ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.41

М. Р. ИБРАГИМОВА, Т. А. АЗИЗОВ, А. Г. ПОГОСЯН, О. И. СЕМЕНОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКОТИНАТА КАЛЬЦИЯ С АМИДАМИ

ИОНХ АН РУз, г.Ташкент, ул. М.Улугбека 77а, E-mail: mavluda@gmail.com

Дата поступления 05.12.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* В современной координационной химии в разделе химии твердого тела металлокомплексы, содержащие в лигандном окружении разные N,O-донорные центры, занимают особое место. Они являются хорошими моделями для изучения проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений благодаря специфическому действию их окружения на стереохимию полиэдров.

Цель. Определение условий синтеза, установление состава и строения координационных соединений амидов и никотинамида с никотинатом кальция. Изучение термического поведения смешанноамидных координационных соединений никотината кальция.

Методология. Дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, элементный анализ.

Научная новизна. Впервые синтезированы два новых координационных соединения никотината кальция с CH_3CONH_2, $CO(NH_2)_2$, $H_2NCONHNO_2$, $NC_4H_5CONH_2$. Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии установлены индивидуальность синтезированных комплексных соединений, способы координации лигандов, никотинатной группы и геометрия координационного узла. Изучено термическое поведение синтезированных соединений и идентифицированы продукты термолиза.

Полученные данные. Состав синтезированных соединений установлен методом элементного анализа. Сравнением межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей свободных молекул ацетамида, карбамида, нитрокарбамида, никотинамида, моногидрата никотината кальция и синтезированных координационных соединений доказана индивидуальность соединений составов $Ca(NC_4H_5COO)_2{\cdot}CH_3CONH_2{\cdot}H_2NCONHNO_2{\cdot}0.5H_2O$, $Ca(NC_5H_4COO)_2{\cdot}CO(NH_2)_2{\cdot}NC_4H_5CONH_2$. На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что молекулы амидов кислот, анионы никотиновой кислоты координируются через атом кислорода, а никотинамид координируется через атом азота пиридинового кольца.

Ключевые слова: координация, центральный атом, рентгенофазовый анализ, индивидуальность, термическое поведение.

Особенности:

-механохимическим способом получены комплексные соединения никотината кальция;
-индивидуальность синтезированных комплексов доказана рентгенофазовым методом;
-центры координации, дентатность кислотного остатка доказаны данными ИК-спектроскопии;
-дериватографическим анализом изучено термическое поведение комплексных соединений.

Введение. Важной проблемой химии координационных соединений на современном этапе её развития является исследование различных свойств препаратов, синтезированных из физиологически активных веществ – производных амидов и тиоамидов с ионами макрометаллов, включающая синтез, изучение строения и свойств комплексных соединений [1]. Это связано с большими возможностями их практического использования в различных отраслях народного хозяйства. Изучение координационных соединений целесообразно не только с целью расширения областей их практического приме-

нения, но и для решения фундаментальных задач химической науки, включающих вопросы, связанные с природой химической связи и строения[2].

Следовательно, проведение поисков по синтезу новых координационных соединений с биологически активными молекулами является весьма актуальным [3]. Амиды карбоновых кислот- ацетамид, карбамид, нитрокарбамид и амид никотиновой кислоты в своём составе содержат донорные атомы и способствуют образованию координационных соединений с ионами металлов. При этом анион органических кислот в зависимости от условий синтеза, природы металлов и состава комплексов проявляет многообразные способы координации [4]. Многочисленные работы по исследованию координационных соединений p, d и f-металлов с амидами кислот посвящены комплексам с однородными лигандами [5]. В литературе отсутствуют данные о смешанноамидных координационных соединениях никотината кальция с ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом, нитрокарбамидом и никотинамидом. Не показаны причины конкурентной координации лигандов, анионов кислот и молекул воды вокруг центрального атома [6]. Для решения этих проблем в качестве комплексообразователей нами выбран никотинат кальция, поскольку по изменению природы органических лигандов удобно судить об их способности к комплексообразованию. В связи с вышеуказанным, целью данной работы явилось осуществление синтеза смешанноамидных комплексных соединений никотината кальция с ацетамидом, карбамидом тиокарбамидом, никотинамидом и установление состава, индивидуальности, способов координации органических лигандов и изучение термического поведения новых соединений.

Методы и материалы. Синтез проводили механохимическим способом, растиранием смеси никотинат кальция:амид 1:амид2 в мольном соотношении 1:2:2 в течение 20 минут при комнатной температуре в шаровой мельнице с рабочими телами 2-5 (объем мельницы 1.0л) [7]. Все смешанноамидные комплексы магния с амидами получены по вышеприведенному способу. При синтезе комплексного соединения состава $Ca(NC_4H_5COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot H_2NCONHNO_2 \cdot 0.5H_2O$ перетирали 1.5115г (0.005 моль) моногидрата никотината кальция с 0.2954г (0.005 моль) ацетамида и 0.5253 г (0.005 моль) нитрокарбамида в агатовой ступке в течение 3 часов. Выход продукта составляет 96.54%.

Смешанноамидное комплексное соединение состава $Ca(NC_5H_4COO)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot NC_4H_5CONH_2$ синтезировано путем интенсивного перемешивания 1.5115 г (0.005 моль) $Ca(NC_5H_4COO)_2 \cdot H_2O$ с 0.3004 г (0.005 моль) карбамида и 0.6103 г (0.005 моль) никотинамида в агатовой ступке при комнатной температуре в течение 3 часов. Выход продукта составляет 94.78%.

Анализ синтезированных соединений на содержание кальция проводили согласно [8]. Азот определяли по методу Дюма [9], углерод и водород сжиганием в токе кислорода (табл.1). Для установления индивидуальности синтезированных соединений снимали рентгенограммы на установке ДРОН-2.0 с Cu- антикатодом[10]. Для расчета межплоскостных расстояний использовались таблицы [11,12], а относительная интенсивность линии I/I_1 определялась в процентах от наиболее сильно выраженного рефлекса в максимуме. ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000см$^{-1}$ на спектрометре AVATAR-360 фирмы “Nicolet”.

Термический анализ проводили на дериватографе системы F.Paulik- J.Paulik-L.Erdey[13] со скоростью 9 град/мин, и навеской 0.102-0.143 г при чувствительности гальвонометров Т-900, ТГ-200, ДТА, ДТГ-1/10. Запись осуществляли в атмосферных условиях. Держателем служил платиновый тигель диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3.

Результаты и обсуждение. В таблице 1 представлены результаты проведенного элементного анализа смешанноамидных координационных соединений никотината кальция на содержание в них Ca и N.

Таблица 1. Результаты элементного анализа смешанноамидных координационных соединений никотината кальция

№	Соединения	Ca, %		N, %		C, %		H, %	
		Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.
1	$Ca(NC_4H_5COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot H_2NCONHNO_2 \cdot 0,5H_2O$	8.83	8.76	18.49	18.37	39.52	39.39	3.82	3.75
2	$Ca(NC_5H_4COO)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot NC_4H_5CONH_2$	8.70	8.59	17.96	18.02	49.04	48.92	4.01	3.89

Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей моногидрата никотината кальция, ацетамида, карбамида, нитрокарбамида, никотинамида и координационных соединений составов $Ca(NC_4H_5COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot H_2NCONHNO_2 \cdot 0.5H_2O$, $Ca(NC_5H_4COO)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot NC_4H_5CONH_2$ показало, что новые координационные соединения существенно различаются между собой и от подобных им исходных соединений [14]. Следовательно, синтезированные комплексы никотината кальция имеют индивидуальные кристаллические решётки (табл.2).

Таблица 2. Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий смешанноамидных комплексных соединений никотината кальция

Соединение	d,Å	I,%	d,Å	I,%	d,Å	I,%	d,Å	I,%	d,Å	I,%
$Ca(NC_5H_4COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot H_2NCONHNO_2 \cdot 0,5H_2O$	15.73	2	4.35	4	2.93	5	2.16	2	1.712	3
	14.89	2	4.29	3	2.90	6	2.10	4	1.700	2
	12.59	2	4.18	3	2.88	8	2.08	6	1.678	4
	11.02	2	4.03	26	2.81	3	2.05	3	1.622	2
	9.80	1	3.96	100	2.73	2	2.02	3	1.573	2
	8.96	1	3.84	47	2.68	3	1.992	3	1.549	2
	8.48	1	3.68	5	2.63	34	1.962	3	1.515	2
	7.85	9	3.59	34	2.53	14	1.943	2	1.462	2
	7.12	30	3.50	6	2.51	8	1.925	3	1.415	1
	6.51	2	3.42	1	2.40	3	1.897	1	1.408	1
	6.15	2	3.36	2	2.37	5	1.877	5	1.393	1
	5.97	2	3.29	2	2.31	8	1.865	2	1.352	1
	5.75	5	3.20	2	2.28	2	1.854	2	1.327	1
	5.26	2	3.07	12	2.26	3	1.826	7		
	5.08	2	3.02	8	2.23	6	1.807	1		
	4.53	20	2.96	2	2.20	5	1.757	2		
$Ca(NC_5H_4COO)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot NC_5H_4CONH_2$	16.68	5	5.12	7	2.99	6	2.24	8	1.689	4
	15.73	5	5.05	10	2.97	10	2.21	6	1.665	2
	14.79	6	4.81	5	2.93	10	2.18	3	1.649	2
	14.31	5	4.61	22	2.90	16	2.15	2	1.635	2
	12.17	5	4.43	5	2.82	4	2.12	7	1.604	2
	11.54	3	4.34	5	2.80	6	2.10	7	1.589	2
	11.08	4	4.22	4	2.74	6	2.06	4	1.575	2
	10.07	5	4.07	26	2.70	6	2.03	4	1.556	2
	9.63	4	3.99	100	2.68	8	1.985	4	1.532	2
	8.82	5	3.92	42	2.64	41	1.971	6	1.518	2
	8.51	4	3.88	41	2.63	12	1.953	4	1.500	2
	8.02	8	3.72	8	2.57	5	1.928	3	1.479	2
	7.26	26	3.61	31	2.55	15	1.908	4	1.460	2
	6.90	3	3.55	10	2.53	7	1.886	7	1.449	1
	6.70	3	3.50	13	2.49	3	1.874	4	1.427	2
	6.40	5	3.40	27	2.47	3	1.864	4	1.408	2
	6.31	5	3.32	9	2.41	8	1.833	7	1.396	1
	6.05	4	3.27	3	2.39	8	1.817	3	1.382	1
	5.84	7	3.20	8	2.36	3	1.797	2	1.368	1
	5.75	7	3.15	2	2.32	12	1.766	3	1.357	2
	5.50	12	3.10	15	2.31	5	1.723	3	1.44	1
	5.20	8	3.05	5	2.28	7	1.712	2	1.329	1

Исследованы ИК-спектры свободных молекул лигандов и синтезированных соединений. С переходом в координированное состояние в молекуле ацетамида высокочастотная полоса связи C=O понижается на 28 $см^{-1}$, а значение частоты связи C-N повышается на 16 $см^{-1}$, что свидетельствует о координации ацетамида через атом кислорода карбонильной группы. Сравнением ИК-спектров поглощения свободных молекул карбамида и комплексного соединения состава $Ca(NC_5H_4COO)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot NC_4H_5CONH_2$ установлена координация молекулы карбамида через атом кислорода карбонильной группы. Об этом свидетельствует уменьшение частоты связи C=O на 45 $см^{-1}$

и увеличение частоты валентного колебания связи C-N на 10 см$^{-1}$ в случаях координированного состояния молекулы карбамида (рис.1). ИК-спектр поглощения свободной молекулы нитрокарбамида вместе с другими частотами имеет две характеристические частоты при 1704 - ν (CO) и 1466- ν (CN). Указанные частоты претерпевают изменения, когда молекула нитрокарбамида координируется через атом кислорода карбонильной группы. Частота валентного колебания связи C=O понижается на 42 см$^{-1}$, а вторая частота повышается на 6 см$^{-1}$. В ИК-спектре поглощения свободной молекулы никотинамида имеется достаточное количество частот, и частота ν(кольца) наблюдается при 1593 см$^{-1}$, которая в случае комплекса значительно повышается. Полосы поглощения при 1029-$\nu_к$ и 703- $\nu_к$(CCN) см$^{-1}$ принадлежащие к колебаниям кольца, расщепляются. Указанные изменения могут быть свидетельством координации никотинамида через гетероатом азота пиридинового кольца (рис.2.). Полосы при 3200-3400 см$^{-1}$ подтверждают наличие в молекуле кристаллизационной воды. Значение разности частот ν_{as} (COO)- ν_s (COO) обоих соединений меньше 150 см$^{-1}$, что соответствует бидентатно-циклической координации двух карбоксилатных фрагментов аниона никотиновой кислоты[15].

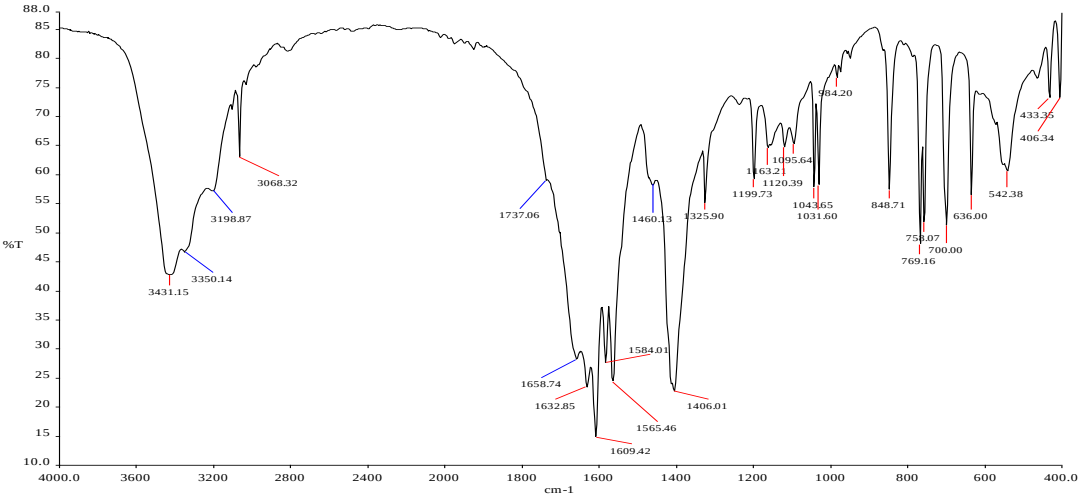


Рис.1. ИК-спекр поглощения разнолигандного комплексного соединения $Ca(NC_4H_5COO)_2 \cdot CH_3CONH_2\ H_2NCONHNO_2 \cdot 0{,}5H_2O$

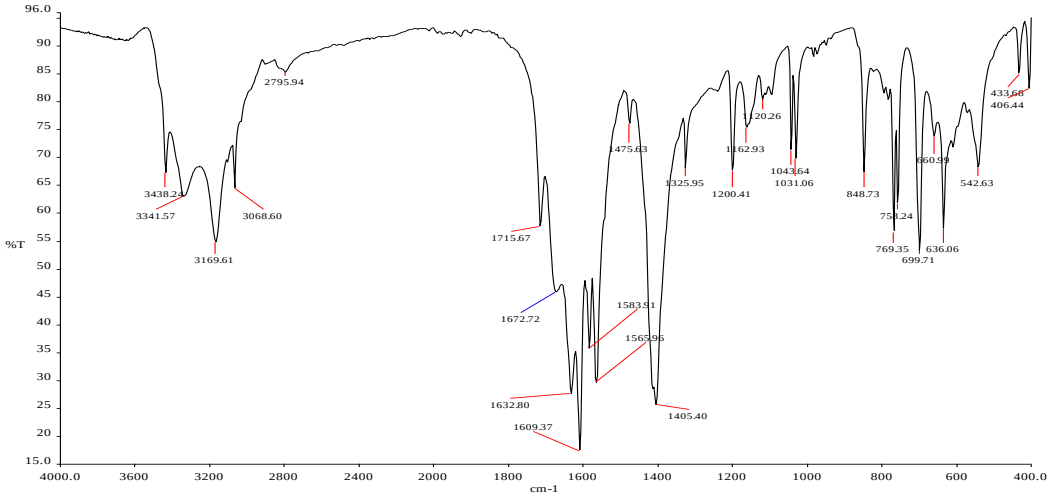


Рис.2. ИК-спекр поглощения разнолигандного комплексного соединения $Ca(NC_5H_4COO)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot NC_4H_5CONH_2$

Изучено термическое поведение синтезированных смешанноамидных комплексных соединений. На кривой нагревания соединения состава $Ca(NC_5H_4COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot \cdot H_2NCONHNO_2 \cdot 0.5H_2O$ обнаружены шесть эндотермических эффектов при 80, 130, 155, 195, 252, 790°C и шесть экзотермических эффектов при 342, 362, 415, 440, 590, 685°C. Первый эндоэффект соответствует плавлению соединения. Второй эндоэффект протекает с удалением 0.5 молекулы воды. Последующие термоэффекты соответствуют удалению координированной молекулы ацетамида, разложению координированной молекулы нитрокарбамида и двух групп никотинатных фрагментов. В температурных диапазонах 150-190, 190-233, 233-270, 270-355, 355-410, 410-420, 420-450, 450-640, 640-720, 720-840°C потери

массы составляют 2.83; 9.72; 12.96; 5.26; 6.48; 1.21; 2.02; 35.63; 0.81; 7.57%, соответственно. Общее значение потери в интервале температур 100-840°С по кривой термогравиметрии составляет 86.64%.

Термическое поведение безводного комплексного соединения состава $Ca(NC_5H_4COO)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot NC_5H_4CONH_2$ показало, что по кривой нагревания данного соединения обнаружены четыре эндотермических эффекта при 142, 240, 295, 800°С и пять экзотермических эффектов при 345, 427, 500, 590, 683°С. Первый эндоэффект соответствует плавлению комплексного соединения. Наличие последующих термоэффектов обусловлено ступенчатым разложением координированных молекул карбамида, никотинамида и двух никотинатных фрагментов. В интервалах температур 150-285, 285-315, 315-390, 390-460, 460-510, 510-640, 640-760, 760-840°С потери массы соответственно составляют 22.91; 8.73; 1.45; 0.73; 1.09; 38.91; 4.00; 11.17%. Общее значение убыли массы в интервале температур 150-840°С по кривой термогравиметрии составляет 89.09%.

Заключение. Разработаны условия синтеза, выделены в твердом состоянии два смешанноамидных координационных соединения никотината кальция с ацетамидом, карбамидом, нитрокарбамидом и никотинамидом. С помощью рентгенофазового, колебательной спектроскопии, дериватографического анализов доказаны индивидуальность, способы координации молекул ацетамида, карбамида, нитрокарбамида, никотинамида, никотинатных фрагментов и термическое поведение синтезированных соединений. Центральный атом окружён шестью атомами кислорода и имеет геометрическую конфигурацию искажённого октаэдра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozlevcar B., Lah N., Leban I., Turel I., Segedin P., Petric M., Pohleven F., White A., Williams D., Giester G. Fatty Acid Copper(II) Carboxylates with Nicotinamide – Characterization and Fungicidal Activity. Crystal Structures of Two Heptanoate Forms and Nonanoate//Croatica Chemica acta. -1999.-72. -P. 427-441.
2. O. Azizov, Z. Kadirova, T. Azizov, S. Tolipov, B. Ibragimov. Catena-poly [[aqua(benzoato-k2O,O`) (benzoic acidkO) calcium]-μ3-benzoato-k4O:O,O`:O`] // Acta Cryst. -2011. -E67. -P. 597
3. Ibragimova M.R. Coordination compounds of nickel-nicotinate with some acid amides // American Chemical Science Journal. -2016. -14(2). -P. 1-7.
4. Y.Liua, J. Wangb, R.Yanga, X. Xuc. Hydrothermal synthesis, crystal structure and antimicrobial activity of the nicotinate cobalt complex // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. -2013. -5(12). -P. 515-519
5. Ибодуллоева М.И., Азизов Т.А. О комплексном соединении никотината цинка с карбамидом // Актуальные проблемы современной науки. -М. -2011.- №2(58).-С.172-173.
6. Ibragimova M.R., Abdullaeva F.A., Khasanov Sh.B., Azizov T.A. Acid amide coordination compounds of magnesium nicotinate // Journal of Chemical Technology and Metallurgy.-Sofia. -2016. Vol. 51. -№1.-P. 47-52.
7. Ana Lazuen Garay, Anne Pichon and Stuart L. Solvent-free synthesis of metal complexes // Chemical Society Reviews. -2007. -36. -P. 846-855.
8. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа. -Минск: Новое Знание, 2011. - 542 с.
9. Баженова Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений. – Екатеринбург: 2008. - 356 с.
10. Якимов И.С., Дубинин П.С. Количественный рентгенофазовый анализ.- К.: ИПК СФУ, 2008. – 25 с.
11. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия.- Москва, 2005. – 589 с.
12. Кузьмичева Г.М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении. -М: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005.-Ч.1. – 90 с.
13. Gabbott P.(ed.) Principles and Applications of Thermal Analysis. -Singapore: Wiley-Blackwell, 2008. - 480 p.
14. Ибрагимова М.Р., Азизов Т.А., Хасанов Ш.Б. Синтез и исследование смешаннокарбамидных координационных соединений никотинатов магния и кальция// Химическая промышленность.-Россия -2015. -№4.-С.176-182.
15. Шульгин В.Ф., Сотник С.А., Конник О.В. Синтез спейсерированных трехъядерных комплексов на основе тримезината меди(II) // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия».-Симферополь. -2010. – Т. 23 (62). -№2. - С. 263-269.

М. Р. Ибрагимова, Т. А. Азизов, А. Г. Погосян, О. И. Семенова

КАЛЦИЙ НИКОТИНАТНИНГ АМИДЛАР БИЛАН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши.* Замонавий координацион кимёнинг қаттиқ жисм кимёси бўлимида лиганд қуршовида N,O-донор марказли турли лигандлар тутган металлокомплекслар алоҳида ўрин эгаллайди. Улар полиэдрлар стереокимёсига ўзига хос таъсирига кўра комплекс бирикмалар кимёсида рақобатли координация муаммосини ўрганишда яхши моделлар бўлади.

Ишнинг мақсади. Синтез шароитини белгилаш, кальций никотинатнинг амидлар, никотинамид билан координацион бирикмаларини таркиби ва тузилишини аниқлаш, термик хусусиятларини ўрганиш.

Методология. Дифференциал термик анализ, рентгенфазавий анализ, ИҚ-спектроскопия.

*Илмий янгилиги.*Олинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши, органик лигандларнинг кординацияланиш услублари ва координацион тугун геометрияси рентгенфазовий тахлил ва ИҚ-спектроскопия усуллари билан исботланади. Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг термик хоссалари ўрганилади.

Олинган натижалар. Синтез қилинган бирикмаларнинг таркиби элемент анализ орқали топилди. Эркин лиганд молекулаларининг, кальций никотинат ҳамда синтез қилинган координацион бирикмаларнинг текисликлар орасидаги масофаси ва нисбий сезгирлигини солиштириш натижасида $Ca(NC_4H_5COO)_2{\cdot}CH_3CONH_2{\cdot}H_2NCONHNO_2{\cdot}0.5H_2O$, $Ca(NC_5H_4COO)_2{\cdot}CO(NH_2)_2{\cdot}NC_4H_5CONH_2$ таркибли бирикмаларнинг индивидуаллиги исботланган. ИҚ- спектроскопия методи орқали амид молекулалари, никотин кислота аниони кислород атоми орқали, никотинамид гетероҳалкадаги азот атоми билан координацияга учраши аниқланган.

