведения таможенной экспертизы и лабораторных экспресс-методов исследований депрессорных присадок».

Всестороннее изучение и дополнительные исследования позволили внести согласованные со специалистами изменения в структуру товарных позиций и кодов ТН ВЭД республики для химической продукции – депрессорных присадок и их сырьевого источника вторичного переработанного ПЭТФ, придерживаясь единой методике идентификации химической продукции по их химической структуре, составу и эксплуатационных свойств предложены в таможенную практику:

так в ТН ВЭД раздел VI «Продукция химической и связанных с ней отраслей промышленности» в товарную группу 38 «Прочие химические продукты» товарную позицию 3811 «Антидетонаторы, антиоксиданты, ингибиторы смолообразования, загустители, антикоррозионные вещества и присадки готовые

прочие к нефтепродуктам (включая бензин) или другим жидкостям, используемым в тех же целях, что и нефтепродукты:» разделить и на ряду с топливными присадки, присадки для сырой нефти и мазута, присадки для сжиженного углеводородного газа (СУГ) коды товарных субпозиций и подсубпозиций:

3811 90 – прочие:

3811 90 000 1 – топливные присадки

3811 90 000 2 – присадки для сырой нефти и мазута

3811 90 000 3 – присадки для СУГ

3811 90 000 9 – прочие.

Учитывая, что основным сырьевым источником для получения исследованных депрессорных присадок являются вторичные продукты потребления – вторичный полиэтилентерефталат (баклажки, бутылки из ПЭТФ и др) изучены товарные позиции и коды ТН ВЭД республики для выбранного сырьевого источника, т.е. полимерного продукта и внесены согласованные изменения:

так в раздел VII «Пластмассы и изделия из них; каучук, резина и изделия из них» в товарную группу 39 «Пластмассы и изделия из них» товарную позицию 3907 «Полиацетали, полиэфиры, простые прочие и смолы эпоксидные в первичных формах; поликарбонаты, смолы алкидные, сложные полиаллильные эфиры и прочие сложные полиэфиры в первичных формах:» разделить и на ряду с первичным полиэтилентерефталатом внесены изменения и добавлен код для ТН ВЭД республики «вторично переработанный»:

3907 69 000 1 – «вторично переработанный»

3907 69 000 9 – прочий

Выявлены также особенности и проблемы классификации по ТН ВЭД химической продукции – антипирены, которые по химическому составу можно разделить на несколько основных групп: неорганические соединения – гидроксиды алюминия, магния; фосфаты, полифосфаты аммония; соли молибдена, ванадия, германия. А также, соединения

бора; например, тетраборат натрия, часто обыденно называют бурой; карбонаты, сульфаты аммония. Галогенсодержащие соединения, прежде всего хлора, брома. Фосфорсодержащие органические соединения, чаще всего производные эфиров. Фосфорорганические антипирены часто имеют в составе атомы хлора, брома. Азотосодержащие органические антипирены, используемые только как добавки к термостойким, трудно горючим синтетическим полимерам.

Проведена идентификация разработанных огнезащитных присадок т.е. антипиренов по их химическому составу и структуре которые позволили пересмотреть ТН ВЭД республики. Путём внесения согласованных изменений в группу 38 «Прочие химические продукты» Раздела VI «Продукция химической и связанных с ней отраслей промышленности», в товарную позицию 3824 «Готовые связующие вещества для производства литейных форм или литейных стержней; продукты и препараты химические, химической или смежных отраслей промышленности (включая препараты, состоящие из смесей природных продуктов), в другом месте не поименованные или не включенные:» ТН ВЭД республики изменены коды товарных субпозиций и подсубпозиций:

3824 99 700 1 – составы огнезащитные, водозащитные и аналогичные защитные составы, применяемые в строительстве

3824 99 700 9 – «.....антипирены, применяемые в различных отраслях.....»

Разработаны и исследованы высокоэффективные ионообменные материалы на основе вторичных продуктов производств и потребления, а также изучены вопросы идентификации и классификации их с единой товарной номенклатурой внешнеэкономической деятельности.

Изучение товарной номенклатуры показали, что ионнообменные (иониты) смолы фигурируют в группе 39 товарной позиции 3914 (схема):

РАЗДЕЛ VII. Пластмассы и изделия из них; каучук, резина и изделия из них

39 ПЛАСТМАССЫ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НИХ

I. ПЕРВИЧНЫЕ ФОРМЫ

Рисунок 1. Схема 1

а также в товарной позиции 3824 и подсубпозиции 3824 99 (схема, таблица), которая требует детального изучения с точки зрения

разрабатываемых в производственных масштабах ионообменных смол многоцелевого назначения.

38 ПРОЧИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Рисунок 2. Схема 2.

В данную подсубпозицию **3824 99 150 0** включены иониты на основе сульфированного углерода, а также некоторые типы глин при условии, что они подвергались, в частности, специальной обработке, чтобы сделать их пригодными для использования в качестве ионита (главным образом катионоактивных); к ним относится глауконит, имеющий вид геля из алюмосиликатов, получаемых из песчаного мергеля морского происхождения. Используется в основном для смягчения воды. Прочие продукты, используемые для тех же самых целей, на основе монтмориллонита и каолинита. В выше указанную подсубпозицию также включаются синтетические иониты, такие как искусственные цеолиты, и иониты на основе оксида алюминия или силикагеля. В данную подсубпозицию не включаются:

- а) чистый силикагель (субпозиция 2811 22 000 0);
- б) чистый оксид алюминия, активированный или неактивированный (субпозиция 2818 20 000 0 или 2818 30 000 0);

в) активированная глина (субпозиция 3802 90 000 0).

Выводы. На основании результатов комплексного изучения и исследования, направленного на минимизацию рисков недостоверного декларирования товаров, в частности, депрессорных и огнезащитных (антипирен) присадок различного назначения в соответствии с ТН ВЭД республики предложена соответствующая детализация товарных кодов.

Предложены новые товарные коды для депрессорных присадок и их сырьевого источника, а также для антипиренов применимых в различных отраслях. Выявлены проблемы в классификации для товаров химической продукции «смолы ионообменные» и «иониты», которые требуют систематизации, детализации и совершенствование классификационной группировки для химической продукции – ионообменные смолы.

Список литературы:

1. Совершенствование классификации депрессорной присадки целевого назначения с единой товарной номенклатурой внешнеэкономической деятельности // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Мурзаев Р.К. [и др.]. 2021. 8(89).
2. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12216>
3. И.А.Косоруков, М.Л.Рахманов, Н.М.Муратова. Методика идентификации химической продукции. // Компетентность 9-10/140-141/2016.
4. Постановление Президента Республики Узбекистан 28 декабря 2017 г., № ПП-3448 «О введении Товарной номенклатуры внешнеэкономической деятельности Республики Узбекистан версии 2017 года».
5. Товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности Республики Узбекистан (версия 2017 года).

ПОЛУЧЕНИЕ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ТИОМОЧЕВИНЫ, ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Темиров Алишер Хошимович

докторант

Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Ахмедов Вохид Низомович

доцент

Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: yohid7@mail.ru

PRODUCTION OF CORROSION INHIBITORS IN THE OIL AND GAS INDUSTRY BASED ON THIUREA, FORMALDEHYDE RESIN, AND ACRYLIC ACID

Alisher Temirov

Doctoral student

of the Bukhara Engineering and Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Vohid Akhmedov

Associate Professor

of the Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье анализируются ингибиторы коррозии, применяемые в нефтегазовой отрасли, и обсуждаются проблемы получения новых ингибиторов на основе органических соединений, в том числе тиомочевина, формальдегидной смолы и акриловой кислоты.

ABSTRACT

The article analyzes corrosion inhibitors used in the oil and gas industry, and discusses the problems of obtaining new inhibitors based on organic compounds, including thiourea, formaldehyde resin and acrylic acid.

Ключевые слова: ингибитор, коррозия, коррозионная стойкость, электрохимическая разложения, биологическая разложения, сополиконденсация.

Keywords: inhibitor, corrosion, corrosion resistance, electrochemical decomposition, biological decomposition, copolycondensation.

Введение. Известно, что предотвращение коррозии металлов, создание ингибиторных систем имеют особое практическое и теоретическое значение в различных отраслях экономики стран мира с интенсивно развивающейся промышленностью. В странах с развитой химической и нефтехимической промышленностью потери из-за коррозии металлов наносят большой экономический ущерб.

В промышленно развитых странах ежегодный ущерб от коррозии составляет 3-4% национального дохода, в связи с чем борьба с коррозией и ее предотвращение имеет особую важность. Для этого необходимо знать условия взаимодействия металлов с внешней средой, его причины и общие закономерности. Поэтому разработка и практическое применение

высокоэффективных ингибиторов коррозии имеет большую важность.

Вследствие высокой скорости коррозии материалов, используемых при добыче, транспортировке, сборе и хранении нефти, газа в высокой коррозионной среде и несвоевременном применении защиты от нее, различные коррозионные разрушения приводят к преждевременным поломкам, простоям производства, напрасным потерям сырья и готовой продукции.

Коррозию следует изучать в нефтяной промышленности, поскольку значительную часть годовых общих затрат нефтегазопроизводящих компаний во всем мире составляют проблемы, связанные с коррозией.

Кроме того, надлежащий контроль коррозии может помочь избежать многих скрытых аварий, поскольку они могут вызвать серьезные проблемы, включая смерть людей, негативные социальные последствия, а также загрязнение водных ресурсов и окружающей среды. Коррозия на нефтяных месторождениях возникает на всех стадиях – от добычи до наземного оборудования. Это проявляется в виде просачивания или утечки нефти или газа из резервуаров, трубопроводов и других установок. Проблемы с коррозией обычно связаны с проблемами эксплуатации и технического обслуживания, что приводит к частичной или полной остановки процесса, что, в свою очередь, приводит к серьезным экономическим потерям.

Несмотря на большое количество произведенных ингибиторов коррозии, ассортимент реагентов, эффективно решающих проблему защиты от коррозии в средах, содержащих сероводород и углекислый газ и подавляющих жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий, весьма ограничен.

Коррозия – это процесс разложения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия с агрессивными средами. Коррозионная среда – это агрессивная атмосфера, растворы кислот, щелочи, соли и другие среды, вызывающие коррозию металлов. Многие металлы окисляются и разлагаются в окисленном состоянии из-за их термодинамической нестабильности в агрессивных средах.

Результаты и их обсуждения. В результате протекания коррозионных процессов уменьшается масса металлов, снижаются необходимые технологические свойства такие как механическая устойчивость, пластичность и твердость. Коррозия является

одним из основных разлагающих факторов, приводящих к снижению работоспособности деталей и механизмов и их выходу из строя. Убытки от коррозии можно разделить на прямые и косвенные. Затраты на защиту от прямых коррозионных потерь и полного разрушения металла в результате потери работоспособности в настоящее время составляют 10-15% в год. К косвенным потерям от коррозии относятся снижение качества и объема выпускаемой продукции в результате снижения производительности оборудования, а также увеличение металлоемкости.

В результате коррозии в нефтегазовой отрасли наблюдается снижение производительности и отказ многих оборудования. В частности, к ним относятся трубы, краны и резервуары. Способность металлов противостоять коррозии называется коррозионной стойкостью. Металлы и их сплавы обладают разной коррозионной стойкостью в разных температурных условиях и в разных внешних средах.

В соответствии с этим, в данном исследовании является актуальным и необходимым провести исследования полифункциональных соединений на основе тиомочевины, формальдегида и акриловой кислоты и на их основе создать реагенты, эффективно защищающие от электрохимического и биологического разложения конструкционных сталей.

В качестве нового компонента формальдегид из местного сырья сначала смешивают с тиомочевинной до получения смолистой консистенции. Исходные вещества в различных пропорциях вносили в реактор при температуре 25°C. В этом случае тиомочевина с формальдегидом сначала образует смолу в виде диметилола:

Свойства тиомочевинных формальдегидных смол, в частности их стойкость, можно улучшить путем добавления некоторых добавок. В этом случае возможно получение смол с заданными свойствами.

Решающими факторами для проведения реакции конденсации тиомочевины и формальдегида в водном растворе являются:

- исходное соотношение реагентов;
- концентрация ионов водорода;
- продолжительность и температура реакции.

С учетом изложенного были синтезированы олигомеры смол, модифицированные акриловой кислотой.

Также были изучены соотношения реагентов при сополиконденсации тиомочевины, продолжительность реакции и влияние температуры. Проанализирована зависимость указанных параметров от молекулярной массы олигомера.

На основе массы сухого остатка при обжиге полученного олигомера были выбраны оптимальные режимы параметров.

Для получения представления о линейности, разветвленности, пространственной структуре и размере частиц синтезированного олигомера были изучены их относительные вязкости. Относительную вязкость изучали на вискозиметре ВПЖ-1 при температурах 25°C, 35°C, 45°C и 55°C.

Было определено, что при этом вещества реагируют по следующей схеме.

Также было определено, что растворимость и вязкость олигомера изменяются с увеличением количества связывающего реагента и скорости связывания.

Строение этого соединения подтверждено методами УФ-, ИК- спектрального и элементного анализа. ИК-спектры были получены на приборе SHIMADZU. Для образцов использовали метод распыления веществ на таблетках бромида калия. В ИК-спектре синтезированного соединения присутствуют линии в области 3332 см^{-1} , принадлежащие группе $-\text{CS}-\text{NH}-$. Свободные гидроксильные группы и связанные CO -группы характеризуются линиями в ИК-спектре в областях $1446, 1373, 1334$ и $1139, 1087, 1031, 1001 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Свободные и связанные $\text{R}=\text{O}$ группы появляются в областях 1244 и 2341 см^{-1} соответственно.

Поскольку синтезированный олигомер растворим только в органических растворителях, его используют в мельнице в измельченном до дисперсного состояния виде. Был разработан состав для получения ингибитора коррозии. Также следует отметить, что если в результате взаимодействия тиомочевины с формальдегидом образуется триметилол- или тетраметиолтиомочевина, он ускоряет переход в решетчатое состояние с тетраэтоксисаном, и способность контролировать процесс теряется. Поэтому соотношение тиомочевины и формальдегида желательно

брать в соотношении 1:2, ориентируясь на образование диметиолтиомочевины.