Калит сўзлар: координация, марказий атом, рентгенфазавий таҳлил, индивидуаллик, термик хусусият.

Хусусиятлари:

-кальций никотинатнинг комплекс бирикмалари механо-кимёвий усул билан синтез қилинган;

-синтез қилинган бирикмаларнинг индивидуаллиги рентгенфазавий метод билан исботланган;

-координация марказлари, кислота қолдиғининг дентатлиги ИҚ-спектроскопияси билан исботланган;

-комплекс бирикмаларнинг термик хусусиятлари деиватографик анализ билан ўрганилган.

M. R. Ibragimova, T. A. Azizov, A. G. Pogosyan, O. I. Semenova

COMPLEX COMPOUNDS OF CALCIUM NICOTINATE WITH AMIDES

Abstract. *Background.* In modern coordination chemistry in the section of solid state chemistry metal complexes containing in their ligand environment different N,O-donor centers take a special place. They are good models for the study of competitive coordination problems in the chemistry of complex compounds due to the specific action of their environment on the stereochemistry of polyhedrons.

Purpose. Determination of the synthesis conditions, the establishment of the composition and structure of coordination compounds with amide, nicotinamide and calcium nicotinate. The study of the thermal behavior of new calcium coordination compounds.

Methodology. Differential thermal analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, elemental analysis.

Originality. For the first time two new coordination compounds of calcium nicotinate with CH_3CONH_2, $CO(NH_2)_2$, $H_2NCONHNO_2$, $NC_4H_5CONH_2$ are synthesized. Composition, individuality, the coordination mode of acid amides` and nicotinate molecule fragments were found out. Coordination of organic ligands, coordination environment of central ion of synthesized compounds were proved by vibrational spectroscopy methods. Thermal behavior of the synthesized compounds was studied too.

Findings. Composition of synthesized compounds is set by elemental analysis. Comparative consideration of interplanar space and relative intensities of free molecules of amide acids, calcium nicotinate and synthesized complexes shows that new coordination compounds differ from each other and original components as they possess individual crystal lattices. On the basis of IR spectroscopy the data collected show that the molecules of amides, nicotinic anions are coordinated around central atom through the oxygen atom and nicotinamide through the nitrogen atom of the pyridine ring.

Keywords: coordination, central atom, X-ray analysis, individuality, thermal behavior.

Highlights:
- calcium complexes were synthesized by mechanochemical method;
- individuality of synthesized complexes was proved by X-ray analysis;
- coordination centers, denticity of acid residue were revealed by IR;
- thermal behavior of synthesized compounds was studied.

УДК 541.183: 66.066

Д. Ж. ЖУМАЕВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ

ИОНХ АН РУз, г.Ташкент, ул. М.Улугбека 77а, E-mail: d.jumayeva@list.ru

Дата поступления 28.10.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Для очистки промышленных сточных вод одним из эффективных способов является адсорбционный метод, основанный на использовании адсорбентов, полученных из различного сырья (торф, глина, угли и т.д.). Наиболее широко применяемыми адсорбентами являются активированные угли, но они в основном импортные, не всегда эффективные и относительно дорогие.

Цель. На основе местных углей получение высокоэффективных дешевых адсорбентов и изучение их физико-химических и адсорбционных свойств.

Методология. ИК-спектральным методом изучены функциональные группы исходных и активированных углей. Адсорбционная емкость их в отношении меди определена по разности концентраций растворов на иономере И-160МИ.

Научная новизна. На основе местных углей получены новые угольные адсорбенты, изучена зависимость их физико-химических и адсорбционных свойств от природы функциональных групп.

Полученные данные. С использованием физико-химических методов анализа охарактеризованы новые угольные адсорбенты, полученные на основе местных углей. Показана зависимость адсорбционных свойств активированных углей от природы функциональных групп.

Ключевые слова: угольный адсорбент, промышленный сток, ИК- спектрометрия, функциональная группа, адсорбционное свойство.

Особенности:
-активированный уголь на основе Ангренского бурого угля марки 2БПК;
-активированный уголь на основе Шаргунского каменного угля марки 1ССКОМ;
-активированный уголь на основе Байсунского каменного угля марки 1Т.

Введение. Охрана водных ресурсов требует проведения комплекса мер по снижению концентрации загрязняющих компонентов в сбрасываемых сточных водах. Высокоэффективным способом очистки промышленных сточных вод является адсорбционный метод, основанный на использовании адсорбентов, полученных из различного сырья (торф, глина, угли и т.д.). Наиболее широко применяемыми являются активированные угли, но они в основном импортные, не всегда эффективные и относительно дорогие.

Одним из путей решения данной проблемы является разработка дешевых, эффективных адсорбентов на основе местного сырья. В этом плане в качестве сырья для получения дешевых адсорбентов могут служить Ангренский бурый, каменные Байсунский и Шаргунский угли. Для исследования природы углей, решения ряда прикладных задач имеют большое значение характеристики их адсорбционной способности, физико-химических свойств.

Для характеристики углеродных материалов получаемых адсорбентов широко применяются ИК - спектроскопические методы [1-4]. Методом ИК-спектроскопии изучена природа функциональных углей марок АГ-3 и АГ-95 [5]. Авторами работ были получены [6-8] активированные угли на основе сополимера фурфурола с различными процентными содержаниями смешиваемых компонентов. Были изучены их физико-химические характеристики, т.е. проведены исследования по определению функциональных групп полученных активированных углей на основе сополимера фурфурола методом ИК-спектроскопии.

Водорастворимые неорганические составляющие в минеральной части угля (катионы кальция, магния, алюминия, марганца, железа, калия и анионы SO_4^{-2}, Cl^-) отрицательно влияют на адсорбционные свойства углеродных адсорбентов [9]. Поскольку химический состав неорганической части углей играет значительную роль при образовании структуры адсорбента [10], был проведен химический анализ исходных углей и элементный анализ их зольной составляющей.

На основании вышеизложенного, с целью получения новых отечественных адсорбентов из местного сырья нами были выбраны и изучены бурые угли Ангренского, каменные угли Шаргунского и Байсунского месторождений.

Методы и материалы. Физико-химический состав угля играет значительную роль в получении эффективных углеродных адсорбентов и их высокой адсорбционной активности. Наиболее эффективно эта задача решается при использовании угля одного разреза, свойства органической и минеральной массы которого практически близки. Адсорбционные параметры углеродных адсорбентов осложняются, когда в состав сырьевой базы входят угли различных разрезов, чаще всего существенно отличающиеся не только содержанием, но и составом сопутствующих пород. В связи с этим, анализ сырьевой базы углей, которые могут рассматриваться в качестве источника сырья для получения углеродных адсорбентов является актуальной задачей.

Для проведения экспериментов по получению угольных адсорбентов применялись местные угли со следующим химическим составом золы (табл.1).

Таблица1. Химический состав золы бурых и каменных углей Узбекистана

Марка угля	Содержание, в % на воздушно-сухое вещество								
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 Общ.	В том числе		MgO	MnO	CaO
					Fe_2O_3	FeO			
2БПК	45.66	0.48	14.78	4.67	4.21	0.36	2.62	0.18	13.64
1ССКОМ	28.84	0.17	9.55	20.25	18.97	1.08	1.81	0.36	16.56
1Т	26.14	0.15	9.52	22.20	20.71	0.80	1.51	0.28	15.20
Марка угля	Содержание, в % на воздушно-сухое вещество								
	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3 Общ.	SO_3 Сульфат	Na_2S	ппп	H_2O	CO_2
2БПК	0.67	0.75	0.12	11.35	11.33		3.02	0.41	0.20
1ССКОМ	0.18	0.19	1.10	18.36	15.50	1.14	<0.1	0.55	2.75
1Т	0.15	0.17	1.00	16.13	18.40	1.10	<0.1	0.35	2.54

Примечание: 1 – Ангренский кусковой уголь марки 2БПК, 2 – Шаргунский каменный уголь марки 1ССКОМ, 3 – Байсунский каменный уголь марки 1Т.

ИК-спектроскопический способ анализа базируется на записи поглощения инфракрасных спектров веществом. Поглощение материалом в сфере инфракрасного излучения происходит с помощью колебаний атомов в молекулах. Когда в процессе колебания меняются расстояния между атомами, такие колебания называются валентными колебания, когда в процессе колебания меняются углы между связями - это колебательные [11]. Переходы между разными колебательными состояниями в молекулах квантованы, поэтому поглощение в ИК-области имеет форму спектра, где любому колебанию, в зависимости от того какие атомы в нем примут участие, т.е. любой функциональной группе (C=O, O-H, CH_2 и др.) свойственны колебания конкретной длины волны. Конкретно на данных свойствах ИК-спектров базирована идентификация соединений по спектральным данным [12-15]. ИК-спектры наших исходных, сульфоактивированных, а также пиролизованных образцов записаны на Фурье-спектрометре System-2000 фирмы Perkin-Elmer в области 4000 - 400 $см^{-1}$ в виде таблеток с KBr, с числом сканов 150 и разрешением 4 $см^{-1}$. Концентрация образца в матрице KBr одинакова, толщина таблеток постоянна. Обработка спектроскопических данных проведена с применением пакета программ Opus/IR, версия 2.2. В табл. 2 приведены характерные полосы поглощения в ИК-спектрах для ископаемых углей.

Таблица 2. Отнесение полос поглощения инфракрасных спектров ископаемых углей

Частота, см $^{-1}$		Длина волны, мк	Группы
3300		3	–OH фенольные….O –OH гидроперекисей > NH……N
3030		3.3	CH аром., валентные
2980 2860 2925	Плечо	3.36 3.42 3.5	CH_2,CH_3 валентные
1700		5.9	C=O в аром. и алиф. группах, валентные
1655		-	>C=O хинонов, валентные
1500		6.65	C=C аром., валентные
1450		6.9	CH_3 деформационные CH_2 C – C аром., валентные
1380		7.25	CH_3 деформационные C – O (фенолы), валентные
1300 – 1000		7.7 – 10	C – O – C аром. и алиф. группы в цепи и кольце, и сложных эфирах, валентные
900 – 700		11.1 – 14.3	CH аром. групп, конденсированных и с различными заместителями, валентные

Результаты и обсуждение. Адсорбенты получали путем сульфирования местных исходных углей в жесткой кислотной среде и термической обработки при температуре 550°С без доступа кислорода 1-1.5 часа [16]. Методом ИК-спектрального анализа установлены особенности молекулярного состава углей. На рисунках 1-3 представлены ИК-спектры полученных адсорбентов на основе бурых углей марки 2БПК и каменных углей марки 2ССКОМ и 1Т с различным процентным содержанием компонентов. Полученные результаты показывают, что адсорбенты, полученные на основе местных разных углей, имеют различные функциональные группы.

ИК-спектры исходного Ангренского угля марки 2БПК и сульфоактивированного представлены на рисунке 1. На ИК-спектре исходного и сульфоактивированного образца имеется интенсивная широкая полоса поглощения валентных колебаний ОН – групп различной природы с максимумом в области 3433.68-3431.83 см$^{-1}$. Широкие полосы в области 3433.68-3431.83, 1606.39-1620.29 см$^{-1}$ дают информацию о присутствии гидроксо- и аминогрупп, характерные для первичного амида.

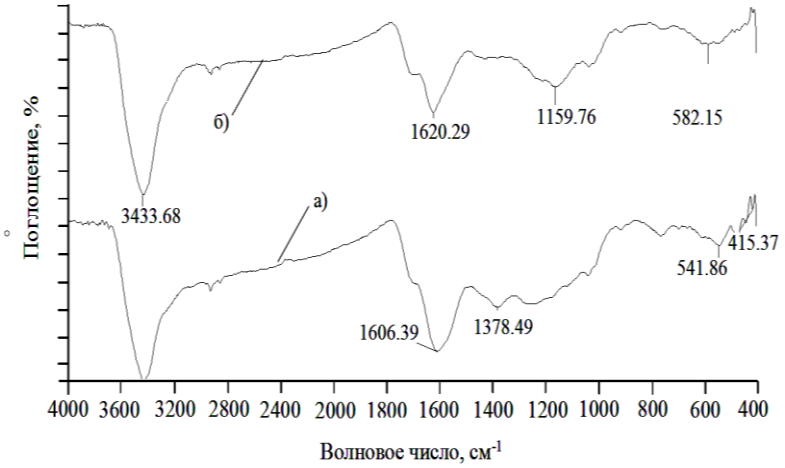


Рис.1. ИК-спектры ангренских бурых углей: а) исходный; б) сульфоактивированный.

Спектральная область 1350-1050 см$^{-1}$ характеризуется наличием поглощающих полос, относящихся к валентным колебаниям С-О-С группировок сложных и простых эфиров, фенолов и спиртов [17]. Сравнение спектров а и б показывает, что после обработки угля возрастают интенсивности полос поглощения (~ 10 %) в области 3081.23-1032.16 см$^{-1}$. Это свидителствует о том, что под действием кислотной обработки происходит допольнительное образование новых С-О-С связей.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры исходного и сульфоактивированного Шаргунского каменного угля марки 1ССКОМ, для которых характерны следующие частотные области поглощения: кислородные соединения – ОН (полосы в области 3433.50-3432.94 см$^{-1}$) и С-О (полосы 1030.43-1032.11 см$^{-1}$); ароматические соединения – С=С (полосы 1613.82-1622.70; 913.02 см$^{-1}$).

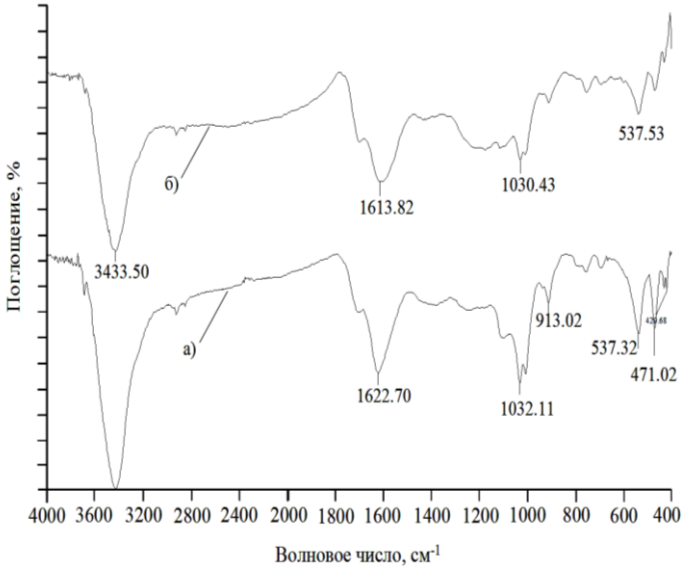


Рис.2. ИК-спектры Шаргунских каменных углей: а) исходный; б) сульфоактивированный.

Анализ ИК-спектра (рис.3) Байсунского каменного угля марки 1Т показал, что в углеродной матрице присутствуют следующие функциональные группы. Широкая полоса в области 3465.32-3426.80 см$^{-1}$ дает информацию о присутствии как гидроксо-, так и для первичных амидов, т.е. это валентные колебания связи с С=О 1630.89-1610.37 см$^{-1}$, а также в области 1451.74-1435.08 см$^{-1}$ обнаружены характерные полосы только для первичных амидов. Сульфогруппа полосы ассиметричных и симметричных валентных колебаний связи S=O - сильные полосы деформационного колебания при 1163.20, 1027.77, а также 616.62 см$^{-1}$.

Общеизвестно, что наличие в угле кислородсодержащих групп при термической обработке снижается, а при окислении повышается. Поэтому были проведены исследования влияния термообработки угля на его сорбционную емкость.

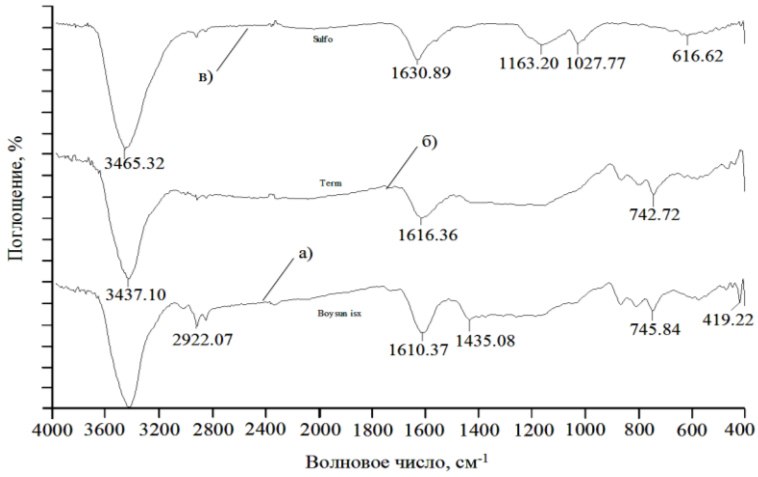


Рис.3. ИК-спектры Байсунских каменных углей:
а) исходный; б)термообработанный; в)сульфоактивированный.

Результаты ИК-спектроскопических исследований исходной пробы угля марки 2БПК и термообработанного от 100°С до 800°С приведены на рис.4. Из рисунка видно, что в исходных пробах ангренского угля широкая полоса поглощения 1300-1000 см$^{-1}$ обусловлена наличием большого количества кислородсодержащих групп. В этой области выделяется небольшой пик 1240 см$^{-1}$, соответствующий поглощению хинонов или простых эфиров. Отчетливо выражен пик 3380см$^{-1}$ за счет фе-

нольных гидроксилов, связанных водородной связью (табл. 2). Сопоставление спектров проб углей исходных и термообработанных (в интервале температур 200-800°С) дает возможность проследить за ходом распада и отщепления функциональных кислородсодержащих групп (рис. 4 и рис.5). Общее исчезновение полос ИК-спектров функциональных групп углей отмечается при температуре нагрева 700-800 °С. При замещении ионов водорода в карбоксильных группах металлами характеристическая полоса колебаний карбонила карбоксильных групп 1700 см$^{-1}$исчезает или ослабляется, но в спектрах появляются полосы, соответствующие симметричным (1400 – 1300 см$^{-1}$) и антисимметричным (1610 – 1550 см$^{-1}$) колебаниям карбоксил-иона. По наличию или отсутствию такого эффекта, а также по расщеплению (или отсутствию такового) антисимметричных колебаний судят о характере связи металла с карбоксильной группой.

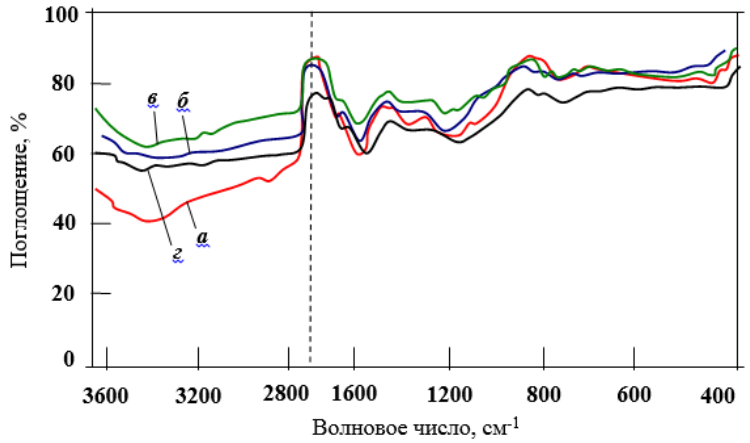


Рис.4. ИК – спектры ангренских углей марки 2БПК:
а - исходные; б -термические обработанные до 100°; в - до 200°;г - до 300.

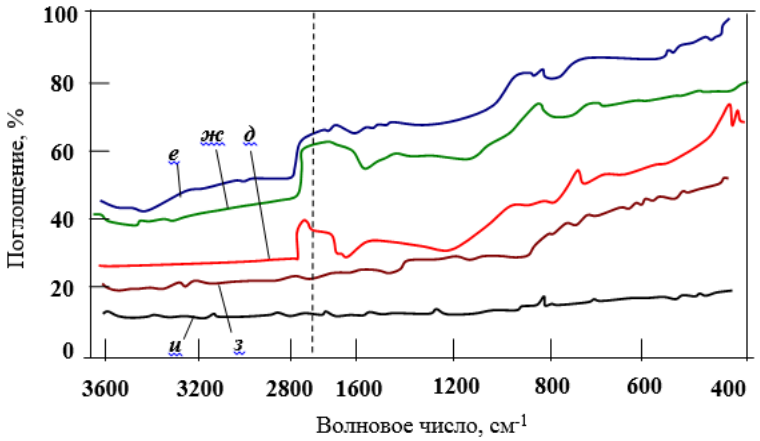


Рис.5. ИК-спектры ангренских углей марки 2БПК:
д - до 400°;е - до 500°;ж - до 600°; з - до 700°;и - до 800°.

Исследованные угли отличаются и по химическому составу: по содержанию гуминовых кислот, а также карбоксильных и гидроксильных (фенольных) групп **(**табл.3**).**

Нами изучено влияние химического состава углей на адсорбцию металлов на примере меди. Сорбция проводилась воздушно-сухими пробами углей катионов меди, в статических условиях при комнатной температуре, с размерами частиц 2-5 мм. Катионы меди сорбировались из модельного 2.5 % водного раствора $CuSO_4$, содержащего 0.53 % меди. Уголь вносился в раствор $CuSO_4$, смесь встряхивали в течение 30 минут и фильтровали. Далее в фильтрате определялось содержание меди на иономере И-160МИ. По разности содержание меди в исходном растворе и в фильтрате устанавливалась емкость угля к ионам меди.