Выводы. Ингибиторы на основе тиомочевины образуют малорастворимые комплексы с ионами железа, положительно увеличивают потенциал коррозии при одновременном снижении тока коррозии и характеризуют ингибирование по смешанному механизму, при этом было показано, что механизм защиты от коррозии органических соединений, содержащих фрагменты акриловой кислоты, принципиально отличается от механизма действия других ингибиторов. Были рекомендованы оптимальные условия ингибирования коррозии в зависимости от тока и потенциала коррозии, скорости коррозии, степени защиты, коэффициента торможения, коэффициента заполнения поверхности, константы адсорбционного равновесия, коэффициента взаимодействия и эффективной энергии активации процесса коррозии, pH среды, температуры, химической природы, концентрации и состава синтезированных веществ. Было установлено, что применение синтезированных ингибиторов на предприятиях по добыче и переработке нефти позволяет поддерживать высокий уровень защиты в системах с сероводородом и эмульгированными углеводородами.

Список литературы:

1. Yong Xiang at al. Corrosion of Carbon Steel in MDEA-Based CO₂ Capture Plants Under Regenerator Conditions: Effects of O₂ and Heat-Stable Salts. Corrosion (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.5006/1354>.
2. B.B. Olimov, V.N. Akhmedov, G.A. Gafurova. Production and use of corrosion inhibitors on the basis of two-atomic phenols and local raw materials. Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2021. 11(89). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12473> (02.00.00; №1).
3. B.B. Olimov, N.J. Yo`ldosheva. Gravimetric study of the mechanism of action of corrosion inhibitors used in the oil and gas industry. Международный научно-образовательный электронный журнал «ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА В XXI ВЕКЕ». Выпуск №19 (том 2) (октябрь, 2021). Дата выхода в свет: 31.10.2021.
4. B.B. Olimov, V.N. Akhmedov, G.A. Gafurova. Application of derivatives of diatomic phenols as corrosion inhibitors. Euro Asian Conference on Analytical Research (Germany) ISBN: 978-1-913482-99-2. 2021. 15 October. p. 136-138.

СРАВНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭТИЛЕН ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Усманов Икромжон Таджибаевич

генеральный директор СП ООО «UzAuto Cepla»,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: i.usmanov@avtocepla.uz

Курбанбеков Фаррух Саидович

начальник отдела научно-исследовательских
и опытно-конструкторских работ,
СП ООО «UzAuto Cepla»,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: f.kurbanbekov@avtocepla.uz

Айходжаев Бобир Батирович

доц. кафедры Технология высокомолекулярных соединений и пластмасс
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: aykhodjaev@mail.ru

Адилов Равшан Иркинович

зав. кафедрой Технология высокомолекулярных соединений и пластмасс
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: adilov_ravshan@mail.ru

Таджиходжаева Умида Бахтияровна

доц. кафедры Технология высокомолекулярных соединений и пластмасс
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Tadjixodjaeva-umida@mail.ru

COMPARISON OF BASIC PHYSICAL AND MECHANICAL PARAMETERS OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS OF DIFFERENT PRODUCTIONS

Usmanov Ikromjon

General Director of JV LLC "UzAuto Cepla",
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Kurbanbekov Farrukh

Head of R&D Department,
JV LLC "UzAuto Cepla",
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Bobir Aikhodzhaev

Associate Professor of the Department
Technology of high molecular weight compounds and plastics
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ravshan Adilov

Head of the Department
 Technology of high-molecular compounds and plastics
 Tashkent Chemical-Technological Institute,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

Umida Tadzhikhojaeva

Associate Professor of the Department
 Technology of high molecular weight compounds and plastics
 Tashkent Chemical-Technological Institute,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье приводятся результаты сравнения основных физико-механических показателей этилен пропиленовых сополимеров производства компании «PolyMirae Company Ltd.», СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical», ПАО «Нижнекамскнефтехим». Так же определена возможность их взаимозаменяемости при производстве полипропиленовых композиций.

ABSTRACT

The article presents the results of a comparison of the main physical and mechanical properties of ethylene-propylene copolymers produced by PolyMirae Company Ltd., JV Uz-Kor Gas Chemical LLC, PJSC Nizhnekamskneftekhim. And also determined the possibility of their interchangeability in the production of polypropylene compositions.

Ключевые слова: этилен пропиленовый сополимер, показатель текучести расплава, модуль упругости при изгибе, предел текучести при растяжении, удлинения ударная вязкость, температура изгиба под нагрузкой.

Keywords: ethylene propylene copolymer, melt index, flexural modulus, tensile yield strength, elongation, impact strength, heat distortion temperature.

Введение. Настоящее время, в связи с развитием автомобильной промышленности возрастает потребность в новых и совершенствовании существующих композиций на основе полипропилена и других полимерных материалов [1,2,3,4].

Чаще всего рецептура компаунда составляется для одного вида полипропилена производства одной компании, но, в тоже время, производители компаундов должны иметь возможность использовать базовое сырье и других производителей. Этот фактор выходит в первый план при отсутствии базового полипропилена или при необходимости снижения себестоимости, приобретая более дешевое сырье и при этом сохраняя физико-механические показатели компаундов на достигнутом уровне.

Ранее полипропиленовые композиции для автомобильной промышленности изготавливались на основе импортного материала. Например, такое крупное предприятие, как СП ООО «UzAuto CEPLA» использовала продукцию фирмы «PolyMirae Company Ltd.» республики Корея. В данное время в нашей Республике запущен завод СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical» по производству полипропилена различных марок, производимых по технологии LOTTE Chemical Corporation. В связи с этим, необходимо сравнить качество отечественного полипропилена

с импортируемым, для возможности их взаимозаменяемости. В качестве альтернативы был так же рассмотрен полипропилен производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» Российского производителя (НКНХ), выбран он как наиболее подходящий для наших целей и широко используемая в нашей стране.

В качестве исследований были выбраны сополимеры этилена с пропиленом, как наиболее подходящий вид полимера, применяющийся в производстве композиций. Первоначальный выбор сравниваемых марок отбирался по данным паспортов качества базовых марок полипропилена, для того чтобы произвести равнозначную замену исходного сырья без ухудшения требуемых физико-механических свойств компаундов.

Целью данной работы является исследование физико-механических свойств базовых марок сополимеров пропиленов, для прогнозирования параметров создаваемых компаундов и определения возможности их взаимозаменяемости.

Методика эксперимента. Исходные марки полипропилена подбирались по такому важному показателю как показатель текучести расплава (ПТР) и были разбиты на три группы, представленные в Таблице 1.

Таблица 1.**ПТР базовых марок полипропилена различных производителей**

Группа	PolyMirae	ПТР гр/10мин	LOTTE	ПТР гр/10мин	НКНХ	ПТР гр/10мин
1	EP640T	51	JM 380	58	PP 8348 SM	50
2	EA 5074	30	JM 370	32	PP 8348 R	29
3	EP 400M	9	JM 350	10	PP 8332 M	9

В первую группу вошли три полимера с ПТР 50-58 гр/10 мин, во вторую группу вошли три полимера с ПТР 29-32 гр/10 мин, а в третью полимеры с ПТР 9-10 гр/10 мин.

Исследовались такие показатели полимера как, модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, ударная вязкость по Изоду и Шарпи усадка, коэффициент линейного температурного расширения базовых марок сополимера для сравнения этих показателей по 3 группам.

Представленные в сопроводительных документах данные на сырьё, к сожалению, имеют показатели, проведенные по разным методам исследований, таким как ISO, ASTM и ГОСТ России. Поэтому, представляет интерес провести исследование только по одному стандарту, так как для большинства полимерных композиций, для деталей автомобиля используются показатели по ISO.

Образцы для испытаний были изготовлены методом инжекционного литья, при температуре 220°C. Полученные образцы выдерживались при температуре 23°C и относительной влажности 50%, не менее 24 часа для измерений всех показателей и не менее 48 часов для измерения усадки образцов, согласно требованиям.

Исследовались такие показатели как, показатель текучести расплава, модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, ударная вязкость

по Изоду, удлинение, температура изгиба под нагрузкой и усадка.

Испытание на прочностные характеристики проводились в универсальной разрывной машине марки Tinius Olsen H25KT. Ударные показатели снимались в приборе Tinius Olsen модели IT504. Текучесть и плотность материала определялось в приборах Tinius Olsen модели MP1200 и Alfa Mirage MD300, соответственно. Температура изгиба под нагрузкой определялось в приборе Tinius Olsen модели 303HDTM и усадка образцов определялось в микроскопе Olympus STM6.

Для измерения температурных коэффициентов линейного расширения использовали прибор "Rigaku TMA модели 8310". Измерение коэффициента линейного температурного расширения материалов проводятся на образцах в виде бруска с основанием 4x4 мм, высотой 20 мм. Управления модулем происходят автоматически, при помощи компьютерной программы "Thermo plus EVO System".

Измерение усадки полипропиленовых компаундов проводилось на оптическом микроскопе "OLYMPUS STM 6".

Результаты. Полученные результаты представлены на таблицах 2-4.

Таблица 2.

Показатели различных видов сополимеров полипропилена с низкой текучестью

	Свойства	Ед. изм.	Название метода по ISO	EP 400M	JM350	PP 8332 M
1.	Показатель текучести расплава	г/10 мин	ISO 1133	9	10	9
2.	Модуль упругости при изгибе	МПа	ISO 178	935	880	920
4.	Предел текучести при растяжении	МПа	ISO 527-1	27	24	23
5.	Ударная вязкость по Изоду +23°C	Дж/м	ISO 180	137	75	83
6.	Ударная вязкость по Изоду -20°C	Дж/м	ISO 180	55	25	32
7.	Температура изгиба под нагрузкой 0,46 МПа	°C	ISO 75-1	81	73	60
8.	Удлинение	%	ISO 527-1	6	100	70

Таблица 3.

Показатели различных видов сополимеров полипропилена с средней текучестью

	Свойства	Ед. изм.	Название метода по ISO	EA 5074	J 370	PP 8348 R
1.	Показатель текучести расплава	г/10 мин	ISO 1133	30	32	29
2.	Модуль упругости при изгибе	МПа	ISO 178	1100	1020	850
4.	Предел текучести при растяжении	МПа	ISO 527-1	32	25	24
5.	Ударная вязкость по Изоду +23°C	кДж/м²	ISO 180	55	45	64,5
6.	Ударная вязкость по Изоду -20°C	кДж/м²	ISO 180	18	25	32,7
7.	Температура изгиба под нагрузкой 0,46 МПа	°C	ISO 75-1	108	77	65
8.	Удлинение	%	ISO 527-1	5	50	45

Таблица 4.

Показатели различных видов сополимеров полипропилена с высокой текучестью

	Свойства	Ед. изм.	Название метода по ISO	EP640T	J 380	PP 8348 SM
1.	Показатель текучести расплава	г/10 мин	ISO 1133	51	58	50
2.	Модуль упругости при изгибе	МПа	ISO 178	1170	935	1020
4.	Предел текучести при растяжении	МПа	ISO 527-1	28	24	25
5.	Ударная вязкость по Изоду +23°C	kJ/m ²	ISO 180	64	45	50
6.	Ударная вязкость по Изоду -20°C	kJ/m ²	ISO 180	27,5	25	28
7.	Температура изгиба под нагрузкой 0,46 МПа	°C	ISO 75-1	101,5	73	70
8.	Удлинение	%	ISO 527-1	5	30	28

Из данных таблиц видно, что наиболее высокими механическими показателями обладают полимеры производства PolyMirae. Существенная разница наблюдается для таких показателей как предел текучести при растяжении и ударные характеристики, до 30%. Модуль упругости при изгибе тоже немного выше, до 12%. Повышенные прочностные характеристики этих марок полипропилена приводит и к улучшению теплофизических характеристик (температура изгиба под нагрузкой). Но в тоже время, этот фактор приводит к значительному снижению удлинения (от 100 до 5%). Значит при переходе от этого полипропилена к отечественному, надо учитывать повышенную прочность и низкое удлинение полимеров производства PolyMirae и подбирать соответствующие модификаторы. Данное предположения будет проверено при изучении свойств композиций, созданных на основе исследуемых полимеров.

При сравнении полипропилена производства Узбекистана и России наблюдается, что они имеют практически идентичные значения, и перевод производства от одного вида на другой не будет создавать существенные проблемы. Но следует учесть, что полипропилены Российского производства, имеет специфический запах, который проявляется при высоких температурах переработки.

Далее были исследованы такие важные характеристики как коэффициент линейного расширения и усадка испытуемых образцов. Они имеют большое значение при эксплуатации и получении деталей из полимерной композиции.

Изучение кривых зависимости коэффициента линейного температурного расширения показало линейную зависимость от температуры. Данная закономерность наблюдалась для всех испытанных нами образцов. В рисунке 1 представлены средние показатели коэффициента линейного температурного расширения для различных марок полипропилена (А).

Рисунок 1. Средние показатели коэффициента линейного температурного расширения (А) для различных марок полипропилена

Из данных видно, что полимеры одной группы, различных производителей имеют одинаковые показатели. Например, полимеры первой группы имеют следующие показатели: EP 640T-8.9; JM 380-8.9; PP 8348 SM-8.8. Данная закономерность соблюдается и для других групп полимеров.

Далее исследовалась усадка образцов (B). Данные представлены в рисунке 2. Из представленных данных видно, что в этом случае корреляция усадки от ПТР соблюдается не во всех случаях. Для полимеров с низкой ПТР закономерность зависимости усадки от ПТР коррелируются в пределах ошибки эксперимента. Однако для других групп полимера данная закономерность не соблюдается.

Рисунок 2. Усадка (B) различных марок сополимеров пропилена

Заключение. При получении полипропиленовых компаундов, основным критерием взаимозаменяемости базового полимера является их показатель текучести расплава при близком значении других регламентируемых показателей.

Замена полипропилена Российского производства отечественным полимером не приведет существенному изменению рецептуры и технологии производства, в следствии того, что они имеют приблизительно схожие показатели.

Замена полипропилена Корейского производства отечественным может потребовать корректировки рецептур, без изменения технологии производства.

Составляя рецептуры новых компаундов, особенно для высоко текучих полимеров, при замене одного полимера другим, необходимо учитывать несоответствие параметров усадки подбираемых материалов.

Список литературы:

1. А.Д. Шуляк, В.А. Полетаев, А.С. Лунин. Композиционные термопласты: от отделочных до крупногабаритных деталей АТС. // Автомобильная промышленность, 1989, №12, с.10-11.
2. Дж. Л. Уайт, Д.Д. Чой. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. Перевод с англ. яз. под редакцией д. т.н. проф. Е.С. Цобкалло С. ,Петербург. Изд. Профессия , 2006 г.256с
3. Усманов И.Т., Алимухамедов М.Г., Айходжаев Б.Б., Исабоев С.С., Джуроев А.Б. Исследование полипропилена отечественного производства, Материалы международной конференции «Современные инновации: Химия и химическая технология соединений ацетилена. Нефтехимия. Катализ». Ташкент 2018. С. 158-159.
4. Zuiderduin W.C.J. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles// -Amsterdam: Polymer.2003. v 44-P. 261.

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРЫ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фатоев Исмоил Исмолович

доц. кафедры Промышленная экология,
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Мустафоев Хусен Мамедкулович

канд. техн. наук, преподаватель,
Бухарского государственного университета,
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Фозилов Хасан Садриддин ўгли

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

Гайбуллаева Анора Файзуллаевна

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

Фозилов Садриддин Файзуллаевич

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

Бектурганова Сарбиназ Суканбердиевна

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

ON CRYSTALLIZATION AND DEFECTIVE STRUCTURE OF FILLED POLYMER MATERIALS

Ismoil Fatoev

Associate Professor of the Department of Industrial Ecology,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Fergana

Khusen Mustafоеv

Cand. tech. sciences, teacher,
Bukhara State University,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Fergana

Hasan Fozilov

Master's student
of the Department of Chemical Gas Processing Technology,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Fergana

Anora Gaibullaeva

lecturer

*Department of Chemical Gas Processing Technology,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Fergana***Sadriddin Fozilov**

Dr. Tech. sciences, professor,

*Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara***Sarbinaz Bekturganova***trainee, Department of Chemical Gas Processing Technology,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В работе рассматриваются вопросы влияния кристаллизации на степень кристалличности, дефектность структуры и прочность наполненного полиэтилена. Установлено, что чем выше содержания наполнителя, тем выше дефектность структуры, а следовательно, ниже прочность при разрыве и выше диффузионные свойства полимерных композиций.

ABSTRACT

The paper deals with the influence of crystallization on the degree of crystallinity, structure defectiveness and strength of filled polyethylene. It was found that the higher the filler content, the higher the defectiveness of the structure, and, consequently, the lower the tensile strength and the higher the diffusion properties of polymer composites.

Ключевые слова: наполнитель, прочность, дефектность, степени кристалличности, диффузионные свойства, скорость кристаллизации, межфазный слой, полимерная матрица.

Keywords: filler, strength, defectiveness, degrees of crystallinity, diffusion properties, crystallization rate, interfacial layer, polymer matrix.

Известно [1], что во многих случаях при интерпретации экспериментальных данных, полученных при исследовании структуры и свойств наполненных полимеров активная роль отводится селективному влиянию поверхности наполнителя на процессы, протекающие в межфазном слое. При этом не учитывается такой важный фактор как дефектность структуры, возникающая в объеме полимерной композиции в процессе ее переработки в изделия, хотя хорошо известно [1], что введение высокодисперсного наполнителя в полимерную матрицу приводит к возникновению в ней дополнительной структурно-механической неоднородности, обусловленной формированием рыхлоупакованных межфазных слоев полимера с ограниченной подвижностью. Более того, для оценки дефектности структуры полимерных материалов используют [2] одну количественную макроскопическую характеристику-степень кристалличности, что явно недостаточно для столь различных микроскопических дефектов и особенно дефектов трехмерного состояния, т.е. вопрос дефектности структуры «спрятан» [3] в понятие кристалличности. Тем не менее в качестве первичной оценки особенностей структуры полимера, а также при сравнительных испытаниях одного и того же полимера с различной предысторией эта характеристика может быть в ряде случаев полезным показателем, связанным со свойствами полимера [4]. Нам представляется, что основными структурными параметрами,

ответственными за эксплуатационные, прежде всего, деформационно-прочностные и диффузионно-сорбционные свойства дисперсно-наполненных кристаллизующихся полимеров, является плотность упаковки, дефектность структуры и степень кристалличности. Эти показатели непосредственно связаны со способами приготовления полимерных композиций, методами их переработки и являются показателями, чувствительными к изменению условий получения изделий. Настоящая работа является продолжением серии работ [5-11] в котором сообщаются результаты экспериментального исследования структуры и прочностных свойств полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), наполненных высокодисперсными частицами минеральных наполнителей (кальцита (CaCO_3), каолина, графита) с дисперсностью 7-10 мкм.

Содержание наполнителя в полимерной матрице составляло 5, 20, 35 и 50 мас.%. Полимерные композиции получали в виде гранул методом активации поверхности наполнителей при механическом помоле. Образцы для испытаний получали в виде двухсторонних лопаток с размерами 80x5x3 мм (ГОСТ 11262-80, тип 5) литьем под давлением в соответствии с традиционной технологии. Разрушающее напряжение образцов при растяжении изучали на разрывной машине «Instron ТМ-М» при скорости подвижного зажима равной 5 мм/мин.

Плотность образцов определили методом гидростатического взвешивания в водно-спиртовом растворе. Объемное содержание дефектов и степень кристалличности дисперсно-наполненных полимерных материалов рассчитывали по соотношениям, предложенным в работе [5]. Полученные данные представлены на рисунке. Установлено, что исследованные полимерные композиции, содержащие

кальцит, каолин и графит представляют собой сложные гетерогенные полимерные системы, структура и свойства которых определяются соотношением компонентов в композиции. Это связано, прежде всего, с неравномерным распределением частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы и неравновесной кристаллизацией расплава в различных сечениях холодной формы.

Рисунок 1. Зависимость объемного содержания дефектов в наполненных пленках ПЭВП от содержания графита (1), каолина (2) и кальцита (3).

Установлено, что наименьшей дефектностью, оцениваемой по аддитивному значению плотности, обладает композиции, содержащие графит. При относительно низких содержаниях наполнителя (5 мас.%) из-за достаточной адгезии между компонентами дефектность структуры имеет минимальные значения и прочностные показатели композиции увеличиваются [13].

По объемному содержанию дефектов исследованные полимерные композиции можно расположить в ряд: композиции, содержащие каолин-кальцит-графит. В обратном направлении наблюдается увеличение растягивающего напряжения при разрыве [13]. Экспериментально установлено, что чем выше содержания наполнителя в полимерной матрице, тем выше плотность наполненного полимера, объемное содержание дефектов и степень кристалличности. Наблюдаемые экспериментальные закономерности объясняются следующими образом. Реальная прочность дисперсно-наполненных полимерных материалов, как и других твердых тел, обуславливается дефектами, реально существующими или образующимися и развивающимися в теле с приложением нагрузки. Наиболее благоприятными местами (областями) для развития трещин разрушения у наполненных кристаллизующихся полимеров являются аморфные области, т.к. введенные наполнители распределяются именно в неупорядоченных (аморфных) областях и полимерные цепи в этих областях становятся наиболее напряженными [14].

Следует особо отметить, что поверхность реальных твердых наполнителей никогда не бывает идеально гладкой плоскостью, а покрыта многочисленными неровностями с размерами от нескольких

межатомных расстояний до десятков микрон. Разнообразные шероховатости, поры, микротрещины, неоднородности химического состава и локальные деформации оказывают сильное влияние на смачивание твердой поверхности наполнителя полимерным расплавом. В ряде случаев даже крайне незначительные примеси на поверхности наполнителя могут изменить характер смачивания и скорость кристаллизации. Царапины, параллельные направлению течения расплава, могут ускорять растекание, тогда как поперечные царапины вызывают его замедление. При увеличении коэффициента шероховатости скорость растекания уменьшается. Введенные в кристаллизующихся полимеры высокодисперсные частицы наполнителя (туфа, кальцита, каолина, талька, графита, цеолита) распределяются в аморфной фазе полимера и оказывают негативное влияние на подвижность макромолекул лишь этой фазы и тем самым уменьшают усадку и появлением в нем внутренних напряжений. Поверхность частиц кальцита (CaCO_3) может являться зародышем кристаллизации полиэтилена (ПЭ), причем различные участки поверхности наполнителя обладают различными зародышевым действием [15]. При введении наполнителя снижается степень кристалличности ПЭ и в тем большей степени, чем ниже молекулярная масса полимера и выше содержания наполнителя [13]. Предполагается, что частицы наполнителя влияют на кристаллическую структуру ПЭ разными путями – как вследствие возникновения механических напряжений на межфазной границе, так и по механизму эпитаксиальной кристаллизации.

Как правило, при введении высокодисперсных наполнителей кристаллизация полимеров ускоряется [16]. Это объясняется тем, что частицы наполнителя служат центрами образования зародышей кристаллизации. Наличие ориентации кристаллических образований на границе с частицами активного наполнителя и причина образования таких ориентированных областей заключается в высокой плотности зародышей кристаллизации на поверхности раздела [16], из которых одновременно растет большое количество поликристаллов. В результате рост этих поликристаллов оказывается возможным только в направлении, перпендикулярном поверхности раздела. Действие наполнителя на кристаллизацию аналогично созданию дополнительного напряжения, в поле которого протекает ориентированная кристаллизация.

При высоких степенях наполнения (≥ 20 мас.%) кристаллизация будет замедляться, что согласуется с данными, полученными для полипропилена, и может быть связано с ингибированием роста кристаллов на поверхности с высокой энергией, т.е. с большой концентрацией зародышей кристаллизации [16].

Особенностью кристаллизующихся полимеров (полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), поливинилхлорида (ПВХ), полиамида (ПА) и др.) является неполнота кристаллизации. Физической причиной, препятствующей полной кристаллизации полимерного вещества, является наличие устойчивого беспорядка в расположении полимерных цепей. «Кристалличность», т.е. содержание кристаллического вещества в таких полимерах варьирует, как правило, в широком интервале (от 20 до 80 %) и может обратимо изменяться с температурой и, по-видимому, с давлением.

Неполнота кристаллизации означает, что в индивидуальном гомополимере в некотором интервале температур и давлений существуют две фазы: кристаллическая и аморфная. Следует особо отметить, что наполнители разной природы (в данном случае кальцит, каолин, графит, цеолит, туф) могут по-разному распределяться в объеме полимерной матрицы и влиять на его структуру [16]. Так, частицы высокодисперсного наполнителя может быть центром сферолита, а также вытесняться при кристаллизации в межсферолитные неупорядоченные области и располагаться в основном по границам сферолитов, в местах дефектов. Высокодисперсные наполнители, размеры которых велики по сравнению с диаметром ядра сферолита, не могут быть центрами сферолитов. В этом случае влияние на зародышеобразование оказывает сама поверхность частиц.

Установлено что высоконаполненные кристаллизующиеся полимеры обладают разрыхленной

сферолитной структурой и содержать агрегаты из частиц наполнителя. Введение в полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) небольших количеств наполнителя (до 20 мас.%) способствует образованию более совершенных структур. Дальнейшее увеличение его концентрации снижает степень совершенства надмолекулярных структур. Поскольку наполнитель имеет тенденцию распределяться именно в неупорядоченных аморфных фазах то там создается повышенная по сравнению с остальным объемом концентрация наполнителя. Поверхности наполнителя, не смачиваемые полимером, могут препятствовать кристаллизацию и приводит к дефектности структуры [17]. Увеличение поверхностной энергии наполнителя, увеличивая скорость зародышеобразования, приводит к подавлению роста кристаллов. Следует отметить, что для полимеров характерны не только малые размеры кристаллических областей, но и их дефектность, т.е. отклонения от правильного трехмерного порядка внутри кристаллов. Основная особенность кристаллического состояния полимеров, которая четко фиксируется на рентгенограммах, заключается в том, что полимер никогда не бывает полностью закристаллизован [16]. Большая роль дефектов в аморфно-кристаллических полимерах связана с тем, что кристаллизация полимеров идет, как правило, в условиях, далеких от равновесных, чем это происходит при кристаллизации низкомолекулярных веществ. Вследствие полидисперсности полимера и нерегулярности его цепей возможен набор кристаллов разной дефектности, что и приводит к существенному снижению прочности [17]. При рассмотрении влияния условий кристаллизации на морфологию, а морфологии – на физико-механические и физико-химические свойства полимеров иногда используются представлениями о дефектах, рассматривая даже не связанную с монокристаллами аморфную часть как макродефекты. В зависимости от условий кристаллизации и типа полимера доля аморфной фазы может колебаться в широких пределах. Например, для ПЭ и ПП доля аморфной фазы составляет 20-40 %. Таким образом, в реальных наполненных полимерных композициях наблюдаются отступления от идеального смешения, связанные с адсорбцией участков макромолекул полимера на поверхности дисперсных частиц с образованием граничного слоя, изменениями условий кристаллизации и упаковки молекул в расплаве, а также неполным смачиванием поверхности дисперсной фазы [18]. Чем выше содержания наполнителя, тем выше дефектность структуры, а следовательно, ниже прочность при разрыве и выше диффузионные свойства полимерных композиций.

Список литературы:

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. // М.: Химия, 1977. 304 с.
2. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. // Пер. с англ. Под ред. С.Я. Френкеля. Л.: Химия, 1968. 552 с.
3. Манин В.Н., Громов А.Н., Григорьев В.П. / Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов.// Л.: Химия, 1986. 184 с.