Таблица 3. Зависимость сорбционной емкости углей разных месторождений от содержания в них функциональных групп

Наименование пробы угля	Содержание кислых групп, мг.экв/г		Выход гуминовых кислот на горючую массу, %	Сорбция ионов “Cu”, г/кг
	COOH	OH		
2БПК	0.32	1.4	5.0	32.0
1ССКОМ	0.36	0.2	10.0	12.0
1Т	0.46	0.32	12.0	15.0

Заключение. В настоящей работе исследованы исходные местные Ангренский бурый, каменные Байсунский и Шаргунский угли, соответственно, технических марок 2БПК, 1ССКОМ и 1Т, и полученные на их основе, активированные угли. Установлено, что угли различных месторождений отличаются между собой как по химическому составу золы, так и по наличию функциональных групп. Сравнительный анализ ИК-спектров исходного и сульфоактивированного углей показал, что после активации в структуре углей образуются новые дополнительные связи, что влияет на изменение физико-химических и адсорбционных свойств. Изучена адсорбция металлов на примере меди из его водных растворов активированными углями. Показано, что наибольшей адсорбционной емкостью к меди обладает адсорбент из бурого Ангренского угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang C.Q., Simms J.R. Comparison of photo acoustic, diffuse reflectance and transmission infrared spectroscopy for the study of carbon fibres // Carbon.-1993.-Vol. 31.- P.451.
2. Ito O., Seki H., Iino M. Diffuse reflectance spectra in hear-.r. region of coals; a new index for degree of coalification and carbonization // Fuel. -1988. -Vol. 67. -P. 573.
3. Yang C.Q., Simms J.R. Comparison of photo acoustic, diffuse reflectance and transmission infrared spectroscopy for the study of carbon fibres // Fuel. -1995. -Vol.74. -P.543.
4. Cortina J.L., Miralles N., Aguilar M., Sastre A. Solvent Impregnated Resins Containing Di-(2-Ethylhexyl) Phosphonic Acid. I. Preparation and Study of the Retention and Distribution of the Extractant on the Resin//Solvent Extraction and Ion Exchange.-1994.-V. 12.-P.349-369
5. Строганова Е.А., Шерстобитова Т.Ю. Физико-химические характеристики смеси активированных углей АГ-95 и АГ-3 // Самарский научный вестник. -2014. -№4(9).-С. 122-124.
6. Кишибаев К.К., Кабулов А.Т., Токпаев Р.Р. и др. ИК-спектроскопия активированных углей на основе сополимеров фурфурола. //Вестник КазНТУ.-2014 г. -№4. -С. 334-349.
7. Федорова Н.И., Заостровский А.Н., Исмагилов З.Р. Физико-химические свойства низкометаморфизованных длиннопламенных углей Кузбасса // Вестник Кузбасского государственного технического университета. -2015.-№ 5. -С. 126-130.
8. Zerlia T. Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy of row coal // Fuel. -1985. -Vol. 64.-P.1310.
9. Святец И. Е. Технологическое использование бурых углей. – М.:Недра, 1985. –С. 207.
10. Эшметов И.Д., Салиханова Д.С. Агзамходжаев А.А. Получение водо-угольно-топливных суспензий на основе углей Узбекистана в зависимости от их физико-химического состава // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург.-2015. - Т. 92. - № 1. - С. 126-130.
11. Драго Р. Физические методы в химии. Том1.-1981.
12. Mul G., Capteijn F., Moulijn J.A. A DRIFTS study of the interaction of alkali metal oxides with carbonaceous surfaces // Carbon.-1999.-Vol. 37. -P.401.
13. Michaelian K.H. and Friesen W.I. Photoacoustic FT-i.r. spectra of separated western Canadian coal maserials // Fuel.-1990.-V.69.-P.1271.
14. Koch A., Krzton A., Marin N., Robert D., Weber J.V. from cellulose to carbonaceous materials with controlled functionalities. FTIR in sity study // Proceedings of “EVROCARBON`98”.-Strasbourg. -1998.- Vol.1.-P.85.
15. Чубарь Т.В., Высоцкая В.Н., Химченко Ю.И., Пищай И.Я., Надел Л.Г. Образование металлсодержащих углеродных сорбентов при пиролизе древесины, пропитанной солями // Украинский химический журнал. -1987. -Т.53.- №3. -С.243.

16. Жумаева Д.Ж., Эшметов И.Д., Агзамходжаев А.А. Высокоэффективные углеродные адсорбенты для очистки сточных вод промышленных предприятий // Химическая технология. Контроль и управление. -2016.- №2. -С.14-18.
17. Микова Н.М. и др. FTIR-и ЭПР – спектроскопическое изучение процесса пиролиза модифицированной медью целлюлозы // Химия растительного сырья. -2001.- №4.- С. 53-58.

Д. Ж. Жумаева

КЎМИР АДСОРБЕНТЛАРИНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ВА АДСОРБЦИОН ХУСУСИЯТЛАРИ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши.* Адсорбентлар олишда фойдаланиладиган турли хом ашё (торф, гил, кўмир ва бошқалар) га асосланган адсорбцион усул саноат чиқинди сувларини тозалашда самарали усуллардан бири бўлиб ҳисобланади. Булардан кенг қўлланиладигани фаоллашган кўмир бўлиб, улар четдан келтириладиган маҳсулот ҳисобланади, ҳар доим ҳам самара беравермайди ва тан нархи жиҳатидан қиммат ҳисобланади.

Ишнинг мақсади. Маҳалий кўмирлар асосида арзон тан нархли ва юқори самарага эга адсорбентлар олиш, ҳамда уларнинг физик-кимёвий, адсорбцион хусусиятларини ўрганиш.

Методология. Дастлабки ва фаоллаштирилгандан кейинги кўмирларнинг функционал гураҳлари ИҚ-спектр усулида ўрганилди. И-160 МИ иономерда эритмадаги мис ионлари концентрациясининг фарқи орқали уларнинг мисга нисбатан адсорбцион ҳажми аниқланди.

Илмий янгилиги. Маҳаллий кўмирлар асосида янги кўмир адсорбентлари олинди, уларнинг физик-кимёвий ва адсорбцион хусусиятларининг функционал гуруҳлари табиатига боғлиқлиги ўрганилди.

Олинган натижалар. Маҳалий кўмирлар асосида олинган янги кўмир адсорбентлари физик-кимёвий таҳлиллар асосида тавсифлаб берилди. Фаоллаштирилган кўмир адсорбентларининг адсорбцион хоссаларининг функционал гурухлар табиатига боғлиқлиги кўрсатиб берилди.

Калит сўзлар: кўмир адсорбенти, саноат чиқинди суви, ИҚ-спектрометрия, функционал гуруҳ, адсорбцион хусусият.

Хусусиятлари:

-Ангрен қўнғир кўмири асосидаги 2БПК маркали фаоллашган кўмир;
-Шаргун тошкўмири асосидаги 1ССКОМ маркали тошкўмир;
-Бойсун тошкўмири асосидаги 1Т маркали тошкўмир.

D. J. Jumaeva

PHYSICOCHEMICAL AND ADSORPTIVE PROPERTIES OF COAL ADSORBENTS

Abstract. *Background***.** For treatment of industrial wastewater one of epy effective ways known is an adsorption based on adsorbents derived from different raw materials application, such as peat, clay, coal, etc. The most widely applicable adsorbents are activated coals, but they are basically imported and act often not so effective as should be and are relatively expensive.

*Purpose***.** On the basis of local coals to obtain high-performance cheap adsorbents and to study them with physicochemical and adsorptive methods.

Methodology. IR spectral method for functional groups study is used applied to the initial and activated coals. Their adsorption capacity in respect to copper is determined using an ionomer I-160MI device.

*Originality***.** On the basis of local coals new coal adsorbents are received, dependence of their physicochemical and adsorptive properties on functional groups' nature is studied.

*Findings***.** Using physicochemical analytic methods new coal adsorbents of technical grades 2BPK, 1SSKOM and 1T, obtained on the basis of local coals are studied resulting the functional groups' nature understanding and characterization. The dependence of activated coals' adsorption properties on their nature is revealed.

Keywords: coal adsorbent, industrial waste, IR - spectrometry, functional groups, adsorptive properties.

Highlights*:*

-activated coal on the base of Angren coal, of brand 2BPK is designed;
-activated coal on the base of Shargun coal, of brand 1SSKOM is designed;
-activated coal on the base of Baysun coal, of brand 1T is designed.

УДК 691.32:666

М. У. КАРИМОВ, А. Т. ДЖАЛИЛОВ, [1]Н. А. САМИГОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ПОЛУЧЕННЫХ СУПЕР- И ГИПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ

ГУП Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
[1]Ташкентский архитектурно-строительный институт, E-mail: adler_219@mail.ru

Дата поступления 28.10.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Основными направлениями совершенствования эксплуатационных характеристик цементных композитов являются улучшение технологичности, повышение прочности и долговечности. В современном строительном материаловедении все большее предпочтение отдаётся разработке пластифицирующих добавок для бетонных смесей и бетонов, позволяющих решать несколько технологических задач.

Цель. Исследование дифференциально-термических анализов полученных пластифицирующих добавок.

Методология. Термический анализ регистрировали на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей со скоростью 10 град/мин и навеской 0.114 – 0.173 г при чувствительности гальванометров Т – 900, ТГ – 200, ДТА – 1/10, ДТГ – 1/20. Запись проводили при атмосферных условиях. Держателем служил корундовый тигель с диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3.

Научная новизна. При исследовании дифференциально – термического анализа полученных пластифицирующих добавок определены изменения в температурных интервалах при термовлажной обработке бетонных смесей.

Полученные данные. На кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) суперпластификатора СДж-1 наблюдаются 4 эндоэффекта в следующих интервалах: 403-423 К; 481-493 К; 546-559 К и 618-653 К, которые показывают химические и фазовые превращения полимеров. Первые три эндоэффекта обычно показывают удаление слабо или сильно связанных молекул воды, начало плавления и разложения полимеров. Наблюдающиеся экзоэффекты в температурных интервалах: 546-559 К; 603-618 К; 668-793 К; 833-893 К; 1023-1063 К и 1068-1113 К показывают сшивание, увеличение кристалличности и окисление суперпластификатора СДж-1. На кривых дифференциально-термического анализа гиперпластификатора наблюдается 2 эндоэффекта в следующих интервалах: 313-363 К; 421-531 К, которые показывают удаление слабо или сильно связанных молекул воды, начало плавления и разложения полимеров. Экзоэффекты в остальных температурных интервалах показывают сшивание, увеличение кристалличности и окисление гиперпластификатора.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, термогравиметрия, эндо- и экзоэффекты.

Особенности:

-исследован механизм действия суперпластификаторов;

-изучены фазовые изменения супер- и гиперпластификаторов в ДТА.

Введение. По современным понятиям [1] пластификаторы представляют собой диспергаторы - стабилизаторы, образующие в результате адсорбции на поверхности раздела твердой и жидкой фаз структурированную пленку. Иммобилизация связанной во флокулах цемента воды, снижение коэффициента внутреннего трения цементно-водной суспензии, сглаживание микрорельефа зерен гидратирующего цемента и, в ряде случаев, увеличение электростатического отталкивания частиц за счет значительного изменения их электрокинетического потенциала - главные факторы пластифицирующего действия ПАВ на цементноводные системы, снижения их водопотребности и расхода вяжущего [2].

Механизм пластифицирующего действия суперпластификаторов, по данным [3], заключается в химическом взаимодействии сульфонатных групп молекул полимера с ионами кальция на поверхности частиц цемента с образованием кальциевых солей полимера, препятствующих слипанию частиц и улучшающих скольжение их относительно друг друга. В работе [4] отмечается, что значительное водоредуцирование цементных систем в присутствии некотрых суперпластификаторов достигается, в основном, за счет адсорбции на зернах цемента и гидратных фазах, и придания им одноимен-

ного электростатического заряда, что вызывает отталкивание и диспергацию цементных флоккул. При этом известно, что применение данных добавок приводит к замедлению гидратации цемента на ранних стадиях твердения может привести к расслаиванию цементных суспензий, что является препятствием для получения современных литых, самоуплотняющихся и высококачественных цементных бетонов [5].

По данным [9] эффективность пластифицирующего действия пластификаторов зависит не только от содержания C_3A, но и от природы сульфата кальция (соотношения гипс: полугидрат: ангидрит): чем выше алюминатность цемента, тем в большей степени начальная подвижность зависит от скорости растворения сульфата кальция.

Термические методы основаны на изучении изменений системы в условиях меняющегося температурного поля. Они успешно используются для анализа металлургических материалов, минералов, силикатов, полимеров, фазового анализа почв, определения содержания влаги [6]. Применительно к полимерам, методы термического анализа могут быть использованы для определения фазовых переходов, радиационных повреждений полимерных материалов, теплоты адсорбции и полимеризации, процессов сшивки, окисления, деструкции, и концентрации регистрируемого компонента примеси и т.д. Термические методы анализа основаны на взаимодействии вещества с тепловой энергией [7].

При производстве бетонов используется метод термовлажной обработки, при которой температура бетонной смеси увеличивается до 180ºС. Поэтому органические добавки, добавляющиеся в бетонную смесь, требуют существенную стойкость на воздействие температуры [8].

Результаты и обсуждение. Были получены олигомерные пластифицирующие добавки: суперпластификатор СДж-1, гиперпластификатор и суперпластификатор на основе ацетоноформальдегидных смол.

Таблица 1. Технические показатели пластифицирующих добавок

Наименование показателей	Суперпластификатор СДж-1	Гиперпластификатор	На основе ацетонформальдегидной смолы
Внешний вид	Однородный порошок светло-коричневого цвета	Однородная жидкость белого цвета	Однородная жидкость жёлтого цвета
Плотность при 20°С, не менее	0.5	1.09	1.13
Массовая доля воды, %, не более	10.0	60.0	16.0
Показатель активности водородных ионов (pH), 2.5% водного раствора	7.0 ± 1.0	7.0 ±1.0	7.0 ±1.0
Массовая доля ионов хлора в сухом веществе, не более	0.1	0.1	0.1
Растворимость в воде при 20ºС, г/100 г воды	Хорошо растворим в воде	Хорошо растворим в воде	Хорошо растворим в воде

Как видно из таблицы 1, полученные пластифицирующие добавки по техническим показателям отвечают почти всем требованиям ГОСТ.

Исследование дифференциально-термических анализов полученных супер- и гиперпластификаторов представляют особый научный интерес. Исследованы дифференциально-термические анализы суперпластификатора СДж-1, гиперпластификатора и суперпластификатора на основе ацетоноформальдегидных смол [10].

Как видно из табл.1 и рис.1, на кривой дифференциально-термического анализа суперпластификатора СДж-1 (рис.1, кривая 1) наблюдаются 4 эндоэффекта в следующих интервалах: 403-423 К; 481-493 К; 546-559 К и 618-653 К, которые показывают химические и фазовые превращения полимеров [11]. Первые три эндоэффекта обычно показывают удаление слабо или сильно связанных молекул воды, начало плавления и разложения полимеров. Наблюдающиеся экзоэффекты в температурных интервалах: 546-559 К; 603-618 К; 668-793 К; 833-893 К; 1023-1063 К и 1068-1113 К показывают сшивание, увеличение кристалличности и окисление суперпластификатора СДж-1.

На кривых дифференциально-термического анализа гиперпластификатора (рис.1, кривая 2) наблюдается 2 эндоэффекта в следующих интервалах: 313-363 К; 421-531 К, которые показывают удаление слабо или сильно связанных молекул воды, начало плавления и разложения полимеров. Эк-

зоэффекты в остальных температурных интервалах показывают сшивание, увеличение кристалличности и окисление гиперпластификатора [12].

Таблица 2. Результаты дифференциального термического анализа

Температурный интервал эндо- и экзоэффектов, К	Длительность нагрева, мин	Количество летучих веществ, %	Скорость потери массы, %/мин	Общая потеря массы %
Суперпластификатор СДж-1				
403-423	9.1	2.5	0.274	25
481-493	15.75	4.24	0.269	
546-559	20.7	6.4	0.309	
603-618	27.9	12	0.430	
618-653	32.4	14	0.432	
668-793	43.875	16,9	0.385	
833-893	47.25	19	0.402	
1023-1063	78.75	24	0.304	
1068-1113	86.175	25	0.290	
Гиперпластифкатор				
313-363	3	1	0.667	89.5
421-531	14.625	4.2	0.287	
531-618	25	27.4	1.096	
618-704	30.15	32.2	1.07	
705-793	40.05	82.42	2.06	
877-921	55.125	83.16	1.51	
983-1033	68.6	86.3	1.26	
1073-1088	77.4	86.8	1.12	
Суперпластификатор АЦФ				
403-503	15.3	8.4	0.549	93.4
503-543	24	17.3	0.72	
543-743	37.35	83.2	2.23	
933-943	66.15	84.6	1.28	
1113-1133	86.85	88.3	1.02	

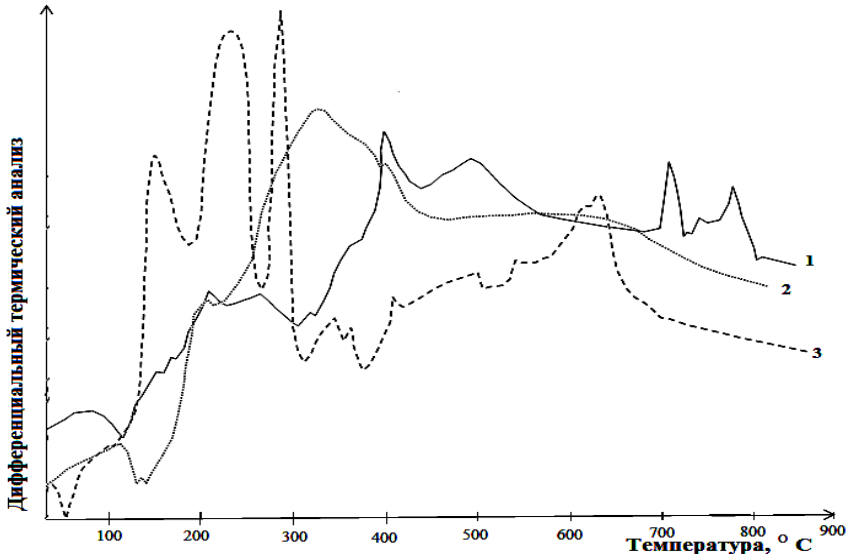


Рис. 1. Кривые дифференциального термического анализа суперпластификаторов: 1-суперпластифкатор СДж-1; 2–гиперпластификатор; 3–суперпластификатор на основе ацетоноформальдегидных смол.

На кривых дифференциально-термического анализа гиперпластификатора (рис 1, кривая 3) наблюдается 5 эндоэффектов, которые показывают удаление слабо или сильно связанных молекул воды, начало плавления и разложения полимеров, а экзоэффекты показывают сшивание ацетонофор-

мальдегидных смол, продолжение процесса поликонденсации и начало разложения олигомера. Как видно из рисунка 1, при этом выделяется огромное количество энергии. Последний экзоэффект показывает деструкцию олигомера.

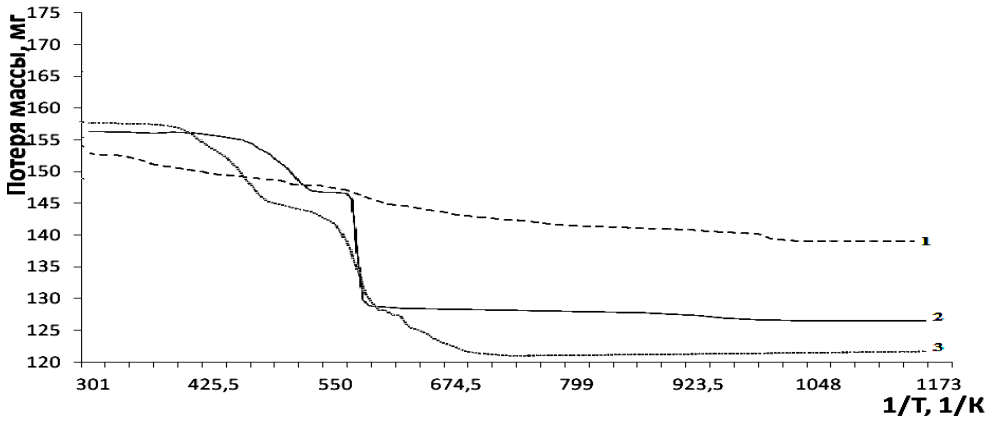


Рис.2. Термогравиметрические анализы суперпластификаторов: 1-суперпластифкатор СДж-1; 2–гиперпластификатор; 3–суперпластификатор на основе ацетоноформальдегидных смол.

В исследовании термогравиметрических анализов суперпластификатора СДж-1 можно наблюдать изменение массы образца с увеличением температуры. Как видно на рис. 2. (кривая 1 и табл.) общая потеря массы составляет 25%. Этот результат не характерен для полимеров, но, исходя из полученной формулы, можно видеть, что в макромолекуле суперпластификатора СДж-1 существуют в достаточном количестве неорганические функциональные группы, которые представляют стабильность при воздействии температуры.

В исследовании термогравиметрических анализов гиперпластификатора можно наблюдать 89.5% потери массы образца с увеличением температуры. В макромолекуле гиперпластификатора тоже существуют неорганические функциональные группы, которые представляют стабильность при воздействии температуры.

В исследовании термогравиметрических анализов суперпластификатора на основе ацетоноформальдегидных смол можно наблюдать 93.2% потери массы образца с увеличением температуры, которые характерны для полимерных веществ. В макромолекуле суперпластификатора на основе ацетоноформальдегидных смол тоже существуют неорганические функциональные группы, но в малых количествах.

Заключение. Таким образом, при исследовании дифференциально – термического анализа полученных пластифицирующих добавок не наблюдается существенных изменений в температурном интервале при термовлажной обработке бетонных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khayat K.H., Hwang S.D. Effect of High-Range Water-Reducing Admixture Type on Performance of Self-Consolidating Concrete// *ACI-Special Publication 239*. -2006. -Pp. 185-199.
2. Koizumi K., Umemura Y., Tsuyiiki N. Effects of Chemical Admixtures on the Silicate Structure of Hydrated Portland Cement// Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement. – Montreal. -2007. -P. 64-71.
3. Koizumi, K. Effects of Chemical Admixtures on the Silicate Structure of Hydrated Portland Cement // Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement. – Montreal. -2007.-P. 64-71.
4. Haehnel C., Lombois-Burger H., Guillot at alias L. Interaction Between Cements and Super plasticizers// Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement. – Montreal. -2007. - P. 111-125.
5. Chen Y.L., You W.L. The Composite Effect of Mineral Additives to the Performances of Concrete// Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement. – Montreal. -2007. - P. 289-301.

6. Гамалий Е.А. Комплексные модификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов и активных минеральных добавок для тяжелого конструкционного бетона: Дис. ... канд. тех. наук. – Челябинск. -2009. -217 с.
7. Савицкая Т. А. Влияние водорастворимых полимеров на устойчивость и реологические свойства суспензий волокнистого активированного угля // Коллоидный журнал. - 2006. - Т. 68. -.№ 1. - С. 93 - 99.
8. Рахимбаев Ш. М. Реологические свойства пеноцементных систем с добавкой анионного пенообразователя // Вестн. докл. : науч. - теорет. журн.- 2003.-Ч. 4.-С. 6-14.
9. Пустовгар А.П. Эффективность применения современных суперпластификаторов в сухих строительных смесях// 4-я Международная научно-техническая конференция «MixBULD». - 2002. -С. 123-126.
10. Karimov M. U., Vafaev O.Sh., Djalilov A. T. Study of the IR spectra obtained superplasticizer and its influence on the physico-chemical and physico-mechanical properties of the cement compositions// Journal “European applied science” –Germany. -№8. -2015. -P.77-81
11. Karimov M.U., Djalilov A.T., Samigov N.A., Nurkulov F.N., Zokirov J. Synthesis and application of plasticizing additives for cement//“Modern Problems of Polymer Science” Programm and abstract book of 9 th Saint – Petersburg Young Scientists Conference, November 11-14. -2013. -Saint – Petersburg. -P. 41
12. Karimov M.U., Djalilov A.T., Samigov N.A. Zokirov J.S. A study of the synthesis of hyperplasticizer and its influence on the properties of cement systems// “Modern Problems of Polymer Science” Programm and abstract book of 11 th Saint – Petersburg Young Scientists Conference. November 9-12. -2015. -Saint – Petersburg

M. U. Karimov, A. T. Djalilov, N. A. Samigov

OLINGAN SUPER- VA GIPERPLASTIFIKATORLARNING DIFFERENSIAL TERMIK TAHLILLARINI TADQIQ ETISH

Реферат. *Muammoning kelib chiqishi.* Sement kompozitsiyalarini ekspluatatsion xarakteristikalarini rivojlantirishning asosiy yo`nalishlaridan biri ularning texnologikligini yaxshilash, mustaxkamligi va bardoshlilgini oshirish. Zamonaviy qurilish materiallari ishlab chiqarishda asosiy e`tibor bir vaqtning o`zida bir nechta texnologik vazifani bajara oladigan plastifikatsiyalovchi qo`shimchalar yaratishga qaratilgan.

Ishning maqsadi. Olingan plastifikatsiyalovchi qo`shimchalarning differensial-termik tahlillarini tadqiq etish.

Metodologiyasi. Termik tahlil Paulik – Paulik – Erdey tizimli derivatografda, 10 grad/min tezlikda, Т – 900, ТГ – 200, ДТА – 1/10, ДТГ – 1/20 galvanometr aniqligida va 0.114 – 0.173 g namuna massalarida amalga oshirildi. Tahlil atmosfera sharoitida amalga oshirildi. Idish sifatida diametri 10 mm bo`lgan qopqoqsiz korund tigel ishlatildi. Etalon sifatida Al_2O_3 ishlatildi.

Ilmiy yangiligi. Olingan plastifikatsiyalovchi qo`shimchalarning differensial termik tahlilini tadqiq qilish davomida beton qorishmalariga termik ishlov berish temperatura oraliqlaridagi o`zgarishlar aniqlandi.

Olingan natijalar. Superplastifikator SDj-1 differensial termik tahlil egri chiziqlarida quyidagi 4 ta endoeffekt kuzatildi: 403-423 К; 481-493 К; 546-559 К и 618-653 К va bular polimerning kimyoviy va fazaviy o`zgarishlarini ko`rsatadi. Birinchi uchta endoeffekt polimerdagi kuchsiz va kuchli bog`langan suv molekulalarini uchishini, suyuqlanish va parchalanishning boshlanishidan dalolat beradi. 546-559 К; 603-618 К; 668-793 К; 833-893 К; 1023-1063 К и 1068-1113 К larda yuzaga kelgan ekzoeffektlar esa superplastifikator SDj-1 oksidlanishi va kristallanishini oshishi, choklanishlaridan dalolat beradi. Giperplastifikator differensial termik tahlil egri chiziqlarida quyidagi 2 ta endoeffekt kuzatildi: 313-363 К; 421-531 К va bular polimerdagi kuchsiz va kuchli bog`langan suv molekulalarini uchishini, suyuqlanish va parchalanishning boshlanishidan dalolat beradi. Qolgan ekzoeffektlar esa giperplastifikator oksidlanishi va kristallanishini oshishi, choklanishlaridan dalolat beradi.

Kalit so`zlar: differensial termik tahlil, termogravimetriya, endo- va ekzoeffektlar.

Xususiyatlar:

-superplastifikatorlarning ta`sir qilish mexanizmi tadqiq qilingan;

-super- va giperplastifikatorlarni DTAdagi fazaviy o`zgarishlari o`rganilgan.

M. U. Karimov, A. T. Djalilov, N. A. Samigov

DIFFERENTIAL THERMAL RESEARCH OF THE OBTAINED SUPER- AND HYPERPLASTICIZERS

Abstract. *Background.* The main directions of improving the performance of cement composites are improved manufacturability, increased strength and durability. In the modern building materials science more preference is given to the development of plasticizing additives for concrete mixtures and concrete, allowing solving several technological problems.

Purpose. Study of differential thermal analysis of obtained plasticizers.

Methodology. Data of differential thermal analysis was recorded on the derivatograph system Paulik - Paulik - Erdei at rate of 10 g / min with sample's weight 0.114 - 0.173 g, sensitivity of galvanometers T-900, TG-200 DTA-1/10 DTG-1/20. Recording was carried out under atmospheric conditions. Holder was performed with corundum crucible, diameter of 10 mm, without cover. We used Al_2O_3 as reference.

Originality. In the study of differential - thermal analysis of obtained plasticizers, changes in the temperature interval at thermal processing of wet concrete mixtures were identified.

Findings. At a curve of differential thermal analysis of superplasticizer SDJ-1, 4 endo-effects in the following ranges: 403-423 K; 481-493 K; 546-559 K and 618-653 K were detected, which show the chemical and phase transitions of polymers. The first three endo-effects usually show removal of weakly or strongly bound water molecules, the beginning of the melting and decomposition of polymers. The observed exo-effects in the temperature ranges: 546-559 K; 603-618 K; 668-793 K; 833-893 K; 1023-1063 K and 1068-1113 K show stitching, increased crystallinity and oxidation of the superplasticizer SDJ-1. 2 endoeffects are observed in the following intervals at the curves of differential thermal analysis of hyperplasticizer: 313-363 K; 421-531 K, which show the removal of weakly or strongly bound water molecules, the beginning of melting and the decomposition of polymers. Exo-effects in other temperature ranges indicate stitching, increased crystallinity and oxidation of hyper-plasticizer.

Keywords: differential thermal analysis, thermogravimetry, endo- and exoeffects.

Highlights:

-mechanism of action of superplasticizers was investigated;

-phase changes in hyperplasticizers were studied by thermogravimetry.

УДК 541.64.67

[1]**А. Т. ДЖАЛИЛОВ, Х. Х. ТУРАЕВ, Ш. А. КАСИМОВ, Ф. Б. ЭШКУРБОНОВ**

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОГО КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО АНИОНИТА

[1]ГУП Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии, Термезский государственный университет, E-mail: hhturaev@rambler.ru

Дата поступления 01.12.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Использование комплексообразующих анионитов в различных областях науки и техники требует знания основных кинетических и физико-химических свойств, таких как, сорбционная емкость по ионам цветных металлов, скорости ионного обмена и зависимости этих свойств от pH и ионной силы водных растворов. Изучение комплексообразования анионитов с ионами сорбируемых металлов, наличие процесса сорбции также является актуальной задачей неорганической и аналитической химии.

Цель. Целью исследования является изучение кинетических свойств анионита, синтезированного на основе тиомочевины, эпихлоргидрина и меламина, в частности, величины скорости сорбции и коэффициента диффузии по ионам меди и никеля.

Методология. Исследовали сорбционно-кинетические свойства синтезированного комплексообразующего ионита методами комплексонометрического и потенциометрического титрования.

Научная новизна. Синтезирован новый полифункциональный анионит на основе продуктов взаимодействия тиомочевины (Т), эпихлоргидрина (ЭХГ) и меламина (М), обладающий улучшенными сорбционными показателями и образующий комплексные соединения с катионами некоторых переходных металлов.

Полученные данные. Полученные данные показывают, что степень насыщения синтезированного нами анионита ТЭМ равна 2.4 мг-экв/г, т.е. полученный анионит по своим кинетическим свойствам не уступает известному универсальному аниониту ЭДЭ-10П (1.8 мг-экв/г). Также установили величину коэффициента диффузии меди после 7-часового контакта фаз, которая составляет для анионита ТЭМ – $6.3\cdot10^{-8}$, а для анионита ЭДЭ-10П – $5.6\cdot10^{-8}$.

Ключевые слова: анионит, кинетика, обменная емкость, медь, никель, комплексонометрия, потенциометрия, титрование, коэффициент диффузии.

Особенности:

-изучали механизм обмена ионов меди на никель;

-с этой целью использовали зависимость скорости ионного обмена от времени.

Введение. Ионообменные смолы, иониты нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. За последние годы развиваются новые области ионного обмена: извлечение, разделение цветных и благородных металлов, опреснение сильно засоленных вод для питьевых и технологических нужд, очистка различных продуктов пищевой промышленности и ряда медицинских препаратов и.т.п. [1,2].

Л.А. Пимнева и Е.Л. Нестерова исследовали закономерности кинетики сорбции ионов меди, бария и иттрия на ионите КБ-4Пх2 в аммонийной и в водородной форме. На основании результатов опытов с прерыванием, отсутствием влияния концентрации исходных растворов и скорости вращения мешалки на скорость обмена установлен внутридиффузионный характер кинетики. По полученным результатам рассчитаны коэффициенты взаимодифффузии и энергии активации суммарного процесса [3].

В работе А.Ю. Калинина и Г.Г. Андреева рассмотрена возможность элюирования рения с ионитом Ambersep 920U растворами веществ, применяемых в технологии производства урана. Определены количественные характеристики процесса десорбции перренат-иона растворами гидроксида натрия, серной кислоты и нитрата аммония. В статическом режиме исследовано равновесие и кинетика десорбции рения. Установлено, что определяющей стадией процесса является внутренняя диффузия, рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии рения в анионите [4].

Наряду с ионообменной емкостью ионитов практически важное значение имеет скорость протекания ионного обмена – кинетика процесса, изучению которой посвящены многочисленные исследования ученых [5,6]. Многие иониты, обладая высокой обменной емкостью, не имеют достаточно хороших кинетических свойств. Существуют несколько методов изучения скорости ионного обмена на ионитах: статический, динамический и др. Самым простым и удобным является статический метод [7,8]. Скорость протекания ионного обмена на полученном анионите на основе тиомочевины, эпихлоргидрина и меламина (ТЭМ) характеризовали поглощенным количеством ионов меди из 0.1н растворов $CuSO_4$ (мг-экв/г) в единицу времени (минуты) в статических условиях [9,10].

Таким образом, целью исследования является изучение кинетических свойств анионита, синтезированного на основе тиомочевины, эпихлоргидрина и меламина, в частности, величины скорости сорбции и коэффициента диффузии по ионам меди и никеля.

Методы и материалы. Объектом исследования считается полученный анионит на основе тиомочевины, эпихлоргидрина и меламина [11,12] и его кинетика обменной емкости к ионам меди и никеля. При исследовании кинетики ионного обмена использовался метод ограниченного объема и установка, включающая в себя термостат и реактор с мешалкой вместимостью 1 литр. В реактор помещали заранее приготовленный раствор в количестве 1 л с концентрацией компонентов 0.2 моль/л. При постоянной крупности зерен набухшего ионита в опытах менялась температура: 25ºС, 45ºС, 60ºС. В раствор помещался 1 г набухшего ионита. Анализ всех растворов на содержание элементов проводился трилонометрическим и потенциометрическим титрованием. Объем отобранных проб за время опыта не превышал 2% от общего. Эксперименты проводились в статических условиях при постоянном перемешивании с фиксированным числом колебаний платформы вибростола. Концентрации металл-ионов в исходном растворе и в фильтрате после разделения фаз определяли методом трилонометрического титрования. Кроме того, для анализа растворов с высокой концентрацией сорбтива использовали потенциометрический метод с применением ионоселективного электрода марки «Вольта» (электрод сравнения – хлорид серебряный, иономер марки «ЭВ-74»). Анионит после предварительного кондиционирования (троекратная попеременная обработка растворами 0.5 моль/л HCl и NaOH) высушивали на воздухе. К навескам воздушно-сухого анионита массой 0.03±0.0002г приливали 1см^3 дистиллированной воды, закрывали колбы пробками и выдерживали в течение 1 ч для набухания. Набухшие навески заливали 50.0см^3 раствором металлохлоридов концентрацией 0.2 моль/л,

колбы помещали на столик встряхивающего аппарата. Каждая точка кинетической кривой получена, таким образом, из независимого эксперимента.

Результаты и обсуждение. Для сравнения исследовали кинетические свойства промышленного полимеризационного анионита ЭДЭ-10П. Были определены полные обменные емкости указанных анионитов в ОН – форме по 0.1н раствору $CuSO_4$: ЭДЭ-10П– 3.2 мг-экв/г, ТЭМ – 4.6 мг-экв/г [13].

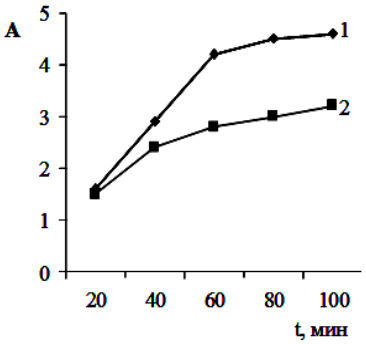


Рис.1. Скорость сорбции ионов меди анионитами:
1 – ТЭМ; 2 – ЭДЭ-10П.

Из кинетических кривых (рис.1) видно, что степень насыщения анионита ЭДЭ-10П за 30 мин протекания процесса сорбции составляла 1.8 мг-экв/г, а на анионите ТЭМ 2.4 мг-экв/г, т.е. полученный анионит по своим кинетическим свойствам не уступает известному универсальному аниониту ЭДЭ-10П. С целью уточнения механизма обмена ионов меди на никель использовали известную зависимость скорости ионного обмена от времени:

$\lg(1–A)=k_1\tau$ – для пленочной;

и $A=k(\tau)^{1/2}$ – для гелевой кинетики;

где: А – относительное содержание сорбируемого иона в анионите – степень достижения равновесия для системы с проточными растворами (динамический метод), но их можно использовать в статических условиях с растворами ограниченного объема при большом соотношении жидкой фазы к аниониту (в наших условиях $Ж_{фаза}:Т_{фаза}$=1000 мл:1 гр.), τ – время, мин.

Значение А определяли по уравнению:

$$A = \frac{m_\tau}{m_\infty}$$

где: m_τ – количество сорбированного иона меди за время τ;

m_∞ – количество сорбированного иона меди при равновесии.

На основании экспериментальных и расчетных данных были построены кинетические кривые, представленные на рис.2 и 3.

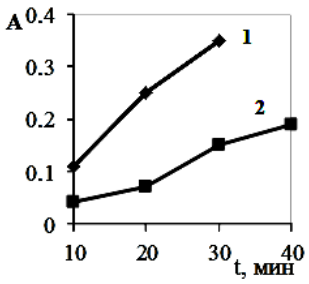


Рис.2. Приложимость уравнения диффузии к поглощению ионов кальция.
1 – ТЭМ, 2 – ЭДЭ-10П.

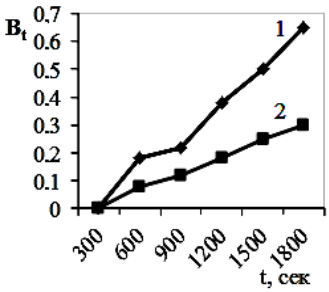


Рис. 3. Приложимость уравнения диффузии к обмену ионов $Cu^{2+}\rightarrow Ni^{2+}$ на анионитах:
1 – ТЭМ, 2 – ЭДЭ-10П.

При построении графика зависимости lg(1–A) от τ–экспериментальные точки для испытуемых анионитов не укладываются на прямую линию. Очевидно, что на скорость сорбции доминирующее влияние оказывает внутридиффузионный механизм кинетики. О лимитирующем влиянии гелевой кинетики можно судить также, по линейной зависимости в координатах А от τ для начальной стадии процесса, когда A<0.4 (рис. 2) и по кривым зависимости Bt от τ для всего хода процесса, где в первом приближении экспериментальные точки укладываются на прямые линии (рис.3), Bt – безразмерная величина, является функцией от А.

Важной кинетической характеристикой процесса сорбции является коэффициент диффузии в ионите. Значение его определяли по формуле:

$$\bar{D} = \frac{Bt \cdot r^2}{\tau \cdot \pi^2}$$

где: τ – время контакта раствора с анионитом, сек;

r – радиус зерна анионита в набухшем состоянии, см.

Повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов. На основании кинетических данных вычислены коэффициенты диффузии при различных температурах. Коэффициенты диффузии обобщены в таблицу 1.

Величина энергии активации определяется высотой потенциального барьера, преодолеваемого диффундирующим ионом в фазе ионита. Она зависит от следующих факторов:

-энергии взаимодействия диффундирующих ионов с фиксированными группами ионита;

-работы образования пустот в диффузионной среде, которая определяется подвижностью молекул воды в обменнике, то есть энергией взаимодействия воды с ионами в ионите;

-величины активированного скачка, определяемого расстоянием между фиксированными группами.

Таблица 1. Коэффициенты диффузии при различных температурах

Сорбируемый элемент	Форма	Значение $D \cdot 10^{-8}$, $см^2/с$ при температуре, ºС			ΔE кДж/моль
		25	45	60	
Медь	OH^-	3.24	4.48	6.28	11.52
	Cl^-	2.35	3.52	4.38	15.23
Никель	OH^-	2.87	3.15	5.27	12.04
	Cl^-	2.15	2.78	3.85	16.53

Большие ионы при диффузии вглубь зерна частично раздвигают подвижные звенья набухшего ионита и забирают значительное количество воды, находящейся в ионите. При этом возрастает работа образования пустот в диффузионной среде. Все эти факторы увеличивают энергию активации и тем самым уменьшают скорость ионного обмена.

На скорость диффузии ионов металла в ионите оказывают влияние такие факторы, как радиус иона, его заряд и подвижность. Если ионы отличаются незначительно, то скорость их перемещения в фазе ионита и скорость сорбции практически одинаковы. С увеличением кристаллографических радиусов значения коэффициентов диффузии катионов уменьшаются.

Расчетная величина коэффициента диффузии меди после 7 часового контакта фаз составляет для анионита ТЭМ – $6.3 \cdot 10^{-8}$, а для анионита ЭДЭ-10П – $5.6 \cdot 10^{-8}$. Результаты исследований показывают, что полученный анионит по сорбционным и кинетическим свойствам не уступает промышленному аниониту ЭДЭ-10П.

Заключение. Исследованы кинетические характеристики полученного анионита с использованием уравнений диффузии при обмене ионов $Cu^{2+} \rightarrow Ni^{+2}$. Результаты экспериментальных данных, обсчитанные в анаморфозах пленочной и гелевой кинетики показали, что по скорости обмена ионов меди на никель, полученный анионит не уступает поликонденсационному аниониту ЭДЭ-10П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghumara R.Y., Adroja P.P., Parsania P.H. Synthesis, characterization and dynamic DSC curing kinetics of novel epoxy resin of 2,4,6-tris (4-hydroxyphenyl)-1-3-5-triazine // J. Therm. Anal. Calorim. -2013.1-14;873–881.
2. Melnikov Ye. A., Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitina A.I. Sorption of chromium (VI) ions by anionites based on epoxidized derivatives of aniline and benzylamine // Life Science Journal. – 2014. – V.11. – Iss. 11s. – P.252-254.
3. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4Пх2// Фундаментальные исследования. -2008. -№4. -С. 24-28.

4. Калинин А.Ю., Андреев Г.Г. Кинетика сорбции рения ионитом Ambersep 920U из сернокислых растворов // Естественные и технические науки. – 2011. – № 5. – С. 374–380.
Неудачина Л.К., Пестов А.В., Баранова Н.В., Старцев В.А. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов // Аналитика и контроль. – 2011. – Т.15. – №2. – С. 238–250.
5. Волков В.П., Никитин Н.В., Михайленко М.А. Сорбенты крупного зернения в свете развития и модернизации сорбционной технологии // Цветные металлы. – 2010. – № 8. – С. 41-42.
6. Славинская Г.В., Ковалева О.В. Исследование закономерностей кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. -2009. -Т. 9. -Вып. 4. -С.521-528.
7. Таджиходжаев З.А. Разработка ионообменных и композиционных материалов многофункционального назначения на основе вторичных продуктов производств и технологии их получения: Автореф…докт. техн. наук. -Ташкент, 2002. – 32 с.
8. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Касимов Ш.Ш. Изучение физико-химических свойств синтезированного комплексообразующего анионита// Узб.хим.журн. – 2013. -№1. – С.10-12.
9. Эшкурбонов Ф.Б., Джалилов А.Т. Изучение термической устойчивости синтезированного комплексообразующего ионита и кинетики сорбции некоторых металлов// Химия и химическая технология. -Ташкент. -2013. -№4. –С.56-58.
10. Джалилов А.Т., Эшкурбонов Ф.Б. Синтез и свойства новых комплексообразующих ионитов // III международная конференция по химии и химической технологии (16 -20 сентября, Ереван-2013). -С. 444-446.
11. Эшкурбонов Ф.Б. Получение ионитов на основе реакции взаимодействия тиомочевины, эпихлоргидрина и различных аминов// Узб.хим.журн. – 2013. -№5. – С. 27-30.
12. Эшкурбонов Ф.Б. Сорбция ионов молибдена анионитом на основе тиомочевины, эпихлоргидрина и меламина // Узб.хим.журн. -Тошкент -2014. -№1. –С.23-27.

A. T. Djalilov, X. X. Turaev, Sh. A. Kasimov, F. B. Eshkurbonov

OLINGAN KOMPLEKS HOSIL QILUVCHI ANIONITNING KINETIK XOSSALARINI O‘RGANISH

Реферат. *Muammoning kelib chiqishi.* Fan va texnikaning turli sohalarida kompleks hosil qiluvchi anionitlardan foydalanishda ularning rangli metallar ionlari bo‘yicha sorbsion sig‘imi, ion almashinish tezligi va bu xossalarning suvli eritma ion kuchi hamda pH ga bog‘liqligi kabi asosiy kinetik va fizik-kimyoviy xossalari to‘g‘risidagi bilimlarni bilish talab etiladi. Shuningdek, anionitlarning sorbsiyalanuvchi metall ionlari bilan sorbsiya jarayonida kompleks hosil qilishini o‘rganish noorganik va analitik kimyoning dolzarb vazifalaridan biri hisoblanadi.

Ishning maqsadi. Tadqiqotni bajarishda tiomochevina, epixlorgidrin va melamin asosida sintez qilingan anionitning kinetik xossalari, xususan, mis va nikel ionlari bo‘yicha sorbsiya tezligi hamda diffuziya koeffisiyentini o‘rganish maqsad qilib olindi.

Metodologiya. Sintez qilingan kompleks hosil qiluvchi anionitning sorbsion-kinetik xossalari kompleksonometrik va potensiometrik titrlash usullari yordamida o‘rganildi.

Ilmiy yangiligi. Tiomochevina (T), epixlorgidrin (EXG) va melamin (M) asosida yuqori sorbsion ko‘rsatkichlarga ega bo‘lgan va ba’zi oraliq metallar kationlari bilan kompleks birikmalar hosil qiladigan yangi polifunksional anionit (TEM) sintez qilingan.

Olingan natijalar. Olingan natijalar shuni ko‘rsatadiki, sintez qilingan TEM anionitining to‘yinish darajasi 2.4 mg-ekv/g ga teng bo‘lib, olingan anionit o‘zining kinetik xossalari bilan EDE-10P mashhur universal anionitidan (1.8 mg-ekv/g) qolishmaydi. Shuningdek, misning diffuziya koeffitsienti kattaligi 7 soat fazalar kontaktidan so‘ng TEM anioniti uchun – $6.8\cdot10^{-8}$, EDE-10P anioniti uchun esa – $5.6\cdot10^{-8}$ bo‘lishi aniqlandi.

Kalit so‘zlar: anionit, kinetika, almashinish sig`imi, mis, nikel, kompleksonometriya, potensiometriya, titrlash, diffuziya koeffitsienti.

Xususiyatlari:

-ionitdagi yutilgan mis ionlarining nikel ionlariga almashinish mexanizmi o`rganildi.

-shu maqsadda ion almashinish tezligining vaqtga bog`liqligidan foydalanildi.

A. T. Djalilov, X. X. Turaev, Sh. A. Kasimov, F. B. Eshkurbonov

STUDY OF KINETIC PROPERTIES OF THE COMPLEXING ANION EXCHANGERS

Abstract. *Background.* Use of complexing anion resins in various fields of science and technology requires knowledge of the basic kinetic and physicochemical properties, such as sorption capacity ferrous metal ions, and ion exchange rate of these properties depending on the pH and ionic strength aqueous solutions. Also, the study of the complexation of anion exchangers with metal ions sorbed presence sorption process is an urgent task of Inorganic and Analytical Chemistry.

Purpose. In order to study the study supplied kinetic properties anion synthesized based on thiourea, melamine and epichlorohydrin, in particular, the values of the rate of sorption and diffusion coefficient of copper and nickel ions.