4. Чалых А.Е., Злобин В.Б./Современные представления о диффузии в полимерных системах.//Успехи химии, 1988. Т.37. Вып.6. С. 903-928.
5. Фатоев И.И., Шарипов М.С., Мавлянов Х.Н., Яриев О.М. /Влияние способов переработки на структуру и свойства компоноров. // Пластические массы, 2011, № 3.С. 20-22.
6. Fatoev I.I., Sharipov M.S., Mavlyanov Kh.N., Yariev O.M./Influence of processing metods on the structure and properties of composite polymeric materials.//International Science and Texnology, 2012. V.39. No.7.PP.25-28.
7. Фатоев И.И., Аслонов Б.Б./Степень кристалличности компоноров, переработанных литьем под давлением.// Молодой ученый. Международный научный журнал. 2016. №12 (116). Часть IV. С.418-420.
8. Фатоев И.И., Аслонов Б.Б./ Плотность упаковки и дефектность структуры компоноров.// Молодой ученый. Международный научный журнал. 2016. №12 (116). Часть IV. С. 420-423.
9. Фатоев И.И., Ашуров Ф.Б., Ашуров Ф.Н., Рахматов Т.М., Рахматов Р.Ш./ Влияние технологии переработки высоконаполненных полимерных материалов на дефектность их структуры.// Научный вестник Бухарского госуниверситета. 2017. № 3. С. 19-25.
10. Фатоев И.И., Ашуров Ф.Б., Ашуров Ф.Н.,Султонов Ж.Ш.,Мукимов Ш., Мирзоев А./ Влияние технологических факторов на дефектность структуры полимерных композиционных материалов.// Композиционные материалы, 2018. № 1. С. 72-73.
11. Fatoeyev I.I., Oltiyev A.T.,Hayitov S.T.,Ashurov F.N.,Hasanov B.B. /Pacing density, defective structure, and cristallinity of injection molded components.//Science, research, development, 2020.V.2. № 32. PP. 92-99.
12. Варкалис А.Ю., Брантс И.П., Яунроманс И.И., Метра А.Я./Свойства и структура наполненных композиций полиолефинов.//Пластические массы, 1985. № 2. С. 37-39.
13. Фатоев И.И., Громов А.Н., Назаров В.Г., Кондратов А.П., Манин В.Н./Влияние дисперсных наполнителей на структуру и свойства ПЭВП.// Пластические массы, 1991. № 11. С. 32-35.
14. Липатов Ю.С.Физико-химические основы наполнения полимеров. М.:Химия, 1991. 261 с.
15. Chacko V.P., Karasz F.E., Farris R.J. Thomas E.L. /Morphologi of CaCO₃-filled polyethelenes. // J.Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1982. V.20. No. 12. PP. 2137-215.
16. Бухина М.Ф. / Кристаллизация каучуков и резин. // М.: Химия, 1973. 240 с.
17. Каргин В.А., Соголова Т.И., Шапошникова Т.К. / О зародышевом механизме действия твердых частиц в кристаллизующихся полимерах. //Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 3. С. 385-390.
18. Малинский Ю.М., Эпельбаум И.В., Титова Н.М., Каргин В.А./ Особенности структурообразования в тонких полимерных пленках.// Высокомолек. соед. Серия А, 1968. Т. 10. № 4. С. 786-798.

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ МОНОАММОНИЙФОСФАТА К СУЛЬФАТУ АММОНИЯ НА ПРОЦЕСС ВСПУЧИВАНИЯ В ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЯХ

Хамдамова Шохид Шерзодовна

д-р техн. наук,
кафедры химической технологии,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: otabek.madaminov.2015@mail.ru

Каримов Икромжон Нейматжон угли

ведущий специалист Научно-инновационного центра,
АО «Farg'onaazot»,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Умарова Мафтуна Маширабжонкизи

ассистент кафедры безопасности жизнедеятельности
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана

INFLUENCE OF THE RATIO OF MONOAMMONIUM PHOSPHATE TO AMMONIUM SULPHATE ON THE PROCESS OF BLOW-IN IN FIRE-PROTECTIVE INTUMESCENT COATINGS

Shohida Hamdamova

Doctor of Technical Sciences
of the Department of Chemical Technology
of Fergana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana

Ikromjon Karimov

JSC «Farg'onaazot»,
Leading specialist of the scientific and innovative center,
Uzbekistan, Fergana

Maftuna Umarova

Assistant of the Department of Life Safety,
Uzbekistan, Fergana

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследования по получению состава огнезащитной вспучивающейся краски в комбинации моноаммонийфосфата с сульфатом аммония и другими целевыми добавками как пентаэритрит, меламин, диоксид титана и стирол-акрилового сополимера. В ходе исследования определены оптимальные соотношения моноаммонийфосфата к сульфату аммония и влияние выбранных соотношений (моноаммонийфосфат:сульфат аммония) на процесс вспучивания огнезащитной краски при воздействии огня.

ABSTRACT

The results of research on obtaining the composition of fire retardant intumescent paint in combination of monoammonium phosphate with ammonium sulfate and other target additives such as pentaerythritol, melamine, titanium dioxide and styrene-acrylic copolymer are presented. In the course of the study, the optimal ratios of monoammonium phosphate to ammonium sulfate and the influence of the selected ratios (monoammoniumphosphate:ammonium sulfate) on the process of swelling of fire retardant paint when exposed to fire were determined.

Ключевые слова: моноаммонийфосфат, сульфат аммония, процесс вспучивания, огнезащитная краска.

Keywords: monoammonium phosphate, ammonium sulfate, swelling process, fire retardant paint.

Введение

Современные темпы капитального строительства и интенсивное развитие металлоемких отраслей промышленности предъявляют особые требования к решению огнезащиты металлических изделий, оборудования и конструкций [1].

В настоящее время с целью предотвращения техногенных бедствий и материального ущерба при пожаре разработаны разные составы огнезащитных красок. Среды способов защиты конструкций разного типа в производствах огнезащитная вспучивающаяся краска пользуется особой популярностью. Основными компонентами вспучивающегося огнезащитного покрытия являются связующие полимеры, вспучивающие добавки пенообразователи (полисахариды, многоатомный спирт, азотсодержащие соединения - мочевины, дициандиамида) и антипирены, например, фосфор- и азотсодержащие соединения. В производстве огнезащитной вспучивающейся краски чаще всего в качестве антипиренов используются фосфорсодержащие соединения (фосфаты аммония, полифосфат аммония и др.). Интумесцентная технология защиты изделий от горения является сравнительно новой и заключается во вспучивании и превращении в кокс поверхностного слоя материала, подверженного воздействию аэродинамического нагрева. Огнезащитные краски вспучивающегося типа при воздействии температуры расширяются и образуют вокруг изделия толстый слой пенококса. Пенококсы представляют собой пористую углеродную субстанцию с низкой теплопроводностью, поры в которой формируются за счет фиксации в углеродном скелете газов, выделяющихся в процессе разложения материала [2].

Экспериментальная часть

Для получения огнезащитной вспучивающейся краски в качестве сырья использовали сульфат аммония, моноаммонийфосфат, меламин, пентаэритрит, диоксид титана, пластификатор (хлорпарафин), связующий агент (стироль-акриловый сополимер) и растворитель.

На первой стадии получения огнезащитной вспучивающейся краски приготовили интумесцентную смесь состоящую из сухих компонентов. Пентаэритрит, сульфат аммония и аммофос измельчали в бисерной мельнице до размеров частиц 0,2-0,3 мкм. После размолва полученные компоненты, включая меламин и диоксид титана смешивали со связующим агентом стироль-акриловым сополимером в реакторе постоянного смешивания. Процесс смешивания проводили при постоянной скорости перемешивания 800-1200 об/мин. Через 20- минут в реактор дозировали хлорпарафин и растворитель, после чего процесс перемешивания продлился еще 30 минут. Полученную огнезащитную вспучивающуюся краску наносили на металлическую поверхность. Нанесенную на металлическую поверхность краску сушили в естественных условиях в течение 48 часов. Толщина сухого слоя краски составила 0,8-1 мм. Огнезащитную эффективность краски определяли по ГОСТ Р 53295-2009.

Результаты и их обсуждение

В сфере промышленности огнезащитные вспучивающиеся краски используются для предотвращения воздействия высоких температур на металлические конструкции. Выше 500 °С металлические конструкции начнут деформироваться потеря свои исходные механические показатели. В настоящее время разработаны разные составы получения огнезащитных вспучивающихся красок на основе разных интумесцентных компонентов. Вне зависимости от сферы применения интумесцентные составы в основном имеют одинаковый химический состав. В основу этих составов входят источники кислот и углерода, пенообразователи и полимерные связующие агенты.

В качестве источников кислот в основном используют солей ортофосфорной, полифосфорной, серной, борной кислот. Наиболее часто применяются соединения фосфора как фосфаты аммония и полифосфат аммония, которые выше 150 °С начинают образовывать кислоту. Образовавшая кислота инициирует реакции обугливания углеродистых веществ. В большинстве случаев пентаэритрит, амиды и карбамидоформальдегидные смолы служат источником углерода в процессе обугливания при высоких температурах [3]. В качестве пенообразователей используются хлорированный парафин, меламин, гуанидин и другие соединения, которые в случае горения выделяют негорючие газы как хлорид водорода, аммиак, диоксид углерода и т.д.

Полимерное связующее (акриловые, стирол-акриловые, каучуки на основе хлора и др.) в интумесцентных покрытиях при высоких температурах предотвращает унос газов, выделяющихся в случае воздействия огня.

В интервале 180-235 °С начинается размягчение смеси сульфата аммония и моноаммонийфосфата, тем самым разлагаясь по следующей схеме:

При дальнейшем повышении температуры образовавшиеся кислоты вступают в реакцию этерификации с пентаэритритом:

При 280-350 °С эфиры данных кислот разлагаются по следующему уравнению, образуя смесь воды, кислоты и углерода:

Выше 360 °С процесс вспучивания начинает прогрессировать, приобретая черную окраску. Под воздействием огня термостабильный стироль-акриловый сополимер оказывает сопротивление высвобождению выделяющихся газов и сдуванию огнем углеродного каркаса.

Применение моноаммонийфосфата в качестве источника кислоты в получении огнезащитной вспучивающейся краски не дает удовлетворительные результаты с точки зрения устойчивости образовавшегося углеродного каркаса. Начало образования кислоты моноаммонийфосфата начинается при 180 °С,

медленно реагируя с пентаэритритом. В этом случае расплавленный моноаммонийфосфат начинает стекать с поверхности, прежде чем реагировать с меламинам, который образует углеродный каркас. Использование сульфата аммония в комбинации с моноаммонийфосфатом поднимает температуру плавления смеси и инициирует реакцию этерификации ближе температуре образования соединения меламина с кислотой. Ниже в таблице 1 приведены соотношения моноаммонийфосфата к сульфату аммония в процессе получения интумесцентных покрытий.

Таблица 1.

Соотношения моноаммонийфосфата к сульфату аммония в процессе получения интумесцентных покрытий

№	Соотношение $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Время начало стекания покрытий при горении, мин
1	1:1	Не стекает
2	2:1	Не стекает
3	3:1	5,4
4	4:1	2,6

Как из таблицы видно, что при больших количествах сульфата аммония покрытие не стекает с поверхности, но при этом пенококс становится хрупким и растрескивается. С увеличением количества моноаммонийфосфата пенококс не растрескивается,

приобретает эластичность. При соотношении компонентов (моноаммонийфосфат:сульфат аммония) 2:1 полученные образцы интумесцентного покрытия соответствуют показателям ГОСТ Р 53295-2009. Рисунки после обжига нанесенного слоя приведены ниже.

Рисунок 1. Вид после обжига нанесенного слоя

Рисунок 2. Вид после обжига нанесенного слоя

Заключение

Применение сульфата аммония и моноаммонийфосфата в заданном соотношении в процессе получения интумесцентных покрытий дает возможность

заменить дорогостоящего полифосфата аммония на более доступное и с низкой стоимостью сырье, тем самым повышая конкурентоспособность производимой продукции.

Список литературы:

1. Ямщикова Светлана Алексеевна «Повышение огнезащитной способности вспучивающихся покрытий для объектов нефтегазовой отрасли». Автореферат кандидат технических наук. Уфа, 2009. – 3 с.
2. Гравит М.В. Оценка порового пространства пенококсов огнезащитных вспучивающихся покрытий // Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т. 22. № 5. С. 33–37.
3. “Intumescent paint as fire protection coating” R.B. R.S. OLIVEIRA A.L. MORENO JUNIOR L.C. M. VIEIRA. Ibracon structures and material journal 2017. С. 221-223.

**ВЫДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ОТХОДОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ****Хамидов Басит Набиевич***заведующий лабораторией нефти и газа
Института Общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Исмоилов Муминжон Юсупович***канд. техн. наук, доцент,
Ферганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Фергана***Мирзаходжаева Назокат Нуриддин кизи***ассистент,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: absarova.dilrabo1973@mail.ru***ISOLATION OF NAPHTHENIC ACIDS FROM ALKALINE WASTE
OF OIL REFINING PLANTS****Khamidov Basit Nabievich***Head of the Oil and Gas Laboratory
of the Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Muminjon Ismoilov***Candidate of technical sciences, associate professor,
Fergana state university,
Uzbekistan, Fergana***Nazokat Mirzahodzaeva***Assistant,
Fergana Polytechnic institute,
Uzbekistan, Fergana***АННОТАЦИЯ**

В данной статье указано, что извлечение нафтеновых кислот из нефтепродуктов является наиболее простым, длительным и неэкономичным способом периодического выщелачивания. Далее авторы обосновали, что выщелачивание нефтепродуктов проводится в основном полунепрерывным и непрерывным способами. В статье точно описано, при помощи каких химических соединений выделяются нафтеновые кислоты.

ABSTRACT

This article indicates that the extraction of naphthenic acids from petroleum products is the simplest, most time consuming and uneconomical method of batch leaching. Further, the authors substantiated that the leaching of petroleum products is carried out mainly by semi-continuous and continuous methods. The article accurately describes which chemical compounds are used to release naphthenic acids.