Methodology. Sorption-kinetic properties of the resin synthesized complexing methods complexometric and potentiometric titration.

Originality. Synthesized new polyfunctional anion exchanger based on the reaction products of thiourea-based (T), epichlorohydrin (ECH) and melamine (M) having improved sorptive characteristics and form complexes with certain transition metal cations.

Findings. These data show that the degree of saturation TEM we synthesized anion is 2.4 mg-eq / g, i.e. resulting anion exchanger in its kinetic properties are not inferior to the famous Universal anion exchangers EDE-10P (1.8 mg-eq / g). Also we set the value of the copper diffusion coefficient after 7 hours of contact phases of the anion exchanger for TEM – $6.8 \cdot 10^{-8}$, and for the anion exchanger EDE-10P – $5.6 \cdot 10^{-8}$.

Keywords: anion exchanger, kinetics, exchange capacity, copper, nickel, chelatometry, potentiometers, titration, diffusion coefficient.

Highlights:

-We studied the mechanism of ion exchange of copper nickel;

-for this purpose, used ion exchange rate depending on the time.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.312.6:541.49:546.48

Ш. Ш. ДАМИНОВА, С. А. ТАЛИПОВ, З. Ч. КАДИРОВА, Х. Т. ШАРИПОВ

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА КАДМИЯ С 2-АМИНО-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ И ДИИЗОПРОПИЛДИТИОФОСФАТОМ

Ташкентский химико-технологический институт, E-ail:daminova_sh@mail.ru

Дата поступления 26.09.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Актуальным направлением координационной химии является разработка методов синтеза хелатов d-переходных металлов с органическими серосодержащими лигандами и разнолигандных комплексов, имеющих практические применения. Надежная информация о составе, строении и свойствах новых комплексных соединений должна служить фундаментальной основой для установления закономерностей изменения свойств для ряда синтезированных соединений.

Цель. Целью исследования являются синтез, изучение свойств и структур координационного соединения $Cd[(i\text{-}C_3H_7O)_2PS_2]_2$ с 2-амино-1-метилбензимидазолом (МАВ) и определение характера взаимодействия молекул в их кристаллической структуре.

Методология. Синтез разнолигандного соединения диизопропилдитиофосфата кадмия с 2-амино-1-метилбензимидазолом проводили в этанольном растворе путем добавления гетероцикла к хелату. Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа выращены методом медленного испарения при комнатной температуре из насыщенных спиртовых растворов. Получены соединения в виде белых, прозрачных, хорошо ограниченных устойчивых кристаллов игольчатой формы. Строение изучено методами рентгенофазового, термического анализов, ИК-спектроскопии и РСА.

Научная новизна. Синтезирован новый разнолигандный комплекс $[Cd(MAB)_2(изо\text{-}ProPS_2)_2]$. Показано вхождение молекулы МАВ в координационную сферу диизопропилдитиофосфата кадмия. Рассмотрены взаимодействие молекул и упаковка в кристаллической структуре.

Полученные данные. Комплекс имеет искаженную тетраэдрическую конфигурацию вокруг иона металла, в координационную сферу входят 2 атома серы от монодентатно координированных диизопропилдитиофосфатных ионов и 2 атома азота от молекул аминобензимидазола. ИК-спектроскопические данные подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа. Исследовано термическое поведение полученного комплекса и идентифицированы промежуточные продукты термораспада.

Ключевые слова: синтез, разнолигандный комплекс, кристаллическая структура кадмия.

Особенности:

-синтезирован новый смешаннолигандный комплекс кадмия с диизопропилдитиофосфатом и МАВ;

-определена кристаллическая структура и упаковка комплексного соединения.

Введение. Химия координационных соединений, содержащих связи металл-сера, привлекает повышенное внимание исследователей [1], и особый интерес представляют внутрикомплексные соединения металлов с серосодержащими лигандами, так как среди них имеется значительное число O,O`-диалкил- и алкилендитиофосфатов, которые дают устойчивые комплексы с антимикробными свойствами с Ti(IV), V(III) и другими переходными металлами [2,3]. Изучение комплексообразования фосфорсодержащих дитиокислот в растворах и твердом виде [3] обусловлено высокой устойчивостью образуемых ими комплексов с ионами многих металлов в широкой области pH. Также вызывает

интерес и другой класс лигандов на основе серосодержащих производных 2-аминобензимидазола: 2-метилтио-4Н-[1,3,5]тиадиазино[3,4-а] бензимидазол-4-тион, диметил-1Н-бензо[d]имидазол-2-илкарбонимидодитионат, иодид 2-(бис (метилтио)метиленамино)-1-метил-1Н-бензо[d]имидазол-3-иума [4], (N N′-дифенилтиомоче-винабензимидазол 1-[(фениламино)-(фенилимин)] метилбензимидазол [5].

Производные 2-аминобензимидазола обладают широким спектром биологической активности: антивирусной, как ингибиторы вируса гепатита С [6], ингибиторы ацетилхолинэстеразы [7] и противоопухолевые вещества [8]. Данные лиганды дают устойчивые комплексы с Au (I) [9] и другими металлами, а также ониевые соединения в кислой среде с локализацией координационной связи на гетероциклическом атоме азота ароматического азольного кольца, как в случае бис(2-аминобензимидазолиум) тетраиодокадмата [10]. Таким образом, несмотря на то, что координационные соединения диалкилдитиофосфатов и p-, d- и f-металлов с гетероциклическими соединениями рассмотрены в многочисленных работах, данные по смешаннолигандным координационным соединениям металлов, содержащим производные бензимидазола и диалкилдитиофосфатов не известны. Также не показаны причины конкурентной координации бензимидазола и аниона дитиофосфорной кислоты вокруг центрального атома. Для решения этих проблем нами исследована кристаллическая структура смешаннолигандного комплекса, в котором в качестве комплексообразователей нами выбраны производные бензимидазола и диалкилдитиофосфатов.

Целью данной работы является синтез, изучение свойств и структуры координационного соединения $Cd[(i\text{-}C_3H_7O)_2PS_2]_2$ с 2-амино-1-метилбензимидазолом (МАВ) и определение характера взаимодействия молекул в кристаллической структуре.

Методы и материалы. Внутрикомплексное соединение $Cd[(i\text{-}C_3H_7O)_2PS_2]_2$ было получено реакцией обменного разложения между $(i\text{-}C_3H_7O)_2PS_2K$ и солью хлорида кадмия в водном растворе. Синтез разнолигандного соединения диизопропилдитиофосфата кадмия с МАВ проводили в этанольном растворе путем присоединения гетероцикла к хелату. Для этого к 4 мл этанольного раствора 0.147 г (1 ммоль) МАВ добавляли при перемешивании 16 мл этанольного раствора 0.426 г (1 ммоль) $Cd(i\text{-}Pro_2PS_2)_2$. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение часа. Выпавший белый творожистый осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали холодным этанолом, высушивали на воздухе. Полученные соединения устойчивы при хранении, растворимы в ацетоне, бензоле, $CHCl_3$, CCl_4, мало в спирте, не растворимы в воде.

Выход - 88%, результаты элементного анализа:

Найдено, %: С 39.8, Н 4.9, N 7.2, Cd 12.8, S23.83

Вычислено, %: С 40.4, Н 5.3, N 7.5, Cd 13.5, S23.79

Монокристаллы, пригодные для РСА, были выращены методом медленного испарения при комнатной температуре из насыщенных растворов в спирте. Соединение $[Cd(MAB)_2(i\text{-}Pro_2PS_2)_2]$ кристаллизуется в виде белых, прозрачных, хорошо ограниченных устойчивых кристаллов игольчатой формы.

Анализ координационного соединения на содержание кадмия проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре PE 30-30Б. Анализ на С, Н, S, N произведен на элементном анализаторе Carlo-Erba EA-1108. Для установления индивидуальности синтезированных соединений изучали рентгенограммы, снятые на дифрактометре ДРОН-2 с CuK_α-излучением. Анализ рентгенограмм синтезированного комплекса указывает на отсутствие примеси исходных продуктов. Сравнение рентгенограмм комплекса кадмия с соответствующими лигандами позволяет заключить, что дифрактограммы отличаются друг от друга, как по межплоскостным расстояниям, так и по интенсивностям линий, следовательно, соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку.

Для изучения способа координации металла с лигандами регистрировали ИК-спектры поглощения на ИК-Фурье спектрометре System- 2000 фирмы Perkin-Elmer в области 400-4000 $см^{-1}$ в таблетках KBr. Термический анализ регистрировали на дериватографе системы Paylik-Paylik-Erday со скоростью 9 град/мин и навеской 60-70 мг при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-200, ДТА-1/10, ДТГ-1/15. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды с помощью водоструйного насоса. Держателем служил корундовый тигель с диаметром 10 мл без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3.

Для РСА отбирали один из монокристаллов размером 0.5x0.3x0.2 $мм^3$. Кристаллографические параметры монокристаллов определены на дифрактометре «Crysalis Excalibur». Для сбора данных (3835 и 20163 отражений, CuK_α-излучение от острофокусной трубки, монохроматизированное отражением от графитового кристалла) была включена полусфера обратной решетки с комбинацией трех

наборов. Каждый набор имел различный φ угол (0.88 и 180º) для кристалла, и каждая экспозиция длилась 30 сек с шагом 0.3º в ω. Расстояние «кристалл-детектор» было равно 4 см и угол колебания детектора 35º. Охват каждого набора составлял 99%. Сбор данных проводился при T=25ºC. Разложение кристалла контролировалось повторением 30 отражений в начале и в конце сбора экспериментальных данных. Обработка данных выполнялась с помощью программы SHELXS86 и SHELXL93 [12]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении. Атомы водорода выявлены в разностном синтезе электронной плотности и уточнены изотропно.

Кристаллы $[Cd(MAB)_2(i\text{-}Pro_2PS_2)_2]$ принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, параметры решетки: a = 14.032 (5), b = 8.962 (5), c = 31.502 (5) Å, β = 94.798 (5)°, V = 3947.65 Å^3, Z = 4, ρ=1.301 г/см^3. Фактор расходимости R равен 0.038.

Результаты и обсуждение. По данным ИК-спектроскопии исходного комплекса кадмия $Cd[(i\text{-}C_3H_7O)_2PS_2]_2$ наблюдается сдвиг полос валентных колебаний P=S, P-S- в сторону более низких частот до 630 см$^{-1}$ и 530 см$^{-1}$, а также исчезновение полосы колебаний SH в области 2250-2290 см$^{-1}$. Полосы поглощения валентных и деформационных колебаний (CH_3) метильной группы не изменяются при комплексообразовании (рис.1).

В ИК-спектре исходного МАВ наблюдаются валентные симметричные ν_s и асимметричные ν_{as} колебания $\nu(NH_2)$ в области 3452-3100 см$^{-1}$. Деформационные колебания $\delta(NH_2)$ дают нехарактеристические полосы умеренной интенсивности в области 1615-1655 см$^{-1}$ для первичной аминогруппы и 1546 см$^{-1}$ – для вторичной. Наблюдаются широкие полосы ν(NH) (3087 см$^{-1}$) и ν(CH) (3034 см$^{-1}$), а полоса ν (C=N) гетероароматической системы находится в 1595 см$^{-1}$. Сопоставление ИК-спектров свободного МАВ и диизопропилдитиофосфата кадмия с их смешаннолигандным комплексом $[Cd(MAB)_2(изо\text{-}Pro_2PS_2)_2]$ показало, что в ИК-спектре (рис.1) наблюдаются все характерные полосы валентных и деформационных колебаний NH_2, -NH, C=N групп МАВ, а также P-O-R, P-O, P=S, P-S- групп диизопропилдитиофосфата. Для комплекса наблюдается уширение полос ν(NH) и ν(CH), которое может объясняться, как участием в координации аминогруппы, так и изменением характера межмолекулярных взаимодействий. Наблюдаемое смещение характеристических полос гетероароматической системы бензимидазола при 1615-1655 см$^{-1}$ в длинноволновую область на 15-25 см$^{-1}$ свидетельствует о координации лиганда к центральному атому через эндоциклический атом азота. Значительным изменениям подвергаются полосы поглощения симметричных валентных колебаний связи $\nu(NH_2)$, которые смещаются на 25-35см$^{-1}$.

Полосы, находящиеся в области 2935-2976 см$^{-1}$, связаны с асимметричными валентными $\nu(CH_3)$ колебаниями, интенсивная полоса при 1372 см$^{-1}$ с плечом при 1350 см$^{-1}$ обусловлена асимметричными и симметричными деформационными колебаниями $\delta(CH_3)$ группы. Колебаниям группировки P-O-R при атоме фосфора соответствуют полосы поглощения при 993, 887 см$^{-1}$. Валентные колебания P-O группы наблюдаются при 782-756 см$^{-1}$. Меняются полосы колебаний P=S и P-S- связей и полосы поглощения этих групп расщеплены на две составляющие при 650 и 631 см$^{-1}$, 550 и 532 см$^{-1}$, соответственно. Понижение частот νP=S и νP-S- говорит о возможном взаимодействии диизопропилдитиофосфата с C=N и NH_2 групп МАВ.

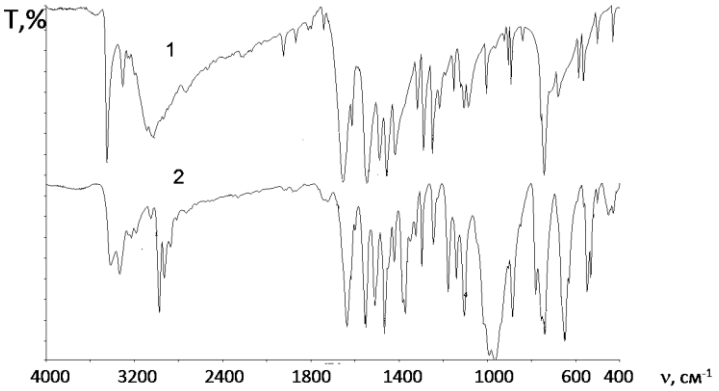


Рис.1. ИК-спектры.1-МАВ; 2-[Cd(МАБ)$_2$(i-Pro$_2$PS$_2$)$_2$]

Таким образом, анализ ИК-спектров синтезированного комплекса указывает на вхождение молекулы МАВ в координационную сферу комплекса, что подтверждает наличие характеристических полос поглощения аминобензимидазола в ИК-спектре и соответствующих смещений полос,

свидетельствующих об образовании координационной связи с участием гетероциклического лиганда бензимидазольного цикла. Из этих данных, с большей долей вероятности, можно утверждать, что синтезированный полидентатный гетероцикл МАВ при комплексообразовании выступает, как монодентатный лиганд.

По данным дериватографических исследований на кривой нагревания ДТА $[Cd(MAB)_2(i\text{-}Pro_2PS_2)_2]$ (рис.2) обнаружены малоинтенсивные эндотермические эффекты при 105, 164, 234, 334ºС и два экзотермических эффекта при 470 и 522ºС. Первые два эндотермических эффекта сопровождаются незначительным уменьшением массы. Третий эндотермический эффект протекает со значительным уменьшением массы и потеря массы по кривой ТГ в диапазоне температур 200-270ºС составляет 29.85%. Четвертый эндотермический эффект также сопровождается уменьшением массы. В интервале температур 334-450ºС убыль массы по ТГ составляет 31.62%. Характер последующих двух экзотермических эффектов обусловлен плавным уменьшением массы. Общая потеря массы в диапазоне температур 60-900ºС составляет 73.53%.

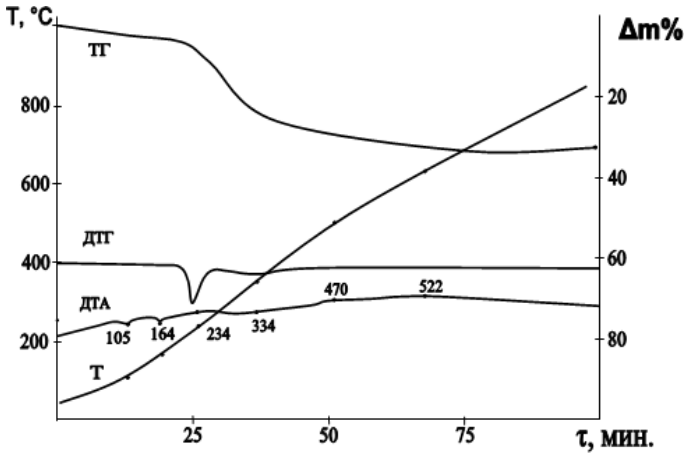


Рис.2. Дериватограмма $[Cd(MAB)_2(i\text{-}Pro_2PS_2)_2]$

Дериватографическое исследование комплекса показывает, что температуры начала образования летучих продуктов комплекса металла располагаются в пределах 170-250ºС. Термическое разложение комплекса является сложным многостадийным процессом, и оно происходит ступенчато с образованием промежуточных продуктов. Начальными продуктами, образующимися при разложении смешаннолигандных комплексов металлов, являются органическая часть молекулы и H_2S. Природа других термоэффектов связана со ступенчатым разложением и возможным образованием меркаптанов, тиолов, сульфидов и дисульфидов. Комплексы не содержат воду, и выделение продуктов разложения каждого соединения происходит в сравнительно узком температурном интервале. Рентгенофазовый анализ твердого остатка разложения комплекса при 450-400ºС показал, что найденные межплосткостные расстояния в дифрактограмме продукта разложения совпадают с табличными данными для CdS. Окончательный остаток от высокотемпературного разложения комплексов представляет собой оксид кадмия.

Для однозначной интерпретации и подтверждения полученных спектральных данных был проведен РСА кристаллической структуры комплекса $[Cd(MAB)_2(i\text{-}Pro_2PS_2)_2]$, который показал, что структура комплекса построена из одноядерных молекул. Строение кристаллографически независимой молекулы, все атомы которой располагаются в общих позициях, представлено на рис.3, упаковка молекул - на рис.4. Координаты атомов и тепловые параметры структуры комплекса приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

В структуре комплекса с кадмием наблюдается искаженная тетраэдрическая конфигурация вокруг иона металла, в координационную сферу входят 2 атома серы от монодентатно координированных диизопропилдитиофосфатных ионов и 2 атома азота от 2 молекул МАВ. В результате стерических затруднений, связанных с наличием объемных изопропильных заместителей и бензимидазольных фрагментов, длины связей Cd-N лежат в пределах 2.210-2.555 Å, Cd-S 2.503- 2.559 Å. Длины связей P=S и P-S несколько различаются в пределах 1.935 - 1.945 Å и 2.011 -2.015 Å, а длины в гетероциклическом фрагменте Nexo-C=Nendo варьируются в пределах C-Nexo 1.327 -1.347 Å и C=Nendo 1.324-1.335 Å, соответственно. Аналогичный разброс наблюдается и для валентных углов с участием

этих же атомов, что связано с наличием межмолекулярных взаимодействий в структуре. Длины связей и валентные углы алкилоксирадикала и искажения углов вокруг атома фосфора аналогичны наблюдаемым в структурах [12,13]. В бензимидазольном фрагменте метильная группа отклоняется от плоского цикла [14], и соответствующие торсионные углы равны N6—C21—N5—C28 6.4°, N1—C13—N2—C20 178.8°.

В структуре наблюдается только одна внутримолекулярная связь между атомом экзоазота аминобензимидазольного фрагмента (расстояние S5….N16 3.329 Å), которая способствует образованию устойчивой электронейтральной мономерной комплексной частицы. Отсутствие межмолекулярных связей в структуре комплекса приводит к образованию отдельных островных мономерных комплексных частиц, объединенных друг с другом π-стекинг взаимодействием. Длины связей и валентные углы в комплексе практически не отличаются от нормальных значений. Упаковка молекул в проекции вдоль направления [010] представлена на рис. 4.

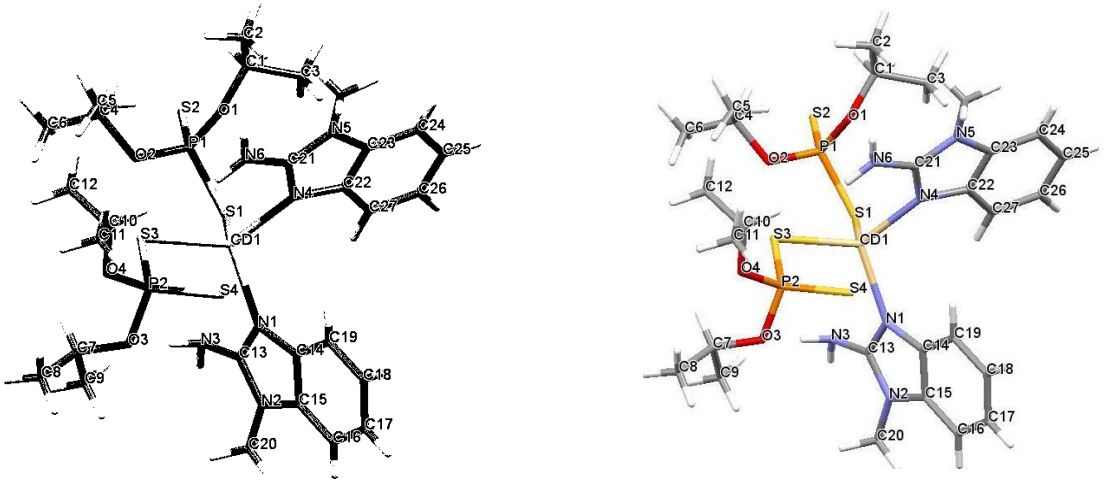


Рис.3. Строение молекулы комплекса [Cd(МАБ)$_2$(i-Pro$_2$PS$_2$)$_2$] (атомы H не показаны)

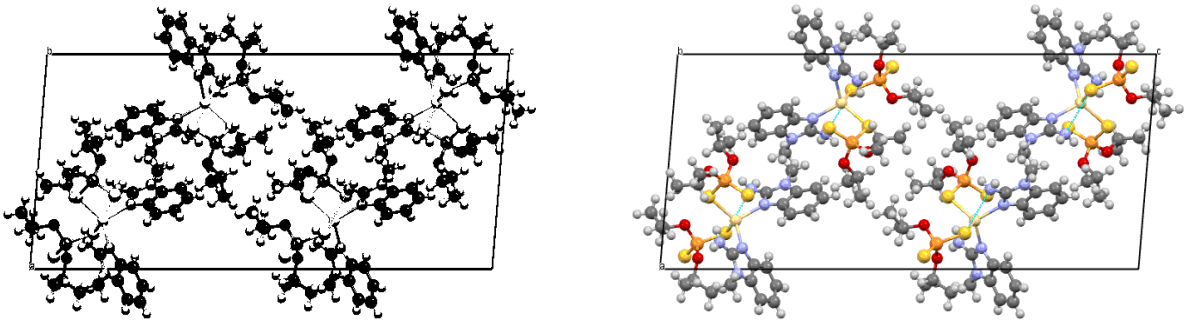


Рис. 4. Проекция структуры комплекса [Cd(MAB)$_2$(i-Pro$_2$PS$_2$)$_2$] вдоль направления [010]

Таблица 1. Координаты базисных атомов (x10^4) и эквивалентные изотропные тепловые параметры (Åx10^3, $U_{экв}$=1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33})) в структуре комплекса [Cd(MAB)$_2$(i-Pro$_2$PS$_2$)$_2$]