Ключевые слова: нафтеновых кислот, Светлые нефтепродукты, дизельного топлива, масляных дистиллятов, алифатических, циклопентан, моно-, би и трициклических, смешанного строения, с радикалами, содержащими серу, азот и кислород, помимо кислорода карбоксильной группы.

Keywords: naphthenic acids, light petroleum products, diesel fuel, oil distillates, aliphatic, cyclopentane, mono-, bi and tricyclic, mixed structure, with radicals containing sulfur, nitrogen and oxygen, in addition to the oxygen of the carboxyl group.

Ресурсами нафтенных кислот могут служить нафтенные кислоты.

В промышленности нафтенные кислоты извлекают из нефтепродуктов действием водных растворов едкого натра. Светлые нефтепродукты выщелачивают при 35-70 °С, а масляные дистилляты - при 130-170 °С под давлением.

Наиболее простым способом извлечения нафтенных кислот из нефтепродуктов является способ периодического выщелачивания. Однако он длителен и не экономичен. В настоящее время выщелачивание нефтепродуктов проводят в основном полупрерывным и непрерывным способами. Схемы установок для выщелачивания дистиллята тракторных керосинов, дизельного топлива и масляных дистиллятов приведены в [5].

При разработке методов очистки нефтяных кислот необходимо прежде всего учитывать, что это сложные, многокомпонентные смеси - одноосновных карбоновых кислот, состоящие из представителей различных гомологических рядов (алифатических, циклопентан, моно-, би- и трициклических, смешанного строения, с радикалами, содержащими серу, азот и кислород, помимо кислорода карбоксильной группы) с различными константами диссоциации - от 10^{-5} для алифатических и циклопентан, [3] циклогексан карбоновых кислот и примерно до 10^{-9} (Точных данных нет) для других нафтенных кислот. Возможна примесь и других фенольных соединений, являющихся ещё более слабыми кислотами: константа диссоциации для фенола - $1 \cdot 10^{-10}$, Крезолов - от $6,3$ до $9,8 \cdot 10^{-11}$, для 3,4 - диметилфенола - $5, 2 \cdot 10^{-11}$ и для 1, 4 - диметилфенола - $4,8 \cdot 10^{-11}$. [2].

Разработан быстрый и достаточно точный метод анализа щелочных отходов на содержание нафтенных кислот, тогда как их определение по ГОСТ 3853-47 очень длительно и трудоемко [6]. Предложенный метод основан на тройном титровании щелочных отходов с двумя индикаторами (фенолфталеин и метилоранж).

Потенциометрическим титрованием кислотами водных растворов натриевых солей некоторых нафтенных кислот (циклопентан - и циклогексанкарбоновые, β - циклогексанпропионовая), а также очищенных нафтенных кислот было установлено, что они дают скачок потенциала при pH 4,5-2,5. (Рис. 2.)

Рисунок 2. Кривые потенциометрического титрования натриевых солей нафтенных кислот

Наиболее подходящий индикатор для титрования мылонафта - метилоранж и так называемый вечерний индикатор, которые в этом интервале меняют окраску. В составе щелочных отходов наряду с мылоном всегда имеется небольшое количество свободной щелочи с примесью карбонатов. Титрование HCl с фенолфталеином позволяет определить их содержание и переход Na_2CO_3 в $NaHCO_3$. Дальнейшее титрование в присутствии метилоранжа приводит к нейтрализации HCO_3^- до H_2CO_3 с выделением CO_2 при pH = 5,4 титруется мылоном до покраснения метилоранжа. [1].

Количество щелочи, израсходованной при обратном титровании этого же раствора до покраснения фенолфталеина, должно соответствовать количеству нафтенных кислот, если бы там не присутствовал CO_2 небольшая часть которого может остаться в растворе. В этом случае рекомендуется прокипятить раствор, а еще лучше провести третье титрование того же раствора с теми же индикаторами HCl до покраснения метилоранжа. Во всех случаях надо применять растворы 0,5 в концентрации.

Количество нафтеновых кислот ($P, \%$) в щелочных отходах подсчитывали по формуле:

$$P = \frac{28 \cdot V \cdot 100}{10 \cdot \text{к. ч.}}$$

где V – количество (мл) 0,5н раствора HCl , израсходованной на 3-е титрование 10 мл щелочных отходов; 28- титр раствора щелочи, мг KOH . В случае керосиновых щелочных отходов уравнение имеет вид $P = 0,93 \cdot V$, дизельных - $P = 1,1 \cdot V$. Для ориентировочных расчётов можно принять $P = V$, т.е. количество нафтеновых кислот в щелочных отходах численно равно количеству 0,5 и HCl , из расходуемой на 3-е титрование 10 мл раствора до покраснения метилоранжа.

При потенциометрическом титровании раствором NaOH органического раствора нафтеновых кислот (в воде не растворимы) установлено, что скачок значений pH при нейтрализации наступает в области 8-11, где воспроизводится обычный ход кривой титрования слабой кислоты сильной щелочью.

При титровании HCl дизельных щелочных отходов, содержащих свободную щелочь, мылонафт, а, возможно, и феноляты натрия, получена кривая титрования (см. рис.2, кривая 1), аналогичная таковой для карбоната натрия, только с тем различием, что на последней ступени раскисления титруется мылонафт, и наблюдается скачок pH в области 6-3 (кривые 2,3).

Нафтеновые кислоты обычно выделяют из щелочных отходов нефтеперерабатывающих заводов, содержащих мылонафт, разложением как минеральными кислотами, так и CO_2 , SO_2 и даже H_2S . При полном раскислении дизельных щелочных отходов HCl были получены темные кислоты, требующие дополнительного обесцвечивания.

Согласно был применен CO_2 ($K_1=4,5 \times 10^{-11}$) для ступенчатого разложения мылонафта, содержащегося в щелочных отходах от очистки ферганского дизельного топлива, средний состав кислот которых представлен кислотами C_{16} . Параллельно с этим были проведены ступенчатое разложение отходов HCl и вакуумная перегонка выделенных из них нафтеновых кислот.

Щелочные отходы вначале подвергали обезмасливанию двукратной экстракцией бинарным растворителем метил-этилкетон и бензином экстракционным [6]. При действии HCl и CO_2 нафтеновые кислоты выделяли на каждой ступени разложения экстрагированием легким бензином. После отгонки определяли выход и кислотные числа этих кислот. Предварительно установили количество HCl , не обходимой для полного раскисления взятых щелочных отходов. На 10 мл отходов пошло 6,4 мл 0,5 и HCl (кислотное число выделенной при этом суммы нафтеновых кислот оказалось равным 228 мг KOH/g) [2]. Это количество приняли за 100% и, исходя из этого, приступенчатой обработке раствора мылонафта внесли 5 соответствующих порций 0,5 и HCl . Вначале прилили 32, а затем по 16-17 % HCl . Данные исследований приведены ниже:

Таблица 1.

Данные исследований

HCl, %	Относительное выделение нафтеновых кислот, %	к.ч., мг КОН/г
32,3	39,7	199
17,8	24,1	213
16,1	19,2	221
16,1	14,8	241
16,1	2,1	254

Сначала выделяются нафтеновые кислые кислоты с меньшим кислотным числом, более высокомолекулярные, затем – с большим [4].

При вакуумной перегонки (20 мм рт. ст.) обезмасленных нафтеновых кислот наблюдалась обратная картина:

Таблица 2.

Результаты при вакуумной перегонки (20 мм рт. Ст.) обезмасленных нафтеновых кислот

Выход нафтеновых кислот, %	к.ч., мг КОН/г
6,73	275
10,0	263
8,5	250
13,7	239
10,6	227
12,6	221
15,1	221
9,5	175
4,4	160
5,6 (остаток)	19,5 (разложение)

В первых фракциях были нафтенновые кислоты с большими кислотными.

При раскислении ферганских и алтыарыкских дизельных щелочных отходов углекислым газом

(схема) выделены нафтенновые кислоты до 80 и 72% с к.ч. 210 и мг КОН/г соответственно. При этом рН раствора всегда оставался выше 8.

Список литературы:

1. Барисова Л.С., Рябова Н.Д. Кривые потенциметрического титрования мылонафта. –Узб.хим.ж., 1970, № 6.
2. Dilrabo A., Xafiza K., Mirzahujayeva N. Furan-phenolic oligomers //ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal. – 2020. – Т. 10. – №. 6. – С. 1706-1712.
3. Исмоилов М.Ю., Алибоева Д.М. Сравнительная характеристика нефтей добываемых в Узбекистане // Главный редактор: Ахметов Сайранбек Махсутович, д-р техн. наук; Заместитель главного редактора: Ахмеднабиев Расул Магомедович, канд. техн. наук; Члены редакционной коллегии. – 2021. – С. 30.
4. Исмоилов М., Мирзаходжаева Н., Абдуллаева М.А. Использование смолы госсипол в качестве антиоксидантного соединения //Главный редактор: Ахметов Сайранбек Махсутович, д-р техн. наук; Заместитель главного редактора: Ахмеднабиев Расул Магомедович, канд. техн. наук; Члены редакционной коллегии. – 2021. – С. 9.
5. Кулиев А.М., Кулиев Р.Ш., Антонова К.И. Нафтенновые кислоты. М., 1965.
6. Хамидов Б.Н., Рябова Н.Д., Ахмедов К.С. Способ очистки мылонафта. Авт.свид. №279846. – Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, 1970, №27.

**КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II) ПОЛИАМФОЛИТОМ
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА****Хушвактов Суюн Юсуп угли**

канд. хим. наук.

Чирчикского государственного педагогического института,

Республика Узбекистан, г. Чирчик

E-mail: suyunkhushvaktov91@gmail.com**Жураев Мурод Махмаражаб угли**

канд. хим. наук

Чирчикского государственного педагогического института,

Республика Узбекистан, г. Чирчик

E-mail: murodjurayevkimyo@gmail.com**Ботиров Суннатжон Худойберди угли**

стажер-исследователь,

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: botirovsunnatjon3004@gmail.com**Бекчанов Давронбек Жумазарович**

д-р хим. наук, доцент,

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: bekchanov100987@mail.ru**Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич**

д-р хим. наук, проф.,

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: mmukhamediev@mail.ru**KINETICS OF SORPTION OF COPPER (II) AND NICKEL (II) IONS BY POLYAMPHOLITE
BASED ON POLYVINYL CHLORIDE****Suyun Khushvaktov**

PhD in chemical sciences,

Chirchik State Pedagogical institute

Uzbekistan, Tashkent

Murod Jurayev

PhD in chemical sciences,

Chirchik State Pedagogical institute

Uzbekistan, Tashkent, Chirchik

Sunnatjon Botirov

Trainee-researcher

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Uzbekistan, Tashkent

Davronbek Bekchanov

Doctor of chemical sciences

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Uzbekistan, Tashkent

Mukhtarjon Mukhamediev*Doctor of chemical sciences, professor,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Изучена кинетика сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов новым полиамфолитом на основе поливинилхлорида, содержащим амино- и сульфогруппы. Полученные результаты проанализированы в рамках кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Найденные кинетические параметры показывают, что, изучаемый процесс сорбции ионов металлов лучше описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка.

ABSTRACT

The kinetics of sorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solutions by a new polyampholyte based on polyvinyl chloride containing amino and sulfo groups has been studied. The results obtained are analyzed within the framework of kinetic models of pseudo-first and pseudo-second orders. The found kinetic parameters show that the studied process of sorption of metal ions is better described by the kinetic model of the pseudo-second order.

Ключевые слова: поливинилхлорид пластикат, полиамфолит, сорбция, ионит, ионы никеля и меди, кинетика, псевдо-первая и псевдо-вторая кинетическая модель.

Keywords: PVC compound, polyampholyte, sorption, ion exchanger, nickel and copper ions, kinetics, pseudo-first and pseudo-second kinetic model.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что технологические растворы, образующиеся при извлечении металлов гидрометаллургией, содержат ионы цветных и тяжелых металлов, таких как медь, никель, свинец, ртуть [1]. В сточных водах многих предприятий можно найти почти все различные тяжелые металлы [2]. В частности, увеличение концентрации ионов в таких водах, как Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} пагубно сказывается на окружающей среде [3,4]. Контроль количества ионов тяжелых металлов в сточных водах на многих промышленных предприятиях является одним из актуальных задач экологии [5]. Содержание загрязненных сточных вод анализируется, а затем очищается от различных веществ и ионов. Сброс загрязненных сточных вод в окружающую среду под воздействием высокопроизводительных производственных процессов приводит к различным экологическим проблемам, которые требуют очистки сточных вод от токсичных ионов и ионов тяжелых металлов [6]. Есть несколько способов решить таких аналогичных социальных и экологических проблем, например, при разделении металлов. Традиционные методы, такие как обратимый осмос, электродиализ, биохимическое осаждение при отделении ионов металлов от растворов, требуют больших затрат энергии и приводят к образованию большого количества отходов. В последние годы наиболее широко применяемым методом в гидрометаллургии для отделения ионов металлов в растворах, опреснения воды и очистки сточных вод от токсичных ионов, а также экономически недорогим и эффективным является метод ионного обмена в присутствии ионитов. Ионообменные материалы являются нерастворимыми веществами, которые отделяют ионы от различных искусственных и технологических растворов. Выявлены физико-химические свойства анионита

АБ-17-8, одного из наиболее широко используемых ионитов, при эффективном решении многих проблем, связанных с вторичным загрязнением воды при очистке от солей технологических растворов. Эти типы анионитов были получены на основе стирола и 8%-ом дивинилбензоле [7]. Аминовые реакции ПВХ также проводили японские ученые [8]. В этом исследовании представлены реакции аминирования ПВХ при различных концентрациях этилендиамина (ЭДА). В результате получается ионообменный полимерный материал, содержащий аминогруппы.