	X	y	z	U_{iso}*/U_{eq}
1	**2**	**3**	**4**	**5**
Cd1	0.77374 (3)	0.26947 (5)	0.64962 (2)	0.04550 (17)
C1	1.0508 (5)	0.1904 (10)	0.5718 (3)	0.074 (3)
C2	1.0715 (7)	0.3467 (11)	0.5572 (3)	0.115 (4)
C3	1.1074 (6)	0.1456 (12)	0.6119 (3)	0.113 (4)
C4	0.8088 (6)	0.1511 (11)	0.5003 (2)	0.074 (3)
C5	0.8024 (8)	0.3164 (11)	0.4953 (3)	0.126 (4)
C6	0.7369 (8)	0.0671 (15)	0.4719 (3)	0.161 (6)
C7	0.4274 (5)	0.3609 (10)	0.6032 (3)	0.072 (2)
C8	0.3397 (6)	0.4512 (12)	0.5931 (3)	0.125 (4)
C9	0.4086 (8)	0.2118 (11)	0.6224 (4)	0.135 (5)
C10	0.6047 (7)	0.7396 (10)	0.5652 (3)	0.085 (3)
C11	0.5588 (7)	0.8888 (10)	0.5664 (3)	0.103 (3)

C12	0.6134 (12)	0.6898 (13)	0.5215 (4)	0.205 (8)
1	**2**	**3**	**4**	**5**
C13	0.6448 (4)	0.0763 (7)	0.7089 (2)	0.0442 (16)
C14	0.6988 (4)	0.2664 (7)	0.7461 (2)	0.0441 (16)
C15	0.6407 (4)	0.1838 (7)	0.7716 (2)	0.0437 (16)
C16	0.6247 (5)	0.2265 (9)	0.8126 (2)	0.061 (2)
C17	0.6685 (5)	0.3544 (9)	0.8276 (2)	0.065 (2)
C18	0.7274 (5)	0.4386 (9)	0.8033 (2)	0.065 (2)
C19	0.7426 (5)	0.3949 (8)	0.7621 (2)	0.0534 (18)
C20	0.5417 (5)	−0.0535 (8)	0.7587 (2)	0.074 (2)
C21	0.9304 (5)	0.5288 (8)	0.6491 (2)	0.0514 (18)
C22	0.9804 (5)	0.3608 (7)	0.6956 (2)	0.0448 (16)
C23	1.0543 (5)	0.4608 (8)	0.6924 (2)	0.0514 (18)
C24	1.1419 (5)	0.4444 (9)	0.7160 (3)	0.069 (2)
C25	1.1520 (6)	0.3239 (11)	0.7434 (3)	0.082 (3)
C26	1.0778 (6)	0.2230 (10)	0.7459 (3)	0.073 (2)
C27	0.9909 (5)	0.2395 (8)	0.7227 (2)	0.0593 (19)
C28	1.0720 (6)	0.7003 (9)	0.6509 (3)	0.089 (3)
N1	0.7000 (4)	0.1956 (6)	0.70696 (15)	0.0422 (13)
N2	0.6067 (4)	0.0638 (6)	0.74689 (16)	0.0464 (14)
N3	0.6289 (4)	−0.0214 (7)	0.67657 (18)	0.0623 (17)
N4	0.9019 (3)	0.4054 (6)	0.66811 (16)	0.0438 (13)
N5	1.0220 (4)	0.5665 (6)	0.66266 (19)	0.0545 (16)
N6	0.8764 (4)	0.6039 (7)	0.6199 (2)	0.079 (2)
O1	0.9494 (4)	0.1848 (6)	0.57721 (18)	0.0764 (16)
O2	0.7947 (3)	0.1090 (6)	0.54435 (15)	0.0657 (14)
O3	0.4923 (3)	0.4406 (5)	0.63365 (14)	0.0539 (12)
O4	0.5451 (3)	0.6323 (5)	0.58601 (14)	0.0580 (13)
P1	0.88222 (12)	0.0428 (2)	0.57322 (6)	0.0459 (4)
P2	0.58841 (12)	0.5143 (2)	0.62022 (6)	0.0473 (5)
S1	0.83292 (13)	0.0098 (2)	0.63059 (5)	0.0569 (5)
S2	0.94006 (15)	−0.1310 (2)	0.54953 (6)	0.0677 (6)
S3	0.66326 (13)	0.3638 (2)	0.58903 (6)	0.0595 (5)
S4	0.65606 (14)	0.6022 (2)	0.67052 (6)	0.0612 (5)
H1	1.0646	0.1204	0.5492	0.089*
H2A	1.0279	0.3720	0.5332	0.173*
H2B	1.1359	0.3517	0.5492	0.173*
H2C	1.0638	0.4156	0.5800	0.173*
H3A	1.0930	0.2115	0.6345	0.170*
H3B	1.1743	0.1513	0.6079	0.170*
H3C	1.0912	0.0452	0.6190	0.170*
H4	0.8729	0.1192	0.4940	0.089*
H5A	0.7374	0.3477	0.4970	0.189*
H5B	0.8231	0.3444	0.4681	0.189*
H5C	0.8425	0.3636	0.5176	0.189*
H6A	0.7471	−0.0381	0.4757	0.242*
H6B	0.7438	0.0932	0.4428	0.242*
H6C	0.6736	0.0924	0.4789	0.242*
H8A	0.3069	0.4640	0.6184	0.187*
H8B	0.2986	0.4008	0.5718	0.187*
H8C	0.3570	0.5470	0.5825	0.187*
H9A	0.4677	0.1578	0.6272	0.202*
H9B	0.3650	0.1563	0.6033	0.202*
H9C	0.3812	0.2257	0.6491	0.202*
H11A	0.5006	0.8888	0.5481	0.155*
H11B	0.6015	0.9631	0.5568	0.155*
H11C	0.5448	0.9111	0.5950	0.155*
H12A	0.6305	0.5861	0.5216	0.307*
H12B	0.6619	0.7471	0.5093	0.307*
H12C	0.5534	0.7034	0.5050	0.307*

H16	0.5859	0.1707	0.8292	0.073*
1	**2**	**3**	**4**	**5**
H17	0.6586	0.3865	0.8549	0.077*
H18	0.7566	0.5244	0.8147	0.078*
H19	0.7815	0.4509	0.7457	0.064*
H20A	0.5729	−0.1485	0.7576	0.111*
H20B	0.4853	−0.0531	0.7392	0.111*
H20C	0.5241	−0.0358	0.7871	0.111*
H24	1.1916	0.5117	0.7135	0.083*
H25	1.2089	0.3104	0.7602	0.098*
H26	1.0870	0.1413	0.7640	0.088*
H27	0.9413	0.1720	0.7251	0.071*
H28A	1.0771	0.7006	0.6207	0.134*
H28B	1.1348	0.7020	0.6655	0.134*
H28C	1.0370	0.7868	0.6587	0.134*
H3D	0.6051	−0.1027	0.6859	0.075*
H3E	0.5882	0.0182	0.6579	0.075*
H6D	0.8194	0.5736	0.6121	0.094*
H6E	0.8983	0.6829	0.6086	0.094*

Таблица 2. Некоторые геометрические параметры координационных полиэдров в структурах комплексов [Cd(MAB)$_2$(i-Pro$_2$PS$_2$)$_2$]

Длина связи *d*,	A	Длина связи *d*,	A
1	**2**	**3**	**4**
C1—O1	1.449 (8)	C21—N6	1.327 (8)
C1—C3	1.488 (11)	C21—N4	1.335 (8)
C1—C2	1.509 (12)	C21—N5	1.362 (8)
C4—O2	1.466 (8)	C22—C23	1.380 (9)
C4—C5	1.492 (12)	C22—C27	1.383 (9)
C4—C6	1.495 (12)	C22—N4	1.401 (8)
C7—O3	1.454 (8)	C23—N5	1.382 (8)
C7—C8	1.484 (11)	C23—C24	1.390 (9)
C7—C9	1.500 (12)	C24—C25	1.382 (10)
C10—C12	1.462 (13)	C25—C26	1.386 (11)
C10—O4	1.464 (9)	C26—C27	1.377 (10)
C10—C11	1.485 (11)	C28—N5	1.453 (8)
C13—N1	1.324 (7)	N1—Cd1	2.255 (5)
C13—N3	1.347 (8)	N4—Cd1	2.210 (5)
C13—N2	1.356 (8)	O1—P1	1.581 (5)
C14—C19	1.381 (9)	O2—P1	1.581 (5)
C14—N1	1.388 (8)	O3—P2	1.590 (4)
C14—C15	1.402 (9)	O4—P2	1.593 (5)
C15—C16	1.383 (9)	P1—S2	1.935 (3)
C15—N2	1.389 (8)	P1—S1	2.011 (2)
C16—C17	1.367 (10)	P2—S4	1.945 (3)
C17—C18	1.394 (10)	P2—S3	2.015 (2)
C18—C19	1.388 (9)	S1—Cd1	2.5592 (19)
C20—N2	1.459 (8)	S3—Cd1	2.5030 (18)
Валентные углы ω	Град	Валентные углы ω	град
O1—C1—C3	110.5 (7)	C24—C25—C26	120.5 (7)
O1—C1—C2	106.5 (7)	C27—C26—C25	122.4 (8)
C3—C1—C2	113.9 (8)	C26—C27—C22	117.1 (7)
O2—C4—C5	110.1 (8)	C13—N1—C14	106.1 (5)
O2—C4—C6	107.4 (7)	C13—N2—C20	125.8 (6)
C5—C4—C6	113.8 (8)	C15—N2—C20	127.4 (5)
O3—C7—C8	109.7 (7)	C21—N4—Cd1	127.3 (4)
O3—C7—C9	107.1 (7)	C22—N4—Cd1	125.9 (4)
C8—C7—C9	113.7 (8)	C21—N5—C23	106.8 (6)

C12—C10—O4	108.4 (9)	C21—N5—C28	126.0 (6)
1	**2**	**3**	**4**
C12—C10—C11	111.6 (8)	C23—N5—C28	127.0 (6)
O4—C10—C11	108.4 (8)	C1—O1—P1	127.1 (5)
N1—C13—N3	123.4 (6)	C4—O2—P1	118.7 (4)
N1—C13—N2	112.5 (6)	C7—O3—P2	121.8 (4)
N3—C13—N2	124.1 (6)	C10—O4—P2	122.6 (5)
C19—C14—N1	131.9 (6)	O2—P1—O1	100.0 (3)
C19—C14—C15	119.6 (6)	O2—P1—S2	114.2 (2)
N1—C14—C15	108.6 (6)	O1—P1—S2	114.3 (2)
C16—C15—N2	131.4 (7)	O2—P1—S1	105.26 (19)
C16—C15—C14	122.5 (7)	O1—P1—S1	107.1 (2)
N2—C15—C14	106.1 (6)	S2—P1—S1	114.51 (12)
C17—C16—C15	116.8 (7)	O3—P2—O4	99.9 (3)
C16—C17—C18	122.3 (7)	O3—P2—S4	108.56 (19)
C19—C18—C17	120.4 (7)	O4—P2—S4	114.5 (2)
C14—C19—C18	118.5 (7)	O3—P2—S3	109.9 (2)
N6—C21—N4	123.8 (6)	O4—P2—S3	107.4 (2)
N6—C21—N5	124.2 (6)	S4—P2—S3	115.45 (11)
N4—C21—N5	112.0 (6)	P1—S1—Cd1	102.66 (9)
C23—C22—C27	120.9 (7)	P2—S3—Cd1	99.74 (8)
C23—C22—N4	109.0 (6)	N4—Cd1—N1	111.64 (18)
C27—C22—N4	130.0 (6)	N4—Cd1—S3	116.96 (15)
C22—C23—N5	106.8 (6)	N1—Cd1—S3	114.41 (14)
C22—C23—C24	121.9 (7)	N4—Cd1—S1	106.87 (15)
N5—C23—C24	131.3 (7)	N1—Cd1—S1	95.75 (14)
C25—C24—C23	117.1 (7)	S3—Cd1—S1	108.72 (6)
C21—N4—C22	105.3 (5)		

Заключение. Таким образом, на основании результатов ИК-спектроскопии, элементного, рентгенофазового, дериватографического анализов, РСА установлен состав и структура комплекса $[Cd(MAB)_2(i\text{-}Pro_2PS_2)_2]$. Показано, что в структуре комплекса наблюдается искаженная тетраэдрическая конфигурация вокруг иона металла, в координационную сферу входят 2 атома серы от 2 монодентатно координированных диизопропилдитиофосфатных ионов и 2 атома азота от 2 молекул аминобензимидазола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клевцова Р.Ф., Леонова Т.Г., Глинская Л.А., Ларионов С.В. «Синтез, кристаллические и молекулярные структуры разнолигандных комплексов CdPhen(*изо*-$C_4H_9OCS_2)_2$ и CdPhen(*н*-$C_4H_9OCS_2)_2$» // Журн. структур.химии. -2007. -Т.48. -№2. -С.274-281.
2. El Khaldy A. A. Okafor A. A., &Shanab A. M. Synthesis, Spectral and Antimicrobial Studies of Bis (Cyclopentadienyl) Titanium (IV) Bis (O, O'-Dialkyl and Alkylenedithiophosphate) Complexes //International Journal of Organic Chemistry. –2014. –Т.4.–№5.–С.339-345.
3. Rogachev A. V., Virovets A. V., Sokolov M. N. Vanadium (III) dithiophosphate complex $[V(S_2P(O\text{-}iso\text{-}Pr)_2)_3]$: synthesis and structure //Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2014. – Т. 40. – №. 10. – С. 722-725.
4. Cruz A, Padilla-Martínez I. I., García-Báez E.V., Guerrero-Muñoz G. Synthesis and structure of sulfur derivatives from 2-aminobenzimidazole //Molecules. –2014. –Т.19.–№.9.– С.13878-13893.
5. Cao F. P., Ding C. H., Wang H. W., Feng Y. Q. & Liu W. M. Synthesis, Crystal Structure and Metal Ionic Recognition of Benzimidazole Derivative //Journal of Instrumental Analysis. –2013. –Т.3.– С.24-32.
6. Dibrov S. M., Parker M. A., Bergdahl B. M., Hermann T. Crystal structure of a benzimidazole hepatitis C virus inhibitor free and in complex with the viral RNA target //Journal of chemical crystallography. –2013. – Т.43.–№5. -235-239.
7. Zhu J., Wu C. F., Li X., Wu G. S., Xie S., Hu Q.N., Hong, X. Synthesis, biological evaluation and molecular modeling of substituted 2-aminobenzimidazoles as novel inhibitors of acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase //Bioorganic & medicinal chemistry. –2013. –Т. 21.– №14.–С. 4218-4224.

8. Shabana, A. A., Butler, I. S., Gilson, D. F., Jean-Claude, B. J., Mouhri, Z. S., Mostafa, M. M., & Mostafa, S. I. Synthesis, characterization, anticancer activity and DNA interaction studies of new 2-aminobenzothiazole complexes; crystal structure and DFT calculations of $[Ag(Habt)_2]ClO_4$ //Inorganica Chimica Acta. – 2014. – T. 423. – C. 242-255.
9. de Jongh L. A., Dobrzańska L., Strasser C. E., Raubenheimer H. G., Cronje S. Imine-coordinated 2-Aminoazole Complexes of Au (I): Complicating Reactions and Verification of Products by Crystal Structure Determination //ZeitschriftfürNaturforschung B. –2014. –T.69.–№.9-10.–C.1073-1087.
10. Kessentini A., Belhouchet M., Suñol J. J., Abid Y., Mhiri T. Synthesis, crystal structure, vibrational spectra, optical properties and theoretical investigation of bis (2-aminobenzimidazolium) tetraiodocadmate //Journal of Molecular Structure. – 2013. – T. 1039. – C. 207-213.
11. Sheldrick G. M. A short history of SHELX //Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. – 2008. – T. 64. – №. 1. – C. 112-122.
12. Lawton S. L., Kokotailo G. T. Crystal and molecular structures of zinc and cadmium O, O-diisopropyl phosphorodithioates //Inorganic Chemistry. – 1969. – T. 8. – №. 11. – C. 2410-2421.
13. Sharipov K. T., Daminova S. S., Talipova L. L. Crystal and Molecular Structure of Rhodium (III) Diisopropyldithiophosphate //Journal of Structural Chemistry. – 2002. – T. 43. – №. 2. – C. 369-372.
14. Kadirova Z. C., Rahmonova, D. S., Talipov, S. A., Ashurov, J. M., & Parpiev, N. A. Bis (acetylacetonato-κ2O, O′)(2-amino-1-methyl-1H-benzimidazole-κN3) oxidovanadium (IV) //Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2009. – T. 65. – №. 7. – C. m819-m819.

Ш. Ш. Даминова, С. А. Талипов, З. Ч. Кадирова, Х. Т. Шарипов

КАДМИЙНИНГ 2-АМИНО-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛ ВА ДИИЗОПРОПИЛДИТИОФОСФАТ БИЛАН КОМПЛЕКСИ СИНТЕЗИ, ХОССАСИ ВА КРИСТАЛЛ СТРУКТУРАСИ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши.* d-ўтувчи металларни амалий аҳамиятга эга бўлган олтингугурт сақлаган органик лигандлар билан ва аралаш лигандли комплексларини синтез усулларини ишлаб чиқиш координацион кимёнинг мухим йўналиши ҳисобланади. Янги комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари ҳақидаги аниқ маълумотлар қатор синтез қилинадиган бирикмалар хоссаларини қонуниятли ўзгаришини аниқлашда фундаментал асос бўлиб хизмат қилиши керак.

Ишнинг мақсади. Ишнинг мақсади $Cd[(i\text{-}C_3H_7O)_2PS_2]_2$ нинг 2-амино-1-метилбензимидазола (МАВ) билан координацион бирикмасини синтез қилиш, хоссалари ва структурасини ўрганиш хамда кристалл структурада молекулаларнинг ўзаро таъсири хусусиятини аниқлаш.

Методология. Диизопропилдитиофосфат кадмийнинг 2-амино-1-метилбензимидазол билан аралаш лигандли комплекси синтези этанолли эритмада гетероҳалқани хелатга қўшиш орқали амалга оширилди. Хона ҳароратида тўйинган спиртли эритмаларни секин буғлатиш орқали рентгенструктурали анализ учун монокристаллар ўстирилди. Оқ рангли, ялтироқ, яхши қирраларга эга нинасимон шаклли барқарор кристаллар кўринишидаги бирикмалар олинди. Тузилиши рентгенфазали, дериватографик таҳлил, ИҚ-спектроскопия ва РСА усулларида ўрганилди.

Илмий янгилиги. Янги аралаш лигандли комплекс $[Cd(МАВ)_2(изо\text{-}ProPS_2)_2]$ синтез қилинди. МАВ молекуласини диизопропилдитиофосфат кадмий координацион сферасига кириши кўрсатилган. Молекуланинг ўзаро таъсири ва кристалл структураси упаковкаси таҳлил қилинган.

Олинган натижалар. Комплекс металл иони атрофида сиқилган тетраэдрик конфигурацияга эга бўлиб, монодентат координацияланган диизопропилдитиофасфат ионидан 2 та олтингугурт атоми ва аминабензимидазол молекуласидан 2 та азот атоми координацион сферага кирган. ИҚ-спектроскопик маълумотлар рентгеноструктур анализ натижаларини тасдиқлайди. Олинган комплекснинг термик ўзгариши ўрганилиб, термопарчаланишнинг оралиқ маҳсулотлари таҳлил қилинган.

Калит сўзлар: синтез, аралаш лигандли комплекс, кристалл структура, кадмий

Хусусиятлари:

-кадмийнинг диизопропилдитиофосфат ва МАВ билан янги аралаш лигандли комплекси синтез қилинган;

-комплекс бирикманинг кристалл структураси ва упаковкаси аниқланган.

Sh. Sh. Daminova, S. A. Talipov, Z. C. Kadirova, Kh. T. Sharipov

SYNTHESIS, PROPERTIES AND CRYSTAL STRUCTURE OF CADMIUM DIIZOPROPYLDITHIOPHOSPHATE WITH 2-AMINO-1-METHYLBENZIMIDAZOLE COMPLEX

Abstract. *Background.* The actual direction of coordination chemistry is development of methods of synthesis of d-transition metals' chelate compounds with sulfur-containing organic ligands and mixed-ligand complexes leading to their practical application. The reliable information on the composition, structure and properties of new complex compounds should be the fundamental basis for establishment of properties changes' laws typical for a number of synthesized compounds.

Purpose. The research is focused on synthesis, study of properties and structure of coordination compounds, formed Cd[(i-C3H7O)2PS2]2 with 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAB) as well as determination of interaction nature of molecules in crystal structures.

Methodology. Synthesis of the cadmium diizopropyldithiophosphate and 2-amino-1-metylbenzimidazole mixed-ligand compound was carried out in ethanol solution by addition of heterocycle to chelate. Single crystals for X-ray analysis were grown up by slow evaporation at room temperature in saturated alcohol solution. The structure was studied by methods of X-ray phase, thermal and IR spectroscopic analyses, X-ray structural analysis.

Originality. The novel [Cd (MAB)2(iso-ProPS2)2] mixed ligand complexes were synthesized. The MAB molecules were allocated in coordination sphere of cadmium diisopropyldithiophosphate. The molecules' interaction and packing in the crystal structure were discussed.

Findings. The complex has a distorted tetrahedral configuration around the metal ion, the coordination sphere consists of 2 sulfur atoms of monodentate coordinated diisopropyldithiophosphate ions and 2 nitrogen atoms of aminobenzimidazole molecules. The spectroscopic data were confirmed by X-ray diffraction data. The thermal behavior of the complex were studied and decomposition of intermediate products was identified.

Keywords: synthesis, mixed-ligand complex, crystal structure, cadmium

Highlights:

-new cadmium mixed-ligand complex of diisopropyldithiophosphate and MAB was synthesized;

-the crystal structure and molecule packing of the complex ccompound was established.

УДК 628.34

Ф. И. ЭРКАБАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ СТОЧНЫХ ВОД НА СТЕПЕНЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА(VI)

ИОНХ АН РУз, г.Ташкент, ул. М.Улугбека 77а, E-mail: erkabaevf@rambler.ru

Дата поступления 18.11.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Реагентный метод удаления ионов хрома из сточных вод гальванических и иных производств является распространенным. На предприятиях очистка отработанных растворов от ионов хрома(VI) осуществляется восстановлением последних в кислой среде до ионов Cr^{3+} с помощью химических реагентов, в качестве которых наиболее часто используют тиосульфаты, пиросульфиты и бисульфиты натрия и калия. Для выделения ионов хрома(III) в виде малорастворимого гидроксида хрома сточные воды в последующем подщелачивают различными реагентами (NaOH, KOH, Na_2CO_3, известковое молоко и др.).

Особый интерес представляет использование в качестве реагентов для очистки сточных вод отходов производств, в частности, стоков других производств.

Целью настоящей работы является проведение исследований восстановления ионов хрома(VI) в присутствии выбросных щелочных сточных вод производства синтепона. Исследовать степень восстановления ионов хрома(VI) до хрома(III) в зависимости от количества щелочных сточных вод и применяемого химического восстановителя.

Методология. В качестве объекта исследования использованы выбросные щелочные сточные воды производства синтепона и модельный отработанный раствор гальванического цеха хромирова-

ния. Для определения концентраций ионов хрома применены титрометрические, фотометрические и физико-химические методы исследования.

Научная новизна. Установлено, что при использовании в качестве восстановителя тиосульфата натрия в присутствии щелочных сточных вод остаточное содержание ионов хрома(VI) в модельном растворе с концентрации 50 г/л снижается до 4 мг/л. В тех же условиях использование гидросульфита натрия позволяет снизить остаточное содержание хрома(VI) только до 120 мг/л.

Полученные данные. Проведенные исследования по восстановлению шестивалентного хрома в присутствии выбросных сточных вод дали возможность установить оптимальное соотношение хромсодержащего раствора к щелочным сточным водам, которое является 2:1, соответственно при котором достигается наименьшая концентрация остаточного хрома(VI) в растворе.

Ключевые слова: ионы хрома(VI), щелочные сточные воды, хромсодержащая вода, химическое потребление кислорода.

Особенности:

-установлено оптимальное соотношение исходного раствора и щелочной сточной воды;

-определен восстановитель, при котором достигается максимальное значение.

Введение. Реагентный метод удаления ионов хрома из сточных вод гальванических и иных производств является распространенным. На предприятиях очистка от ионов хрома(VI) осуществляется восстановлением последних в кислой среде до ионов Cr^{3+} с помощью химических реагентов, в качестве которых наиболее часто используют тиосульфаты, пиросульфиты и бисульфиты натрия и калия [1]. Для выделения ионов хрома(III) в виде малорастворимого гидроксида хрома сточные воды в последующем подщелачивают различными реагентами (NaOH, KOH, Na_2CO_3, известковое молоко и др.). Образующийся в результате нейтрализации малорастворимый осадок $Cr(OH)_3$ удаляется известными методами [2,3]. Применяемая в настоящее время на большинстве предприятий технология очистки сточных вод от ионов хрома имеет следующие недостатки:

- многостадийность;
- применение дорогостоящих реагентов (NaOH, KOH, Na_2CO_3);
- использование известкового молока хотя и позволяет удешевить процесс, но способствует забиванию трубопроводной аппаратуры и, как следствие, предполагает частую прочистку, что в технологическом аспекте не совсем приемлемо.
- при использовании известкового молока образуется большое количество шлама, из которого трудно выделить целевые компоненты. В настоящее время для очистки сточных вод от ионов хрома применяют весьма эффективные, но дорогостоящие способы как обратный осмос, нанофильтрация и т.д. Однако экономическое состояние многих хозяйствующих субъектов ограничивает ресурсные возможности по реализации природоохранной деятельности. Особый интерес представляет использование в качестве реагентов для очистки сточных вод отходов производств, в частности, стоков других производств. В работах авторов [4-6] исследована взаимоочистка сточных вод различных производств.

Целью настоящей работы является определение возможности использования щелочных сточных вод в качестве одного из реагентов при очистке отработанных растворов химическими восстановителями, содержащих ионы шестивалентного хрома.

Методы и материалы. В качестве объекта исследования использованы выбросные щелочные сточные воды производства синтепона и модельный отработанный раствор гальванического цеха хромирования с концентрацией ионов Cr(VI) = 50 г/л, а также химические восстановители-тиосульфат натрия, персульфат натрия и гидросульфит натрия. Для определения концентраций ионов хрома применены титрометрические, фотометрические и физико-химические методы исследования.

Результаты и обсуждение. Остаток ионов Cr^{6+} определяли известными методами [7-9]. Полученный раствор имел следующие характеристики: pH-3.5, светопропускание – 45%, цвет - оранжевый прозрачный. В качестве нейтрализующего стока исследована сточная жидкость, щелочная сточная вода (ЩСВ), образующаяся при производстве синтепона на ТашОРМЗ со следующими характеристиками: pH=11.5, химическое потребление кислорода (ХПК— показатель содержания органических веществ в воде, выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в литре воды) - 3000 мгO_2/л, светопропускание - 32%, плотность - 1.08 г/см^3, цвет-серо-белый маточный. Выбор вышеуказанного стока обусловлен тем, что в его составе содержатся щелочные реагенты, которые, как предполагалось, могут способствовать осаждению ионов Cr^{3+} в виде гидроксида [10]. Сущность эксперимента заключалась в следующем: на 1 л приготовленного модельного раствора с содержанием ионов хрома(VI) 50 г/л добавлялось по 25 граммов восстанови-

тель, в качестве которых использовались гидросульфит натрия ($NaHSO_3$), пиросульфит натрия ($Na_2S_2O_5$) и тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$).

Учитывая, что наиболее полное восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} идет в сильнокислой среде [11], в модельный раствор приливали концентрированную H_2SO_4 с доведением pH среды до значения pH = 3.0-3.5. Ход эксперимента заключался в следующем: в мерные цилиндры наливалось по 100 мл приготовленного кислого модельного хромсодержащего раствора, содержащего восстановитель и к ним в определенной пропорции приливалось отмеренное количество щелочных сточных вод. Выбраны следующие соотношения ХСС: ЩСВ = 10:0.2, 10:0.5, 10:1, 10:2, 10:5, 10:10. При добавлении щелочного стока наблюдалось мгновенное образование осадка зеленого цвета, обусловленного образованием $Cr(OH)_3$, масса которого вначале увеличивалась (рис. 1), а затем несколько снижалась, это объясняется тем, что гидроксид хрома(III) обладает амфотерными свойствами и растворяется в избытке щелочи с образованием водорастворимых хромитов, в соответствии с уравнением:

$$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2\,H_2O$$

Для осаждения $Cr(OH)_3$ оптимальная величина pH водной среды составляет 4.9 - 6.8 [12].

Для достижения значений pH в указанном интервале (рис. 1) найдено, что соотношения ХСВ, содержащего гидросульфит, пиросульфит и тиосульфат натрия со щелочным стоком составили 10:5, 10:2 и 10:5, соответственно. При максимальном соотношении ХСВ:ЩСВ=1:1 независимо от вида используемого восстановителя значение pH всех трех смесевых фильтратов колеблется в пределах pH = 11-12.

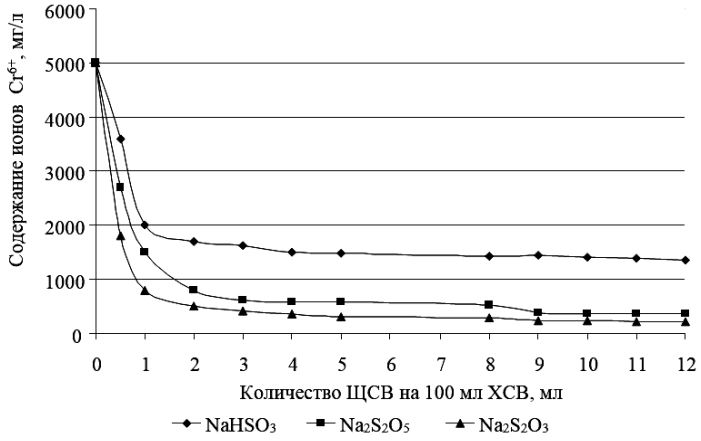


Рис 1. Зависимость изменения концентрации Cr^{6+} в зависимости от количества приливаемой ЩСВ и используемого восстановителя

Как видно из кривых, приведенных на рисунке 2, наибольшее значение pH достигается в случае использования пиросульфита натрия, наименьшее - при малых дозировках гидросульфита натрия, а при дозировках более 40 мл на 100 мл модельного стока - тиосульфата натрия. Следует отметить, что высушенные осадки имели однородный зеленый цвет, присущий гидроксиду хрома(III). Последнее обстоятельство позволяет, в принципе, рекуперировать дорогостоящий продукт и применять для дальнейшего производства или для получения других ценных хромсодержащих соединений.

Из графиков, приведенных на рис.3, очевидно, что с увеличением приливаемого объема ЩСВ значения ХПК планомерно повышаются, что, вполне закономерно, учитывая высокое содержание органической составляющей в щелочном стоке «ТашОРМЗ».

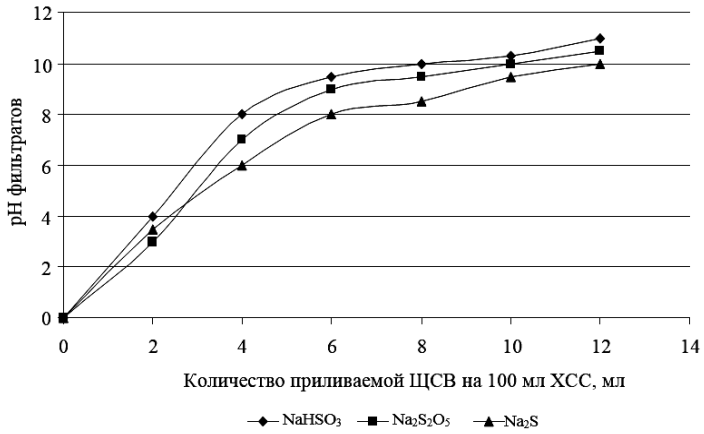


Рис.2. Зависимость изменения pH среды фильтратов от количества прибавляемой ЩСВ и используемого восстановителя

Из приведенных графических зависимостей следует отметить и тот факт, что при использовании тиосульфата натрия в качестве восстановителя достигается максимальная масса выпавшего осад-

ка, наименьшее значение при дозировке щелочной сточной воды более 50 мл достигается в случае использования пиросульфита натрия (рис. 1).

Экспериментально полученная масса осадка немного превышает теоретически возможную, ввиду того, что образующийся гидроксид хрома увлекает за собой другие соединения, присутствующие в растворе, объединяя их в результате протекания процесса коагуляции в агломераты, и поэтому масса выпавшего осадка достигает 20 г/л.

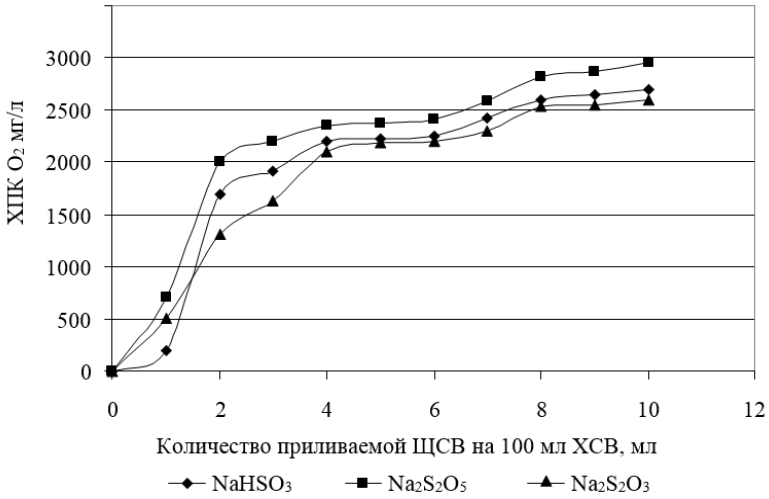


Рис.3. Кривые изменения значений ХПК от количества приливаемой ЩСВ и используемого восстановителя

Анализируя полученные кривые на рисунке 4, можно сделать вывод, что количество ионов хрома(III) уменьшается при увеличении количества вводимой ЩСВ.

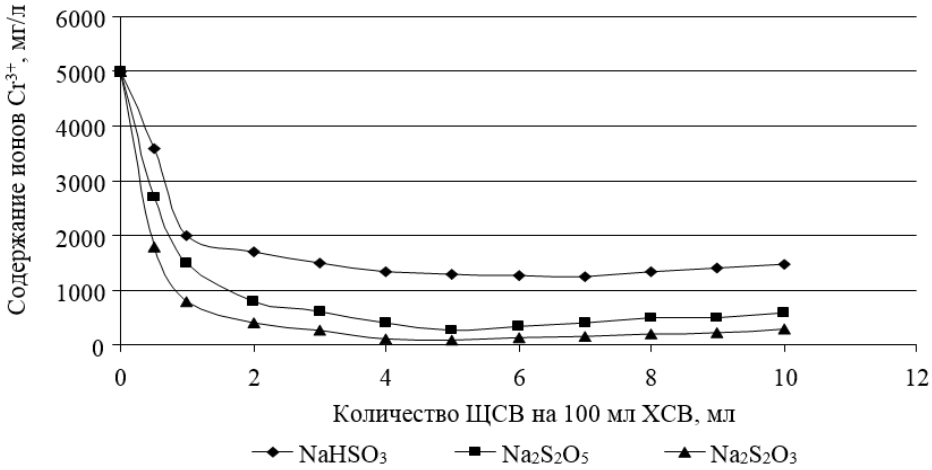


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации хрома(III) от количества приливаемой ЩСВ и ионов используемого восстановителя

Наибольшее значение искомого параметра в случае добавления 5 мл ЩСВ к 100 мл модельного ХСВ в тех экспериментах, где в качестве восстановителя используется гидросульфит, пиросульфит и тиосульфат натрия. Увеличение количества вводимой ЩСВ приводит к уменьшению остаточного содержания Cr^{3+}.

Однако остаточное содержание хрома в фильтрате, учитывая его высокую начальную концентрацию, не позволяет достичь значений, требуемых для сброса сточных вод на биологические очистные сооружения (0.5 мг/л по Cr^{3+} и отсутствие по содержанию Cr^{6+}), но этот вопрос успешно решается электрохимическим методом очистки до ПДК.

Определено, что при использовании в качестве восстановителя тиосульфата натрия остаточное содержание ионов хрома снижается до 4 мг/л, использование гидросульфита натрия позволяет снизить остаточное содержание хрома только до 120 мг/л. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод об эффективности работы тиосульфата натрия в качестве реагента - восстановителя. В соответствии с данными, приведенными на рисунках 1 и 2, очевидно, что в данном случае оптимальной является дозировка ХСВ:ЩСВ = 2:1, при которой достигается наименьшая концентрация остаточного

хрома в растворе, при этом лучшие показатели достигаются при использовании в качестве восстановителя тиосульфата натрия.

Заключение. Применение данного технологического решения перед традиционными реагентными методами удаления ионов хрома из водных сред дает:

- возможность использования щелочной сточной воды в качестве реагента для облегчения процесса выделения и разделения целевого продукта;
- возможность уменьшения себестоимости очистки из-за исключения применения дорогостоящих реагентов;
- возможность регенерации или рекуперации соединений хрома, содержащихся в осадке;
- малое количество образующегося осадка, в связи с исключением известкового молока в качестве подщелачивающего реагента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Под ред. Дж.К.Кушни. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение./ Перевод с англ.- М: Металлургия, 1987.-175 с.
2. Ишанходжаев С., Эркабаев Ф.И., Хасанов Б., Ишанходжаев С.С Разработка технологии получения оксида хрома из отработанных хромсодержащих растворов гальванических цехов // Узбекский химический журнал. -2001.-№3 -С.33-35.
3. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод.-М.: Госхимиздат, 1958.-234 с.
4. Минлигулова Г.А., Шайхиев И.Г. Исследование очистки сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов ОАО «КАМАЗ», стоками нефтехимических производств // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011.– Т. 14. -№ 6. – С. 166-171.
5. Шайхиев И.Г. Минлегулова Г.А. Исследование очистки кислых модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, сточными водами нефтехимических производств // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011.– Т. 14. -№ 12. – С. 118-122.
6. И.Г. Шайхиев, Г.Ш. Зарипов, Г.А. Минлигулова Г.А. Исследование очистки хромсодержащих гальваностоков ОАО «КамАЗ» // Вестник машиностроения. – 2010. – № 8. – С. 81-83.
7. Проблемы развития безотходных производств. Б.Н.Ласкорин, Б.В.Громов, А.П.Цыганков, В.Н.Сенин. -М.: Стройиздат, 1978. -156 с.
8. К.Б.Лебедева. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии.- М.: Металлургия, 1983.-386 с.
9. Ю.Ю.Лурье. Справочник по аналитической химии. - М.: Госхимиздат, 1962. -260 с. Получение пигмента из отработанных хромовых электролитов. Ишанходжаев С., Эркабаев Ф.И., Ишанходжаев С.С, Хасанов Б. // ТошКТИ фан хафталиги: Тез.докл.- Т., 4-7 апрель 2000 й. - С. 9-10.
10. Ф.И.Эркабаев, С.Ишанходжаев, Б.Хасанов, С.С.Ишанходжаев. Разработка технологии получения оксида хрома из отработанных хромсодержащих растворов гальванических цехов // Узб.хим.жур.- 2000.-№3.- С. 47-49.
11. Разработка технологии обезвреживания отработанных электролитов. // Отчет о НИР Запорожского индустриального института.- Запорожье. -1987.- С. 23-24.

Ф. И. Эркабаев

ХРОМ(VI) ИОНЛАРИНГ КАЙТАРИЛИШ ДАРАЖАСИГА ИШҚОРЛИ ОҚАВА СУВЛАРНИНГ ТАЪСИРИНИ ЎРГАНИШ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши*. Гальваника ва бошқа ишлаб чиқариш оқава сувларидаги хром ионларини реагентлар ёрдамида тозалаш кенг тарқалган ҳисобланади. Корхоналарда ташландиқ эритмаларни хром(VI) ионларидан тозалаш ушбу ионларни калий ёки натрий тиосульфат, пиросульфат, бисульфитлар иштирокида хром(III) ионларигача қайтариш орқали амалга оширилади. Хром(III) ионларини кам эрувчан хром гидроксид ҳолда ажратиб олиш учун уларни турли реагентлар (NaOH, KOH, Na_2CO_3, оҳакли сув ва б.қ.) қайта ишланади.

Айниқса, оқава сув ва чиқинди эритмаларни тозалашда бошқа ишлаб чиқаришдаги оқаваларни қўллаш катта қизиқиш уйғотади.

Ушбу ишда хром(VI) ионларининг қайтарилишига синтепон ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган ишқорли оқава сувларнинг таъсири ўрганилган. Хром(VI) ионларининг хрома(III)гача

қайтарилиши самарадорлиги қўлланиладиган қайтарувчи ва ишқорли оқава сув миқдорига боғлиқлиги устида изланишлар олиб борилган. Қайтарувчи сифатида тиосульфат натрий қўлланилганда ишқорли сув иштирокида хром(VI) ионларининг қолдиқ концентрацияси 4 мг/л гача камайган. Худди шу шароитда гидросульфид натрий қўлланилганда хром(VI) ионларининг концентрацияси 120 мг/л гача камайтиришга эришилган.

Ишнинг мақсади. Хром(VI) ионларини синтепон ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган чиқинди ишқорий оқава сув иштирокида қайтарилишини ўрганиш. Хром(VI) ионларининг хром(III)гача қайтарилиш самарасини ишқорий оқава сув миқдорига ва кулланиладиган қайтарувчига боғлиқлигини аниқлаш.

Методология. Текшириш объекти сифатида синтепон ишлаб чиқаришда ҳосил буладиган ишқорий оқава сув ва гальваник хромлаш цехи чиқинди модель эритмасидан фойдаланилган. Хром ионлари концентрациясини аниқлаш учун титрометрик, фотометрик ва физик-кимёвий таҳлил усуллари қўлланилган.

Илмий янгилиги. Ишқорий оқава сув иштирокида қайтарувчи сифатида натрий тиосульфат қўлланилганда 50 г/л модель эритмадаги қолдиқ хром(VI) ионларининг миқдори 4 мг/л гача пасайиши аниқланди. Худди шу шароитда гидросульфит натрий қўлланилганда қолдиқ хром(VI) ионларининг миқдори фақат 120 мг/л гача пасайиши кузатилди.

Олинган натижалар. Хром(VI) ионларини ишқорий оқава сув иштирокида қайтариш устида ўтказилган тадқиқотлар натижасида хромли чиқинди эритма ва ишқорий оқава сувнинг оптимал нисбатлари ўрнатилди, эритмада қолдиқ хром(VI) ионларининг энг кам миқдорини берувчи нисбат мос равишда 2:1 эканлиги аниқланди.

Калит сўзлар: хром(VI) ионлари, кимёвий қайтарувчилар, ишқорий оқава сувлар, хромли сув, кислородни кимёвий қабул қилиши.

Хусусиятлари:

-дастлабки эритма ва ишқорий оқава сувларнинг оптимал нисбатлари аниқланди;

-максимал натижа берувчи қатарувчи аниқланди.

F. I. Erkabaev

STUDY THE EFFECT OF ALKALINE WASTEWATER ON DEGREE OF REDUCTION OF CHROMIUM(VI) IONS

Abstract. *Background.* Reagent method of removal of chromium ions from wastewater of galvanic and other enterprises is spread. Purification of waste solutions from chromium (VI) ions by their reduction to chromium (III) ions is carried out in an acidic medium by chemical reagents such as thiosulfates, pyrosulfites and sodium or potassium bisulfite. To isolate the chromium (III) ion in the form of sparingly soluble chromium (III) hydroxide, wastewater subsequently is basified by reagents: NaOH, KOH, Na_2CO_3, lime milk, etc. Of particular interest is the use of wastes as reagents for sewage purification

Purpose. The aim of this work is to study the recovery of chromium (VI) ions in the presence of alkaline wastewater of syntepon production, to investigate the degree of reduction of chromium (VI) to chromium (III) ions depending on the amounts of alkaline wastewater and the chemical reducing agent.

Methodology. The object of investigation chosen is the exhaust alkaline wastewater of syntepon production process and the model spent chrome plating solution from galvanizing plant. For determination of chromium ions' concentration the titrimetric, photometric, physicochemical methods were used.

Originality. It is found out that by using as reducing agent of sodium thiosulfate in the presence of alkaline wastewater, residual chromium (VI) ions in the model solution at initial concentration 50 g/liter are reduced to finish concentration 4 mg/l. Under the same conditions the use of sodium hydrosulfite reduces the residual content of chromium (VI) only down to 120 mg / l.

Findings. Studies on recovery of hexavalent chromium in the presence of sewage enabled to establish the optimum ratio of the chromium-containing alkaline solution to the waste water, 2: 1, respectively, at which the lowest concentration of residual Cr (VI) in solution exists.

Keywords: chromium ions (VI), alkaline wastewater, chromium-containing water, chemical oxygen demand.

Highlights:

-the optimal ratio of the feed solution and the alkaline wastewater are determined;

-reducing agent effecting on the maximum Cr(III) recovery value is detected.

УДК 532.64 (088.8)

Е. Т. САФАРОВ, В. П. ГУРО, М. А. ИБРАГИМОВА

РЕАКТОР ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ ДЛЯ ОБЖИГА МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА. ЧАСТЬ 1

ИОНХ АН РУз, г.Ташкент, ул. М.Улугбека 77а

Дата поступления 22.11.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Шихта гранулирования молибденитового концентрата АО «Алмалыкский ГМК» содержит до 10% каолина, снижая содержание Мо в огарке. Разработан альтернативный каолину состав на основе полимеров СК-К и СК-Д, лишенный этого недостатка. Еще одним его преимуществом является пористость поверхности, что облегчает лимитирующие скорость процесса диффузионные стадии подвода кислорода и отвода диоксида серы из зоны реакции. Однако, в процессе испытаний выявлена одна их негативная особенность - спекание гранул и налипание огарков на под печи.

Цель - создание и испытание лабораторного реактора псевдоожиженного («кипящего») слоя для обжига Мо-концентрата, гранулированного со связующими: каолином, полимерами СК-К, СК-Д, поиск причин спекания гранул.

Методология. Гранулы из шихты разного состава подвергали сушке при 20-110-300ºС и обжигу в барабанной печи (БП) и в реакторе кипящего слоя (КС) объемом 150 см^3, с наддувом воздуха или O_2. Затем проводили элементный анализ - на спектрометрах Perkin-Elmer 3030B, Aligent 7500 ICP MS, термический анализ - на дериватографе Паулик-Эрдей; рентгенофазовый контроль - на дифрактометре ДРОН-УМ; ИК-спектральный анализ - на спектрографе UR-20 (700-3600 см$^{-1}$).