Ряд ученых во главе с иранским химиком Ахмедом получили полимер с высокой прочностью (содержание азота от 1% до 9%) поливинилхлоридом под давлением с жидким аммиаком при температуре 100-140K в результате аминовых реакций диоксана или диметилформамида и дихлорэтана в присутствии метанола [9]. Ионообменные материалы с комплексобразующими свойствами, относящиеся к классу полиамфолитов, широко используются для концентрирования технологических растворов цветных металлов. Эти материалы обладают способностью выделять токсичные вещества даже в очень малых концентрациях из воздуха и водных сред с высокими выходами [10]. Комплексобразующие полимеры включают аминосульфо решетчатые сополимеры с высокой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к ряду тяжелых и цветных металлов, которые, в свою очередь, связаны с полидентностью полимерного комплекса, а также с хелатным эффектом при комплексобразовании с амино и сульфо группами [11]. Полиамфолиты являются полимерными веществами, которые одновременно удерживают как анионные, так и катионные группы, имеют определенные сигнальные заряды и могут работать с pH раствора и обменивать катионы и анионы. При благоприятных условиях существуют формы, образующие внутреннюю соль полиамфолита, которые могут четко

идентифицировать как группы стерических полианионов, так и поликатионы. Поскольку осмотическая активность полианионов немного ниже, они менее гидратированы и немного гидрофильны. Иногда их внутренняя солеобразующая форма взаимодействует с ионами, в результате чего образуются слабо нейтрализованные полиэлектролитные комплексы.

В зависимости от наличия различных ионных групп в одном полимерном звене или матрице различают однозвенные и многозвенные полиамфолиты. Полиамфолиты включают любые анионные и катионные центры, а также иониты, расположенные в различных звеньях матрицы [12].

Существует множество теорий для описания ионообменных процессов [13, 14]. На протяжении многих лет при моделировании констант скорости различных реакций ионного обмена уравнение Лагергрена и другие были сосредоточены в основном на изменениях в процессе кинетического анализа [15, 16, 17].

Цель данной работы – изучение влияния различных факторов на кинетику сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов полиамфолитом на основе ПВХ, содержащим amino- и сульфоновые группы в боковой цепи.

Материалы и методы исследования

Для исследования сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов на полиамфолит, полученный на основе ПВХ, были приготовлены растворы с концентрациями 0,25; 0,125; 0,1; 0,075; 0,05; 0,025; 0,0125; 0,01 моль·л⁻¹ ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} из кристаллогидратов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Продолжительность сорбции ионов металлов из приготовленных растворов изучалась в течении 1, 2, 4, 6, 8, 10 часов. Для этого навески сухого сорбента по 0,3 г, взвешанные на аналитических весах с точностью до третьего знака после запятой, имеющие

статическую обменную емкость 4,5 мг-экв.г⁻¹ по HCl и 3,5 мг-экв.г⁻¹ по NaOH помещали в конические колбы объемом 250 мл и заливали 100 мл раствора используемой соли необходимой концентрации. Изменения концентраций ионов металлов в пресорбционных и послесорбционных растворах регистрировали с помощью спектрофотометра (*Mikroplanshet rider Perkin Elmer*) (США) (длина волны для Cu^{2+} 760 нм, для Ni^{2+} 720 нм) [18, 19].

Количество иона металла, поглощенного сорбентом, рассчитывали по следующему уравнению:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \times V$$

При этом: q_e – количество иона металла, поглощенного полиамфолитом, моль·г⁻¹, C_0 – начальные концентрации ионов металлов, моль·л⁻¹, C_p – равновесная концентрация ионов металлов, моль·л⁻¹; V – объем раствора, л; m – масса сухого сорбента (г) [20, 21, 22]. Полиамфолит был получен по методике, приведённой в работе [23], модификацией поливинилхлорида серой, окислением серосодержащего полимера азотной кислотой для получения сульфогрупп в боковой цепи модифицируемой макромолекулы и дальнейшими химическими превращениями сульфосодержащего полимера под воздействием полиэтиленполиаммина.

Полученные результаты их обсуждение

Изучение

На рисунке 1 приведена кинетика адсорбции ионов Cu^{2+} (1а) и Ni^{2+} (1б). Из рис.1 видно, что как и в первом так и во втором случае адсорбция протекает до равновесного состояния.

Рисунок 1. Кинетика адсорбции ионов Cu^{2+} (1а) и Ni^{2+} (1б) на полиамфолите из поливинилхлорида

Известно, что кинетические модели используются для определения механизма процесса сорбции (скорости химической реакции, управления диффузией и массо переноса). В последние годы из различных

кинетических моделей использовались методы псевдопервого, псевдо-второго порядка и другие.

В этом исследовании были использованы следующие кинетические модели:

Кинетическая модель псевдо-первого порядка

Кинетическая модель псевдо-первого порядка представлена следующим уравнением Лагергрена:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

В этом уравнении: q_t и q_e количество ионов металла, сорбированного полиамфолитом в данный момент времени и в состоянии равновесия ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$). k_1 – константой скорости процесса сорбции первого

порядка (мин^{-1}), и она находится из значению угла наклона прямой зависимости $\log(q_e - q_t)$ от времени t , равного $k_1/2,303$.

Кинетика процесса сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на полиамфолите на основе ПВХ, в координатах уравнения псевдопервого порядка, рассчитанная в ходе эксперимента, приведена на рисунке 2. На основании данных приведённых на этом рисунке были рассчитаны кинетических параметры описывающие уравнение псевдо-первого порядка для сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+}

Рисунок 2. Кинетика сорбции ионов Ni^{2+} (а) и Cu^{2+} (б) полиамфолитом на основе ПВХ в координатах уравнения псевдо-первого порядка

Кинетика процесса сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} полиамфолитом на основе ПВХ также была оценена путем описания процесса моделью псевдо-второго порядка.

Кинетическая модель псевдо-второго порядка

Кинетическая модель псевдо-второго порядка описывается следующим уравнением [24].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$$

Начальная скорость сорбции ($t=0$) находится из следующего соотношения:

$$h = k_2 q_e^2$$

При этом: k_2 – константа скорости, q_e – количество ионов металла, абсорбированных сорбентом данной массы ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$), t – время (минут).

Кинетика процесса сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} полиамфолитом на основе ПВХ в координатах уравнения псевдо-второго порядка приведена на рисунке 3. Кинетические параметры уравнения псевдо-второго порядка описывающего процесс сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} полиамфолитом на основе ПВХ находили из значения отрезка отсекающего от оси ординат прямой зависимости t/q_e от времени t .

Рисунок 3. Кинетика сорбции ионов Ni^{2+} (а) и Cu^{2+} (б) полиамфолитом на основе ПВХ в координатах уравнения псевдо-второго порядка

Кинетические параметры процесса сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} полиамфолитом на основе ПВХ представлены в виде значений констант скоростей (k_1 и k_2) и коэффициентов корреляции (R^2) приведены в таблице.

Значения величин коэффициентов корреляции приведённые в таблице для модели псевдо-второго порядка выше, чем для модели псевдо-первого порядка. Следовательно, процесс сорбции ионов полиамфолитом лучше описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка. Данный эффект можно объяснить тем, что на кинетику процесса сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} полиамфолитом на основе ПВХ, наряду с концентрацией ионов металлов,

также оказывает влияние концентрация амино и сульфоновых групп, находящихся в боковой цепи макромолекул полиамфолита.

Используя влияния температуры на значения констант скоростей адсорбции, описываемое уравнением Аррениуса [25]:

$$\ln k_2 = \ln A_0 - E_a / RT$$

где A_0 – экспоненциальный фактор, E_a – энергия активации и k_2 – кинетическая константа псевдо-второго порядка при разных температурах в г. (мг мин) $^{-1}$, найдена энергия активации процессов (таблица).

Таблица 1.

Кинетические показатели и энергия активации сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в полиамфолит на основе ПВХ

Сорбент	Металлы	Началь- ные кон- станты. (моль/л)	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка			
			Равновесная адсорбция q _e (мг г ⁻¹)	k ₁ (мин ⁻¹)	R ²	Равновесная адсорбция q _e (мг г ⁻¹)	k ₂ (г мг ⁻¹ мин ⁻¹)	R ²	E _a кДж. моль ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Полиамфолит Полиамфолит	Ni ²⁺	0,010	32,45	0,00253	0,705	33,33	0,0007866	0,986	49,52
		0,0125	41,31	0,00241	0,777	41,67	0,0005378	0,987	
		0,025	47,21	0,00233	0,868	76,92	0,0003939	0,996	
		0,050	73,75	0,00233	0,791	100,0	0,0003571	0,994	
		0,075	88,51	0,00233	0,811	125,0	0,0003678	0,996	
		0,100	97,35	0,00233	0,981	142,9	0,0003858	0,999	
		0,125	144,5	0,00193	0,932	178,6	0,0028409	0,999	
		0,250	159,3	0,00163	0,929	200,0	0,0002212	0,999	
		Средний k ₁ и k ₂ 0,00222 0,0000736							
Полиамфолит	Cu ²⁺	0,010	38,59	0,00461	0,843	41,67	0,000377	0,985	54,15
		0,0125	48,00	0,00461	0,838	55,56	0,000158	0,96	
		0,025	54,41	0,0023	0,744	58,82	0,000115	0,884	
		0,050	84,48	0,0023	0,745	90,91	0,000093	0,903	
		0,075	105,6	0,00461	0,822	117,7	0,000029	0,946	
		0,100	121,6	0,00231	0,957	175,4	0,000022	0,888	
		0,125	163,2	0,00231	0,843	212,7	0,000011	0,849	
		0,250	192,0	0,00231	0,749	263,2	0,000007	0,934	
		Средний k ₁ и k ₂ 0,01354 0,000010							

Энергия активации при сорбции ионов металлов составила для иона никеля 49,52 кДж.моль $^{-1}$ и для иона меди 54,15 кДж.моль $^{-1}$, следовательно энергия активации процесса сорбции увеличивается со следующей последовательностью $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Сорбция ионов металлов происходит за счет электростатического эффекта между катионами металлов и $-\text{SO}_3^-$ на поверхности ионита, а также за счет координационной связи между группами $>\text{NH}$ в составе ионита. В этом случае также важна способность промежуточных ионов металла образовывать координационную связь с ионообменником. Таким

образом, хотя значения энергии адсорбции показывают большую величину энергетического барьера при сорбции ионов Cu^{2+} , чем ионов Ni^{2+} , величина равновесной адсорбции свидетельствует о том, что ионы Cu^{2+} лучше поглощаются ионитом.

Таким образом, проведённые исследования показывают возможность использования полиамфолита на основе поливинилхлорида содержащего как амино-, так и сульфоновые группы в боковой цепи макромолекулы для извлечения ионов металлов из промышленных сточных вод и технологических растворов.

Список литературы:

1. Kowanga K.D., Erastus G., Godfrey O.M., Eliakim M.M. Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using defatted Moringa oleifera seed powder. *The Journal of Photopharmacology*. 2016; 5(2): 71-78.
2. Krim L., Nacer S. and Bilango G. Kinetics of chromium sorption on biomass fungi from aqueous solution. *Am. J. Environ. Sci.*, 2006. 2: 27-32.
3. Yisa J. Heavy metals contamination of road deposited sediments. *Am. J. Applied Sci.*, 2010. 7: 1231-1236.
4. Ong M.C. and Kamruzzaman B.Y. An assessment of metals (Pb and Cu) contamination in bottom sediment from South China Sea coastal waters, Malaysia. *Am. J. Applied Sci.*, 2009. 6: 1418-1423.
5. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. – М.: Наука, 2010. 564 с.
6. Raghav S., Kumar D., Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies of fluoride adsorbed by tetrametallic oxide adsorbent, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 1682–1697.
7. Slavinskaya G.V., Kurenkova O.V. Water supply, sewerage, building construction of water resources protection influence of filter materials on water quality Voronezh State Technical University Issue № 4 (36), 2017 ISSN 2542-0526.
8. Eun Ji Park., Byoung Chul Park., Young Joong Kim., Ali Canlier., Taek Sung Hwang. Elimination and Substitution Compete During Amination of poly (vinyl chloride) with Ehtylenediamine: XPS Analysis and Approach of Active Site Index Article in *Macromolecular Research*. June 2018. DOI: 10.1007/s13233-018-6123-z.
9. Ahmed I.S., Ghonaim A.K., Abdel Hakim A.A., Moustafa M.M., Kamal El-Din A.H. Synthesis and characterization of some polymers for removing of some heavy metal ions of industrial wastewater // *J Appl Sci Res*. 2008; 4: pp. 1946-1958.
10. Лейкин Ю.А., Мясоедов Б.Ф., Лосев В.В., Кириллов Е.А. Модифицированные сорбенты для селективного извлечения аммиака и его производных. // *Хим. Физика*. 2007. Т. 26. № 10. С. 18–33.
11. Brown C.-J., Sheedy, M.: *A new ion exchange process for softening high TDS produced water*, SPE/Petroleum Society of CIM/CHOA, Technical Paper No 78941, Eco-Tec Inc., 2002.
12. Лейкин Ю.А. Исследование в области химии комплексообразующих фосфорсодержащих полимеров трехмерной структуры: Дис. д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 2009. 440 с.
13. Keno David Kowanga., Erastus Gatebe., Godfrey Omare Mauti, Eliakim Mbaka Mauti Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using defatted Moringa oleifera seed powder *The Journal of Phytopharmacology* 2016; 5(2): 71-78.
14. Нецкина О.В. Адсорбция из растворов на твёрдой поверхности Новосибирск 2015;3-15.
15. Foo K.Y., Nameed B.H.: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1), 2-10.
16. Juraev M., Khushvaktov S., Botirov S., Bekchanov D., Mukhamediev M. Kinetics of Sorption of Ca (II) And Mg (II) Ions from Solutions To a New Sulphocathionite. *International Journal of Advanced Science and Technology* Vol. 29, No. 7, (2020), (iyun) pp. 3395-3401 / <https://sersc.org/journals/index.php/IJAST/article/view/21894>.
17. Rengaraj S., Yeon J.W., Kim Y., Yongju, J: Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1–2), 469-477;
18. Rengaraj S., Yeon J.W., Kim Y., Yongju J. Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1–2), 469-477.
19. Хушвактов С.Ю., Жураев М.М., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Сорбция ионов меди (II) и никеля (II) на азот и серосодержащем полиамфолите. // *UNIVERSUM: Химия и биология*. (2019) № 11 (65).
20. Bogdan Bandrabur, Ramona-Elena Tataru-Fărnuș, Liliana Lazăr, Laura Bulgariu, Gheorghe Gutt. Use of strong acid resin Purolite C100E For removing permanent hardness of water – factors affecting cationic exchange capacity *Scientific Study & Research*. 2012, 13 (3), pp 295 – 304.
21. Bekchanov D.J., Mukhamediev M.G., Sagdiev N.J. «Study sorption of heavy metals nitrogen – and- phosphorus containing polyampholytes» “ *American Journal of Polymer Science*” USA, 2016 , № 6. (2). pp 46-49.
22. D. Bekchanov, H. Kawakita, M. Mukhamediev, S. Khushvaktov, M. Juraev. Sorption of Cobalt (II) and Chromium (III) Ions to Nitrogen- and Sulfur-Containing Polyampholyte on the Basis of Polyvinylchloride. *Polymers for Advanced Technologies*. 2021. Vol. 32 (1). pp. 457-470. <https://doi.org/10.1002/pat.5209>
23. Хушвактов С.Ю., Жураев М.М., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Поливинилхлорид асосидаги азот ва олтингургут тутган поликомплексонга оралиқ металл ионларининг сорбцияси. *O'zbekiston kimyo jurnali*, 2020, №4, 36-45 б. (02.00.00., №6).
24. Mittal A., Teotia M., Soni R.K., Mittal J. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: a review, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 376–387.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ПРОДУКЦИИ**Шодмонов Хомиджон Мирзаахмедович**

канд. техн. наук, доцент,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: shohruhakramov46@gmail.com

Сотволдиев Нозимжон Зикийевич

канд. техн. наук, доцент,
Ферганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Фергана

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PRODUCT CULTIVATION TECHNOLOGY**Xomidjon Shodmonov**

Candidate of technical sciences, associate professor
Fergana State University,
Republic of Uzbekistan, Fergana

Nozimjon Sotvoldiev

Candidate of technical sciences, associate professor,
Fergana State University,
Republic of Uzbekistan, Fergana

АННОТАЦИЯ

В статье приведены причины загрязнения сельскохозяйственных продуктов вредными веществами, основные источники, опасные химические загрязняющие вещества и нормирование их концентрации в пищевых продуктах. Изложены основные пути получения экологически чистых продуктов и использование достижения современной биотехнологии.

ABSTRACT

The article presents the reasons for the pollution of agricultural products with harmful substances, the main sources, hazardous chemical pollutants and the regulation of their concentration in food products. The main ways of obtaining environmentally friendly products and the use of the achievements of modern biotechnology are stated.

Ключевые слова: токсикологический, агроэкосистемы, мелиорант, пестицид, тяжелые металлы, концентрация, нейтраль, гумус, микробиологический, химический элемент, компост, биогумус.

Keywords: toxicological, agroecosystems, ameliorant, pesticide, heavy metals, concentration, neutral, humus, microbiological, chemical element, compost, biohumus.

Основная задача озеленения сельского хозяйства - обеспечение экологичности сельхозпродукции, то есть сельхозпродукция безвредна и безопасна для здоровья человека. При переработке экологически чистые продукты должны полностью соответствовать общим гигиеническим, технологическим и токсикологическим стандартам и не представлять опасности для жизни людей и животных, а также окружающей среды.

Загрязнение сельскохозяйственных культур и продуктов животноводства зависит от экологического и токсикологического состояния агроэкосистем. В частности, в результате непрерывной химизации почв (внесение излишков удобрений, пестицидов, мелиорантов) экологическое и биологическое состояние почвы и почвенного покрова нарушается.

Кроме того, промышленные, транспортные и сельскохозяйственные отходы также приводят к загрязнению агроэкосистем различными токсичными химическими элементами и полихлорированными бифенилами, серой и тяжелыми металлами.

Среди химикатов, загрязняющих окружающую среду, наиболее опасными являются тяжелые металлы, к которым относятся свинец, ртуть, кадмий, мышьяк, цинк, никель, причем 90% этих элементов накапливаются в почве и проходят через воду, растения, животных и др. здесь собираются питательные кольца.

Тяжелые металлы, такие как Pb, Hg, Cd, As, Zn, которые являются антропогенными факторами, накапливаются в окружающей среде, вызывая негативные изменения в физиологических процессах организмов в биотопе, замедляя рост и развитие.

В связи с этим одной из важнейших задач в сельском хозяйстве является регулирование количества тяжелых металлов в почве, растении и его урожайности.

Питательные вещества, выращенные в разных сельскохозяйственных условиях. Регулирование концентрации токсичных элементов в рационе, уменьшение их количества в пище - единственный способ сохранить здоровье человека. Поэтому оценка качества кормов и кормов проводится с использованием нормативов допустимой концентрации (РЭК) или допустимого остаточного количества (REQM) или предельно допустимого уровня (MRED) при определении их безопасности для человека и домашнего скота.

Выращивание экологически чистых продуктов в сельском хозяйстве требует своевременных и эффективных агротехнических мероприятий и правильного использования агрохимикатов. Другими словами, благодаря своевременному внесению минеральных и органических удобрений, своевременному внесению биологических методов, засоление, известь, своевременный полив посевов - снизится риск для здоровья человека.

Возделывая почву, человек добывает необходимые ему питательные вещества из своих запасов. Экологическая чистота этих продуктов во многом зависит от эколого-биологического состояния и количества гумуса в почве. То есть абсорбция гумуса из-за его способности набухать образует соединения с тяжелыми и токсичными веществами, ограничивая их перенос в сельскохозяйственную продукцию. Например. Гуминовые кислоты в почве содержат 4% гумуса, который увлажняет 17929 кг железа, 4500 кг свинца, 1517 кг меди, 1012 кг цинка, 913 кг марганца на 1 га.

При выращивании экологически чистых, безопасных продуктов в сельском хозяйстве, когда почвенный раствор менее кислый, менее щелочной, близкий к нейтральному, проникновение токсичных веществ через растения в продукт меньше. С другой стороны, если в почве имеется избыток влаги и высокая плотность почвы (от 0,6-1,0 до 1,3-1,8 г / см³), перенос подвижных металлов из почвы в растения ускоряется, продукт загрязняется, некачественный, не экологически чистый.

Таким образом, такие меры, как увеличение количества гумуса в почве, сохранение нейтральности

окружающей среды, обеспечение зернистости (структуры) почвы, являются основой для создания экологически чистого продукта. В основе этого лежат специальные химические, физические, биологические и агротехнические методы, то есть нормальное использование известкования почвы, калийных удобрений и других средств в этом процессе:

-Тяжелые металлы из почвы до сельскохозяйственных культур, радиоактивные

создание среды (рН = 6-6,5), в которой элементы менее проницаемы или вообще не проницаемы.

-снижение количества поступающих в растение токсикантов за счет образования в почвенном растворе высоких концентраций антагонистических элементов (калия, фосфора, кальция и др.).

Такие подходы, как способность преобразовывать опасные формы токсикантов в безопасные формы путем контроля химических реакций в почве, позволяют получить экологически чистый продукт.

Использование достижений биотехнологии для получения экологически чистой продукции: внесение микробиологических удобрений, внесение промышленных отходов после промышленной переработки, разработка технологии компостирования из отходов животноводства и производство экологически чистых органических удобрений (биогазита), восстановление биологических свойств почвы с их помощью. использование на пахотных землях, повышение урожайности, получение высококачественного и экологически безопасного продукта. Например, при внесении необходимого количества компостных удобрений на 1 га земли за вегетационный период рентабельность производства увеличивается на 13-25%, сохраняется 50-60 кг минеральных удобрений, урожайность овощных культур составляет 10 -20 т / га, зерновых 0,5-0,8 т, урожайность картофеля увеличится на 1,5-2,0 т / га, будет обеспечена сохранность экологической чистоты продукта.

Таким образом, выполнение всех агротехнических мероприятий для каждого вида сельскохозяйственных культур на высоком уровне, правильное использование агрохимикатов в соответствии с научно обоснованными рекомендациями, а также эффективное использование передовых достижений современной биотехнологии является гарантией экологически чистого продукта.

Список литературы:

1. Ергашев А., Эргашев Т. Агроэкология. Ташкент, «Янги аср авлоди», 2006.
2. Назаров М.Н. Выращивание экологически чистых продуктов в сельском хозяйстве Фергана 2000.
3. Азимбоев С.А. Основы сельского хозяйства, почвоведения и агрохимии. Ташкент, «Экономика и финансы», 2006 г.
4. Shuhratjon o'g'li A.S. The relevance and economic efficiency of sugar beet production in the central fergana // Агропроцессинг. – 2019. – Т. 6. – №. 1.
5. Akramov S., Gulomova Y., Mo'minova S. Современные способы повышения эффективности использования воды в овощах.
6. Шодмонов Х.М., Ньматова Ф.Ж. К., Акромов Ш.Ш. У. Эффективность механизации технологических процессов уборки и первичной обработки лука //Universum: технические науки. – 2020. – №. 12-4 (81).

7. SHODMONOV X., AKRAMOV S.H. Sugar-beet is the most valuable technical plant //Scientific journal of the Fergana State University. – 2018. – Т. 1. – №. 2. – С. 94-96.
8. Mirzayeva M., Akramov S., Abdukarimova D. Biology Of Sugar Beet, As Well As The Scientific Basis For The Cultivation Of Ecologically Pure Products //The American Journal of Agriculture and Biomedical Engineering. – 2020. – Т. 2. – С. 7-10.
9. Мирзаева М.А., Акрамов Ш.Ш. У. Биология сортов сахарной свеклы, вредителей, болезней и способы борьбы с ними //Universum: технические науки. – 2020. – №. 11-3 (80).
10. Sh A. The biology of sugar beet, the scientific bases of disease and pests, also rearing ecological health nutrition // Биология и экология. – 2020. – №. 1.
11. Ибрагимов О.О., Акрамов Ш.Ш. Регулирование плодоношением хлопчатника путем удаления части новообразующихся бутонов //Современные научные исследования и разработки. – 2018. – №. 6. – С. 314-315.
12. Shohruh A. The biology of sugar beet, the scientific bases of disease and pests, also rearing ecological health nutrition // Биология ва экология электрон журнали. – 2020. – Т. 2. – №. 1.
13. Назирова Р.М. и др. Интенсивная технология получения РК-удобрении //Современные научные исследования и разработки. – 2018. – №. 3. – С. 415-418.
14. Абдурахмонов С.Ж., Акрамов Ш.Ш., Бахтиёрова Д.Ф. Регулирование плодоношения хлопчатника путем удаления части новообразующихся бутонов // Актуальная наука. – 2018. – №. 11. – С. 18-21.

ЭЛЕКТРОНИКА

DOI - 10.32743/UniTech.2021.93.12.12854

ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В НАНОКРЕМНИИ

Усманова Сайёра Адилловна

доктор философии PhD по хим. наукам,
Научно-исследовательский институт окружающей среды и природоохранных технологий,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мухтаров Адил Позилович

канд. физ.-мат. наук,
Институт ядерной физики АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: amukhtarov@gmail.com

DELOCALIZATION OF ELECTRONS IN NANOSILICON

Sayyora Usmanova

PhD on chemistry,
Research Institute of the Environment and
Nature Protectional Technologies,
Uzbekistan, Tashkent

Adil Mukhtarov

Candidate of Science on physics and mathematics,
Institute of nuclear physics of Uzbekistan Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Электрофизические свойства наноразмерного кремния зависят от степени делокализации электронов на поверхности наночастицы. В работе вводится понятие обобщенного индекса Вайберга-Майёра для выражения степени делокализации электронов в ковалентных структурах. Рассчитаны обобщенные индексы Вайберга-Майера для фуллереноподобных наночастиц кремния от Si₂₀ до Si₇₀ и однослойных нанотрубок кремния различной конфигурации и размера на базе натуральных орбиталей методом функционала локальной плотности. Показано, что устойчивость наночастиц, их энергетические уровни и ароматические свойства коррелируют с обобщенными индексами Вайберга-Майера.

ABSTRACT

Electrophysical properties of nanosized silicon depend on the degree of electron delocalization on the nanoparticle surface. The concept of the generalized Wiberg-Mayer indices to express the degree of electron delocalization in covalent structures introduced in this paper. The generalized Wiberg-Mayer indices are calculated based on the natural orbitals by the local density functional method for fullerene-like silicon nanoparticles from Si₂₀ to Si₇₀ and single-walled silicon nanotubes of various configurations and sizes. It shown that the stability of nanoparticles, their energy levels and aromatic properties correlate with the generalized Wiberg-Mayer indices.

Ключевые слова: делокализация, кремниевые фуллерены и нанотрубки, индекс Вайберга-Майера, ароматичность

Keywords: delocalization, silicon fullerenes and nanotubes, Wiberg-Mayer indices, aromaticity

Введение

XXI век становится веком нанoeлектроники, которое уже начала отеснять микроeлектронику.

Как и в микроeлектронике, основным элементом нанoeлектроники продолжает оставаться кремний,

наноматериалы которого выявили уникальные свойства по молекулярной электропроводимости, возможности построения интегральных схем на одной нанотрубке, фотолюминесцентные свойства и многое другое.

При этом, электрофизические свойства нанокремния зависят от степени делокализации электронов на поверхности наночастиц.

Делокализация π -электронов или π -сопряжение является известным эффектом в теории органических соединений. Также известно явление гиперсопряжения, заключающаяся в делокализации σ -электронов в сопряжении с π -орбиталями. До сих пор ведутся интенсивные поиски эффективного способа количественного выражения степени делокализации электронов. Концепция орбиталей порядка связи, а также формализм проекции связующих орбиталей для разложения одноэлектронной плотности на слои плотности, представляющие электроны, локализованные на атомах, на связях и делокализованные между соседними атомами проанализированы в [1,2]. Индекс делокализации выведенный из квантовой химической топологии Оутералам и др. [3,4] переоценивает ароматичность центральных колец в полиаценах [5], и плохо прогнозирует повышение ароматических свойств на изгибе в пирацилене [6]. Подход, использованный в [7] показывает несуществующий ароматический характер основного состояния (+) - зарядового фуллерена C_{60} . Подходы, принятые в [8] пренебрегают изменениями ароматических свойств в реакции Дильса-Альдера вдоль реакционной координаты. Для выражения степени делокализации при наличии непрерывных π -связей иногда пользуются эффективной длиной сопряжения [9], определяющей длиной непрерывных π -связей, при котором достигается насыщение во входе оптического поглощения. Синаптический порядок определяет валентные аттракторы градиентного поля [10]. Жанеско и другими [11] разработана количественная оценка делокализации электронов в координатном пространстве. Принятая ими функция распространения делокализации электронов определяет числовое значение степени делокализации электронов по координатной длине. Однако, до сих пор не существует корректного способа количественного описания делокализации электронов.

Методика исследования

В данной работе нами введен обобщенный индекс Вайберга-Майера (ОИВМ) [12] для определения степени делокализации электронов. Обобщенный индекс Вайберга-Майера корректно отражает свойства химических связей и может быть легко вычислен на основе результатов квантовохимических программ.

Нами индексы ВМ были вычислены с использованием программы JANPA [13,14] на базе набора натуральных и оптимизированных по свойствам локализованных орбиталей (CLPO). Далее вычисления ОИВМ проводили по следующим правилам,

$$N_{\text{св}} = \sum_1^n (PS)_{\nu\mu} \quad (1)$$

$$N_1 = \sum^3 (PS)_{\nu\mu} \quad (2)$$

$$\Xi_{\text{несв}} = N \times 4 - N_{\text{св}} \quad (3)$$

$$\xi_{\text{несв}} = \Xi_{\text{несв}} / N \quad (4)$$

$$\Xi_{\text{делок}} = N_{\text{св}} - N_1 \quad (5)$$

$$\xi_{\text{делок}} = \Xi_{\text{делок}} / N \quad (6)$$

Здесь, N - количество негибридизованных p -электронов, а также количество атомов кластера; $N_{\text{св}}$ - сумма индексов Вайберга-Майера атомов со всеми другими атомами и выражает степень участия электронов его внешней оболочки в образовании связей; N_1 - сумма индексов Вайберга-Майера атомов с соседними атомами, связанные σ -связью; $\Xi_{\text{несв}}$ - сумма индексов Вайберга-Майера несвязанных негибридизованных валентных p -электронов; $\Xi_{\text{делок}}$ - сумма индексов Вайберга-Майера, являющийся показателем степени делокализации электрона; $\xi_{\text{делок}}$ - индекс Вайберга-Майера делокализации, приходящийся на каждый π -электрон; $\xi_{\text{несв}}$ - индекс Вайберга-Майера несвязанных электронов на каждый негибридизованный валентный p -электрон.

Результаты исследования

Мы рассматривали фуллереноподобные кремниевые частицы, содержащие от 20 до 70 атомов. В таблице 1 приведены обобщенные индексы Вайберга-Майера, принятые для выражения несвязанных и делокализованных электронов для фуллереноподобных кластеров кремния.

Таблица 1.

Обобщенные индексы Вайберга-Майера для различных полых кластеров Si

N	$N_{\text{св}}$	N_1	$\Xi_{\text{несв}}$	$\Xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{несв}}$
20	77,00	64,69	3,00	12,31	0,72	0,15
24	92,13	75,81	3,87	16,31	0,81	0,16
32	125,25	108,51	2,75	16,74	0,57	0,09
40	157,63	139,17	2,37	18,45	0,49	0,06
50	197,78	176,37	2,22	21,41	0,45	0,04
60	238,17	215,69	1,83	22,47	0,39	0,03
70	275,34	244,79	4,66	30,55	0,47	0,07

Из рис.1 видно, что с ростом размера кластера, степень делокализации и несвязанности электронов валентных оболочек уменьшаются до тех пор, пока размер не достигнет 60 атомов, затем снова плавно растет. Данная тенденция нарушается фуллереном Si_{24} . Уменьшение степени делокализации π -электронов с ростом размера кластера показывает, что в кремниевых сферических системах, в отличие от углеродных, кривизна структуры ведет к повышению перекрывания р-орбиталей и последующему увеличению делокализации электронов. Однако рост

делокализации электронов ведет к дестабилизации структур с ненулевой кривизной. В этом проявляется антиароматичность подобных структур и любая делокализация в таких молекулах ведет к понижению энергии связей между атомами. Таким образом, кремниевые фуллерены Si_{20} и Si_{60} являются наиболее стабильными среди других форм из-за минимального количества свободных относительно р-электронов, не участвующих в образовании связей между атомами и наименьшего значения степени делокализации π -электронов.

Рисунок 1. Диаграмма изменения степени делокализации и несвязанности электронов в зависимости от размера кремниевого фуллерена

Результаты расчетов показывают, что углеродные фуллерены образуют π -связи с ОИВМ равным $\sim 1,30$, аналогичным значениям ОИВМ для молекулы бензола. Индекс несвязанных электронов $\xi_{\text{несв}}$ составляет для C_n фуллеренов 0,01 и это значение является разностью эффективного заряда атома и суммы всех индексов ВМ данного атома. В случае фуллереноподобных кластеров кремния, $\xi_{\text{несв}}$ составляет от 0,03 для Si_{60} до 0,16 для Si_{24} , что указывает на частичное образование π -связи и означает долю несвязанного состояния валентных негибризованных р-орбиталей кремния, что придает кластеру радикальный характер.

В (n,0) нанотрубках (Табл.2) показатель несвязанных электронов для трубки малого диаметра составляет 0,14 и он уменьшается до нуля с увеличением ширины трубки. Наблюдается также уменьшение показателя делокализованных электронов. Следует заметить, что значение энергии когезии атомов в (3,0)-нанотрубке (Рис.2) резко отличается от энергии для последующих скорее из-за высокого значения показателя несвязанных электронов. В (5,0) и (7,0) значение $\xi_{\text{несв}} \approx 0$, не образующих химические связи электронов почти нет, следовательно, энергия связи между атомами растет.

Таблица 2.

Обобщенные индексы Вайберга-Майера для (n,0) Si

Тип нанотрубки	N	N _{св}	N ₁	$\xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{несв}}$
(3,0)	4,00	3,86	3,05	0,81	0,14
(5,0)	4,00	3,97	3,51	0,46	0,03
(7,0)	4,00	4,00	3,66	0,34	0

Однако, следует учесть, что энергия когезии состоит из вкладов энергии ковалентных σ -связей, энергии углового напряжения ковалентных связей, основной энергии, и наконец, энергии π -связей и их делокализации, а также вклада кулоновской корреляции свободных, несвязанных валентных

электронов. Поэтому уменьшение делокализации электронов приводит к снижению значения энергии химической связи. Высокая делокализация электронов в нанотрубках такого типа приводит к сужению щели между ВЗМО и НСМО и повышает электронную проводимость.

Таким образом, металлический характер электропроводимости нанотрубок (n,0) типа хорошо

объясняется высокой степенью делокализации π -электронов в таких структурах.

Таблица 3.

Обобщенные индексы Вайберга- Майера для (n,n) Si

Тип НТ	N	N _{св}	N ₁	$\xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{несв}}$
(3,3)	4,06	3,90	3,40	0,50	0,16
	3,89	3,77	3,40	0,23	0,12
(5,5)	4,06	3,93	3,55	0,38	0,13
	3,89	3,87	3,56	0,31	0,02
(7,7)	4,04	3,89	3,50	0,39	0,15
	3,96	3,83	3,47	0,36	0,13

Рисунок 2. Диаграмма зависимости обобщенного индекса делокализации (DL) и несвязанности (UL) электронов для Si НТ в (n,0) (слева) и (n,n) типа (справа)

В нанотрубках (n,n) типа атомы подразделяются на два типа, отличающиеся друг от друга зарядом на атомах, показателями делокализации и несвязанности электронов.

Если показатель несвязанных электронов оказывается относительно постоянной величиной для всех размеров трубок, показатель делокализованных электронов для двух типов атомов сильно отличаются и имеют тенденцию к сближению с ростом диаметра трубки. По мере увеличения ширины (n,n) - нанотрубки, разбросы значений в показателе делокализации $\xi_{\text{делок}}$ и несвязанности электронов $\xi_{\text{несв}}$

сглаживаются, что связано с приближением значения угла к прямому между валентными σ -связями и несвязанной p-орбиталью.

Сглаживание разности в делокализации приводит к небольшому сужению щели между ВЗМО и НСМО.

Сравним значения $\xi_{\text{делок}}$ и $\xi_{\text{несв}}$ полученные для кремниевых нанотрубок с показателями для молекулы бензола, являющегося эталоном делокализации в молекулах, и углеродных нанотрубок. Для молекулы бензола $\xi_{\text{делок}} = 0,20$ и $\xi_{\text{несв}} = 0,04$, для углеродной (3,0) нанотрубки $\xi_{\text{делок}} = 0,60$ и $\xi_{\text{несв}} = 0,004$.

Таблица 4.

Обобщенные индексы Вайберга-Майера для нанотрубок кремния

	Энергия когезии, эВ	Диэдральный угол, град	$\xi_{\text{делок}}$	$\xi_{\text{несв}}$
(3,3)	-4,84	59,6	0,50	0,16
(5,5)	-4,90	36,9	0,38	0,13
(7,7)	-4,90	24,2	0,39	0,15
(3,0)	-4,65	54	0,81	0,14
(5,0)	-4,84	36	0,46	0,03
(7,0)	-4,90	49	0,34	0

В таблице 4 приведены сравнительные результаты по энергиям когезии, диэдральным углам, индексам делокализации и несвязанных электронов. Отсюда видно, что с уменьшением делокализации электронов энергия когезии нанотрубок растет, что является доказательством антиароматических свойств нанотрубок.

Заключение

В статье предложен обобщенный индекс Вайберга-Майера для определения степени делокализации электронов. Индексы Вайберга-Майера были вычислены с использованием программы JANPA на базе набора натуральных и оптимизированных по свойствам локализованных орбиталей.

Применение обобщенных индексов Вайберга-Майера к фуллереноподобным наночастицам и нанотрубкам кремния привело к следующим результатам. Найдено, что показатели делокализации и несвязанности электронов валентных оболочек

имеют наименьшее значение для фуллереноподобного нанокремния, содержащего 60 атомов. Нами выявлено, что уменьшение делокализации π -электронов с ростом размера кластера в кремниевых сферических системах связано с кривизной структуры, которая влияет на степень перекрывания p -орбиталей. Также обнаружено, что фуллереноподобные и нанотрубчатые структуры кремния делокализация проявляют свойства антиароматичности по причине дестабилизации структур с ненулевой кривизной при делокализации π -электронов. Высокая степень делокализации π -электронов в кремниевых нанотрубках ($n, 0$) - типа хорошо объясняет металлический характер электропроводимости этих трубок. Трудности экспериментального синтеза и нестабильность одностенных кремниевых нанотрубок малого диаметра хорошо согласуются с высокой степенью делокализации электронов и радикальным характером атомов нанотрубок.

Список литературы:

1. Szczepanik D.W. et al. Electron delocalization index based on bond order orbitals //Chemical Physics Letters. – 2014. – Т. 593. – С. 154-159.
2. Szczepanik D.W. A new perspective on quantifying electron localization and delocalization in molecular systems // Computational and Theoretical Chemistry. – 2016. – Т. 1080. – С. 33-37.
3. Outeiral C. et al. Revitalizing the concept of bond order through delocalization measures in real space //Chemical science. – 2018. – Т. 9. – №. 25. – С. 5517-5529.
4. Poater J. et al. Theoretical evaluation of electron delocalization in aromatic molecules by means of atoms in molecules (AIM) and electron localization function (ELF) topological approaches //Chemical reviews. – 2005. – Т. 105. – №. 10. – С. 3911-3947.
5. Krygowski T.M.; Cyranski M.K.; Czarnocki Z.; Hafelinger G.; Katritzky A.R. Tetrahedron 2000, 56, 1783.
6. Poater J.; Sola` M.; Viglione R.G.; Zanasi R.J. Org. Chem. 2004, 69, 7537.
7. Huckel E.Z. Physik 1931, 70, 104. Huckel E.Z. Physik 1931, 72, 310. Huckel E.Z. Physik 1932, 76, 628. Huckel E.Z. Elektrochemie 1937, 43, 752
8. Matito E.; Poater J.; Duran M.; Sola` M. J. Mol. Struct.(THEOCHEM) 2005, 727, 165.
9. Edelmanna M.J. et al. Effective Conjugation Length (ECL) in Poly (triacetylene) s //transition. – Т. 3. – С. 3.6.; Meier H., Stalmach U., Kolshorn H. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers //Acta Polymerica. – 1997. – Т. 48. – №. 9. – С. 379-384.
10. Savin A., Silvi B., Colonna F. Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds // Canadian journal of chemistry. – 1996. – Т. 74. – №. 6. – С. 1088-1096.
11. Janesko B.G., Scalmani G., Frisch M.J. How far do electrons delocalize? //The Journal of chemical physics. – 2014. – Т. 141. – №. 14. – С. 144104.
12. Mayer I. Bond order and valence indices: A personal account // Journal of computational chemistry. – 2007. – Т. 28. – №. 1. – С. 204-221.
13. Ю. Николаенко, Л.А. Булавин, Д.М. Ховорун; JANPA: кроссплатформенная реализация с открытым исходным кодом Natural Population Analysis на платформе Java, вычислительная и теоретическая химия (2014), V.1050, P.15-22, DOI: 10.1016 / j.comptc.2014.10.002, <http://janpa.sourceforge.net>
14. Ю. Николаенко, Л.А. Булавин; Локализованные орбитали для оптимального разложения молекулярных свойств, Int J Quantum Chem. (2019), Vol. 119, page e25798

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

№ 12(93)
Декабрь 2021

Часть 5

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+