Научная новизна. Создан и испытан лабораторный реактор кипящего слоя для обжига гранулированного Мо-концентрата с минеральными и органическими связующими в составе шихты, на основе полимеров СК-К и СК-Д. Достоинством его является 20-кратное увеличение производительности процесса окисления молибденита, по сравнению с действующей барабанной печью а также повышенные удельные показатели извлечения Мо и Re из огарка. Кроме того, в КС-печи исключается спекание гранул.

Полученные данные. В созданной лабораторной КС-печи, а также в обычной муфельной печи получены образцы гранул с органическими связующими. Проведены сравнительные исследования методами элементного анализа, дерватографии и ИК-спектроскопии. При температуре выше 300ºС полимеры деструктурированы, гранулы приобретают пористость. Выявлены преимущества печей КС перед другими типами печей.

Ключевые слова: огарок, молибденитовый концентрат, связующее, каолин, органический полимер

Особенности:

- Создан лабораторный реактор кипящего слоя для обжига Мо-концентрата;
- В печи кипящего слоя получен огарок гранулированного Мо-концентрата;
- В составе шихты гранулирования Мо-концентрата – полимеры СК-К, СК-Д;
- Установлена причина спекания гранул с органическим связующим.

Введение. Недостатки существующей технологии производства огарка промышленного продукта молибденового в АО «Алмалыкский ГМК» [1] – следующие: во-первых, разубоживание его по молибдену [2-3] - до 4-5%, во-вторых, потери рения при возгоне его семиоксида из гранулированного Мо-концентрата в барабанной печи обжига до 10%, переходящие в огарок, продукты и отходы его переработки [4]. Преодоление недостатков виделось на пути замены связующего гранул Мо-концентрата – каолина на органический беззольный полимер. Полученные на его основе гранулы - более пористые и выход Re и Мо из них выше, чем из гранул, произведенных с каолином [5-6]. Однако, препятствием для рекомендации к внедрению «безкаолиновой» технологии гранулирования Мо-концентрата, явилось спекание гранул и нарастание огарка на стенках печи обжига. Выход из положения искали в устранении причин этого явления и в опробовании нового типа печи.

Цель: создание и испытание лабораторного реактора псевдоожиженного («кипящего») слоя для обжига Мо-концентрата, гранулированного со связующими: каолином, полимерами СК-К, СК-Д и поиск причин спекания гранул.

Задачи исследования: изготовление образцов гранул с различными связующими, их обжиг в разных условиях, сопоставление термохимических свойств гранул и огарка; сравнительная оценка эффективности реактора.

Методы и материалы. Объект - шихта гранулирования Мо-концентрата, со связующими разной природы; гранулы из нее сушились и обжигались, режим: 20-110-300-600ºС в сушильном шкафу, муфельной печи при атмосферном давлении на воздухе – имитация барабанной печи (БП) и в реакторе кипящего слоя (КС) объемом 150 см^3, с наддувом воздуха или кислорода. Элементный анализ их выполняли на спектрометрах Perkin-Elmer 3030B, Aligent 7500 ICP MS, термический анализ - на дериватографе Паулик-Эрдей [7] со скоростью 10 град/мин, массой навески 0.128-0.134 г; 0.085-0.1075 г, с контролем параметров гальванометрами Т-900, ТГ-200, ДТА-1/10, ДТФ-1/10, при атмосферном давлении, с держателем - платиновым тиглем ∅ 10 мм без крышки, эталоном Al_2O_3; рентгенофазовый контроль - на дифрактометре ДРОН-УМ, CoKα, с Cu-катодом и Ni-фильтром; ИК-спектральный анализ - на спектрографе UR-20 (700-3600 см$^{-1}$) (табл.).

Таблица. Гранулы Мо-концентрата из шихты с каолином, полимерами СК-К, СК-Д, прогретые в муфельной и КС- печах (МОК = Мо-концентрат)

Обозначение образца		01	02	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	3c
Состав и термообработка	полимер СК-К, %	100	0	0	0	0	2	2	2	0	0	0
	полимер СК-Д, %	0	100	0	0	0	0	0	0	1	1	1
	МОК – остальное:	нет	нет	да	да	да	да	да	да	Да	да	да
	сушка-обжиг, ТºС	20	20	20	300	600	20	300	600	20	300	600

Результаты и обсуждение. Замена связующего каолина на органический полимер при гранулировании МОК приводит к появлению более пористых гранул. Пористость появляется после выгорания полимера в окислительной среде. В случае минерального связующего этого не происходит. Гранулы на основе полимеров СК-К и СК-Д в муфельной печи в отсутствии перемешивания спекаются, видимо, из-за неполного сгорания органического компонента, но в печи КС слипание гранул, как показали наблюдения, исключено.

Термохимическое поведение гранул со связующими: СК-К и СК-Д в диапазоне 20-900ºС изучено на основе дериватограмм образцов 2a, 3b (рис. 1,2).

Для образца 2a обнаружены 3 эндотермических эффекта при 240, 718, 751ºС и 4 экзотермических эффекта при 360, 412, 483, 580ºС. Термоэффекты протекают с уменьшением массы. Общая ее потеря в интервале температур 600-880ºС по кривой термогравиметрии составляет 15.81%.

Для образца 3b выявлены 5 эндотермических и 5 экзотермических эффектов при: 171, 350, 371, 728, 748ºС и 211, 330, 400, 408, 580ºС, соответственно. Они сопровождаются уменьшением массы, общая ее убыль в диапазоне температур 100-860ºС, определенная по кривой термогравиметрии, равна 14.12%.

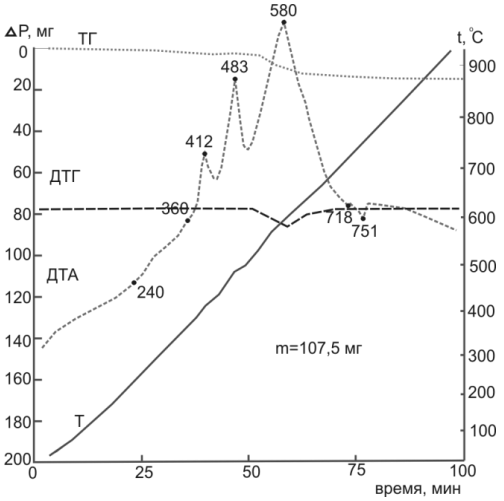


Рис. 1. Дериватограмма образца 2a

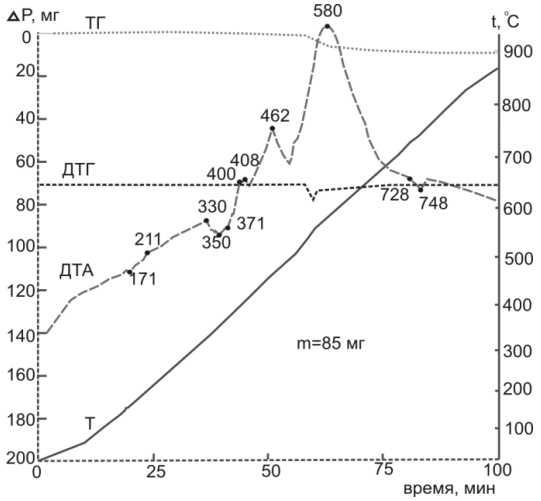


Рис. 2. Дериватограмма образца 3b

Экзотермический эффект при 580ºС – общий для образцов, ответственен за окисление Мо-дисульфида, начинается он при 500ºС и протекает с образованием триоксида молибдена (рис.1,2) [8]:

$$MoS_2 + 3.5O_2 = MoO_3 + 2SO_2 + Q\ кДж$$

Последний образует слой, проницаемый при 550–600ºС для кислорода.

Таким образом, термическое поведение образцов 2а и 3b характеризуется, как индивидуальное: они отличаются друг от друга природой органических компонентов, подвергаемых термодеструкции при нагреве выше 300ºС.

В мировой практике для получения огарков МОК с высоким содержанием выщелачиваемого молибдена (MoO_3) проводят обжиг при фиксированной температуре, не допуская спекания материала. Вследствие близости температур возгорания молибденитового концентрата в кислороде (500–510°С) и начала спекания огарков (580–590°С), обжиг концентрата стараются вести при температуре в слое 550–570°С [9]. Однако, часто эту температуру, ради повышения производительности печи, поднимают до 580-590°С (выше - растут потери молибдена из-за роста давления паров MoO_3), тем самым ведут в зоне риска спекания. Минимизировать угрозу налипания слоя огарка позволяют гранулирование МОК и применение печи КС. Обжигая в ней гранулированный и негранулированный МОК, в первом случае фиксируется более высокая производительность процесса, в 2-2.5 раза. Известно, что гранулирование МОК, в сравнении с негранулированным МОК, снижает и пылеунос [10].

В АО «Алмалыкский ГМК» обжиг МОК осуществляют в барабанной печи, хотя более распространенной считается многоподовая печь, обеспечивающая минимальный пылеунос. Несколько уступает ей печь КС: при крупности частиц негранулированного концентрата 12–14 мкм вынос пыли из нее составляет 36–38%, при 10-12 мкм – 40-42%, а при меньших размерах частиц пыли - 60%. Пылеунос в многоподовых печах - 15–18%, в печах КС - 25–40%. Однако, применение окомкования МОК [11] устраняет пылеунос из печи КС (Скопинский завод, РФ, где диаметр гранул достигает 3 мм).

В барабанных печах (АО «Алмалыкский ГМК»), по сравнению с многоподовой и КС печами, трудно обеспечить нужную температуру обжига. Локальные перегревы ведут к спеканию и неполному окислению материала [12].

Преимущества печей КС перед другими печами:

1) производительность в 20 раз выше, чем многоподовой и барабаннной;

2) процесс поддается автоматизации;

3) наличие псевдоожиженного слоя позволяет создать аппарат непрерывного действия, обеспечивающий непрерывный вывод материала из него;

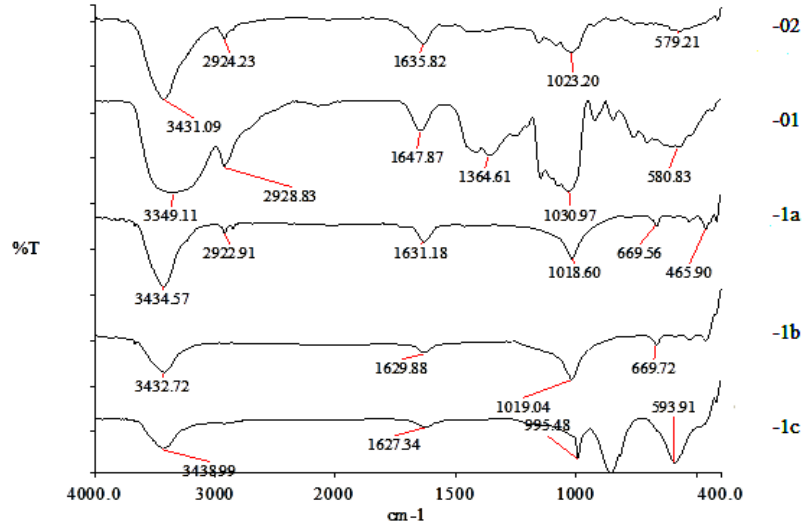
4) улучшенный массо- и теплообмен ведет к увеличению скорости реакции окисления молибденита, постоянству температуры в реакционной зоне.

Регулирование температуры в печи КС основано на изменении массы подаваемого МОК: при отклонении температуры от оптимума автоматика изменяет скорость подачи МОК в печь путем изменения оборотов тарели питателя. Запыленность газов: 100–200 г/м^3 и выше. Вследствие избытка воздуха, регулирующего температуру, концентрация SO_2 в газах многоподовых печей - 0.9–1.5%, в печах КС - 2–2.5%, с примесью серного ангидрида SO_3 [12].

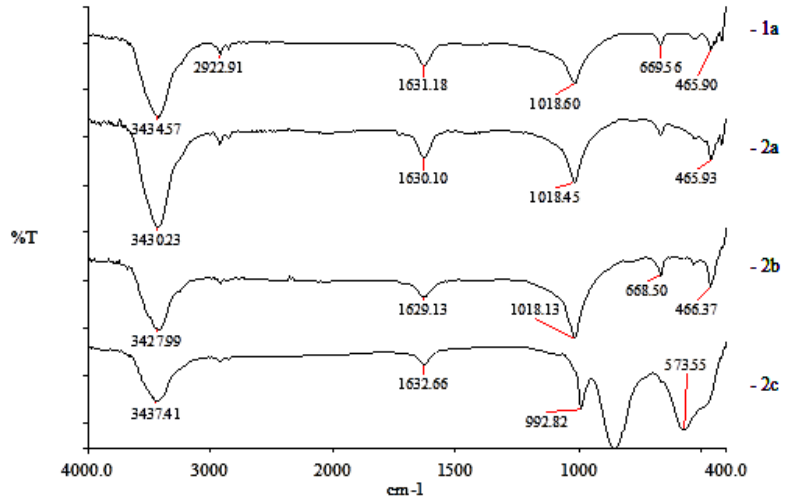
Наличие кристаллизационной воды в грануле, поступающей на обжиг, может привести к их разрушению в случае резкого нагрева: они могут «взрываться» за счет интенсивного выделения паров воды из тела гранул [13].

Скорость обжига сульфидных руд при температуре выше 600°С лимитируется диффузией кислорода и отводом продукта - диоксида серы, из зоны реакции. Для ее увеличения уменьшают сопротивление диффузионных стадий за счет измельчения твердой фазы и увеличения интенсивности ее перемешивания в газовой среде. Наиболее рациональным является обжиг такого сырья в КС-слое, где снижено сопротивление диффузионных процессов [12]. Отметим в этой связи, что шихтование МОК с органическим связующим, по сравнению с каолиновым, обеспечивает пористость поверхности гранул, тем самым, облегчает диффузию кислорода и отвод диоксида серы из зоны реакции, а также больший удельный технологический выход Mo и Re, как показал контроль элементного состава гранул, огарка и материальный баланс процесса [5].

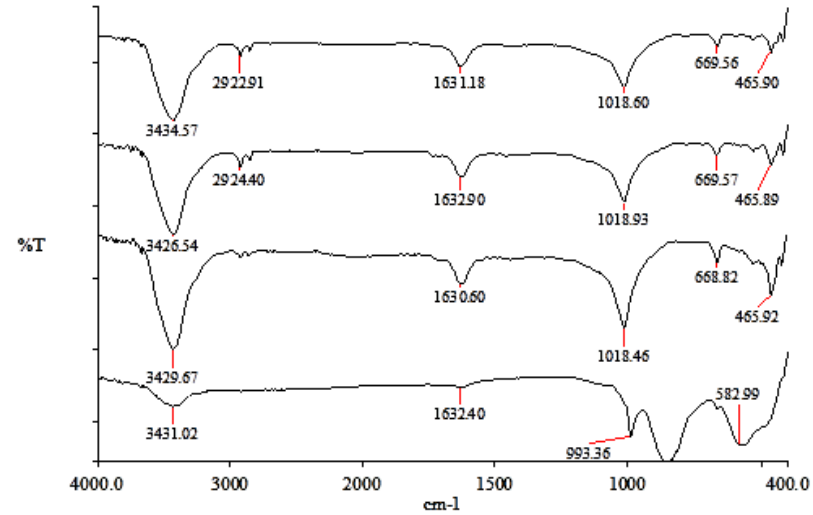
Представляло интерес рассмотреть разницу в поведении материала гранул при нагреве, когда они сформированы с разными связующими. Для этого рассмотрены сравнительные ИК-характеристики образцов 1а, 3а. 3b, 3с. (рис.3.)



А



Б



В

Рис. 3. ИК-спектры образцов 01,02,1a (А), 1b, 2a, 2b, 2c (Б), 3a. 3b, 3c (В)

В ИК-спектре поглощения МОК образца (1a), не подвергавшегося нагреву выше 20ºС, проявляются частоты при 3435, 2923, 2852, 1715, 1631, 1463, 1019, 797, 670, 596, 534, и 466 см$^{-1}$. В ИК-спектре поглощения образца МОК, выдержанного при 300ºС в течение 1 ч (1b), наблюдаются полосы при 3433, 1630, 1019, 778, 670, 590, 534 и 464 см$^{-1}$. Исчезли полосы при 2923, 2852, 1715 см$^{-1}$, наблю-

давшиеся в образце 1а, выдержанном при 20ºС, характерные для связей С-Н и С=О. Другие частоты сохранилась с незначительными изменениями значений частот и интенсивности полос. В ИК-спектре поглощения образца МОК (1с), выдержанного при 600ºС в течение 1 ч, появились следующие полосы: 3439, 2919, 2852, 1627, 1443, 1206, 1127, 995, 861, 594 и 487 $см^{-1}$. Появление новой частоты при 995 $см^{-1}$ свидетельствует об образовании триоксида молибдена MoO_3. Имеются сведения, позволяющие отнести эту частоту и к фрагментам $Cr_2O_7^{2-}$, UO_2^{2+}. Однако, в образцах они отсутствуют. Кроме того, все силикаты, соответственно, имеют частоты, близкие к перечисленным компонентам, а именно, при 900-950, 900-940 и 900-1100 $см^{-1}$ [14].

ИК спектры поглощения полимера СК-Д (02) характеризуются частотами при 3431, 2924, 2857, 1712, 1636, 1550, 1516, 1457, 1418, 1371, 1418, 1371, 1155, 1083, 1023, 929, 850, 761, 705, 579$см^{-1}$. Частоты при 3431, 2924, 2857 и 1712 $см^{-1}$ соответствуют валентному колебанию связей ОН, СН, $-CH_2$ и С=О. Появление соответствующих полос при 1636, 1556, 1516 и 1457 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии ароматического фрагмента, связанного с валентными колебаниями ароматического кольца. Характер других частот связан с валентными колебаниями одинарных связей (С-О, С-С и других), а также деформационными колебаниями фрагментов С-С-О, О-С-О, С-О-С.

В ИК-спектре поглощения образца МОК+1%СК-Д (3а) обнаружены полосы при 3427, 2924, 2852, 1731, 1715, 1633, 1494, 1460, 1018, 786, 725, 670, 582, 531, 460, 466 $см^{-1}$. Сравнение данного спектра со спектром образца МОК (1а) показало, что наличие частот и их интенсивности сходно. Есть некоторые изменения в частотах связей -ОН, -СН, $-CH_2$, -С=О .

Аналогичное различие частот наблюдается в низкочастотной области спектра. В ИК-спектре поглощения пробы, приготовленной на основе МОК 1%СК-Д (образца 3b), выдержанной при 300ºС в течение 1 ч, обнаружены частотные полосы при 3430, 2424, 2857, 2807, 1715, 1631, 1547, 1516, 1494, 1018, 669, 531, 466 $см^{-1}$. Анализ сравнения их с предыдущим спектром показывает, что существенные различия у них отсутствуют, т.е. повышение температуры от комнатной до 300ºС не приводит к существенным изменениям в наличии связей. В ИК-спектре поглощения образца МОК+1%СК-Д (3с), выдержанного при 600ºС в течение 1 ч, установлено наличие частот при 3431, 2918, 1632, 993, 857, 666, 583 и 490 $см^{-1}$. При сравнении его с предыдущим спектром отмечено, что наблюдается изменение в количестве частотных полос поглощения: органический фрагмент разлагается, что приводит к их уменьшению.

Заключение. Создан и испытан лабораторный реактор кипящего слоя для обжига гранулированного Мо-концентрата с минеральными и органическими связующими, на основе полимеров СК-К и СК-Д. Для последних более выражена склонность к спеканию, но проявляется она лишь при затрудненном доступе кислорода к поверхности, поэтому обжиг в КС-печи исключает это явление. Рекомендован диапазон температур обжига в слое гранул 550–570°С. Сопоставлены термохимические свойства гранул и огарка из муфельной и КС-печей. На основе данных ИК-спектров материала гранул показано, что органический компонент шихты, при температуре выше 300ºС деструктурирован, благодаря чему гранула приобретает пористость, уменьшая диффузионные ограничения стадий окисления молибденита. В итоге выявлены преимущества печей КС перед другими типами печей: высокая производительность (20 мин вместо 7 ч в барабанной печи), автоматизация процесса, улучшенный массообмен, отсутствие спекания гранул, больший технологический выход Mo и Re.

Работа выполнена по государственному гранту И13-ФА-Т028

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. TSh 64-23283880-07:2013. Огарок промышленного продукта молибденового. -Ташкент: Узстандарт, 2013.
2. V. P. Guro, F. M. Yusupov, M. A. Ibragimova. Pelleting of Molybdenite Concentrate with Organic-Mineral Binder // AASCIT Communications. -2015. -Vol. 2, No. 5. - P. 200–204.
3. Сафаров Е.Т., Гуро В.П., Ибрагимова М.А. Полимерный компонент шихты гранулирования молибденитового концентрата // Узбекский химический журнал. - 2016. - №2. –С.25-30.
4. V. P. Guro, F. M. Yusupov, M. A. Ibragimova, F. G. Rakhmatkarieva. The Choice of Optimal Binder For Molybdenite Concentrate Granulation // Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals). -2016. -No. 2. -Pp. 68–73; DOI: http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2016.02.11
5. Сафаров Е.Т., Гуро В.П., Ибрагимова М.А. Модификация полимерного связующего – компонента шихты гранулирования молибденитового концентрата // Узбекский химический журнал. – 2016.-№5.- С.48-53.

6. Vitaliy Guro, Edgor Safarov, Matluba Ibragimova, Zuhra Kadirova. The Choice of Colloid Binder for Pelleting of Molybdenite Concentrate // Colloid and Surface Science. -Vol. 1. -No. 1. -2016. -Pp. 6-9. doi: 10.11648/j.css.20160101.12
7. Paulik.F; Paulik .J., Der Derivatograph. I. Mitteilung Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Auspuchrund dee Defferential-ther-mogravimetischen Untersuchungen// z. Anal.Chem.-1958.-V. 160.-№4.-P.241-250
8. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
9. Зеликман А.Н. Молибден. -М.: Металлургия, 1970. -440 с.
10. B.J. Ennis, J.D. Litster. Particle size enlargement, in: R. Perry, D. Green ŽEds. // Perry's Chemical Engineers'. –Handbook. -7th edn. McGraw-Hill. -New York. -1997. -Pp. 20-56–20-89.
11. Патент RU 2353678. Способ окомкования сульфидных молибденитовых концентратов / Палант А.А. (RU), Горбачев М.И. (RU), Морозов И.В.(RU), Москаленко С.А.(RU). МПК C22B1/244 (2006.01); Опубл. 27.04.2009; Заявка 2007125956/02, от 10.07.2007. Дата нач. отсч. срока дейс. патента: 10.07.2007
12. Бабаев К.Г. Алкацева В.М. Проектирование в условиях г. Владикавказа отделения обжига гранулированного молибденитового концентрата производительностью 6800 т/год. - г.Владикавказ.–2015 г. – 80 с. Опубл. http://www.allbest.ru/.
13. Каримова Л.М., Кайралапов Е.Т., Жумашев К.Ж., Токбулатов Т.Е. Математическое описание результатов изучения сушки гранулированного чернового медно-молибденового концентрата месторождения «ТАСТАУ» // Известия Томского политехнического университета. -2013. -Т. 322. -№. - С.106-110.
14. Казицина Л.А., Куплетская .Б. в кн.: «Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии». – М.: Изд-во МГУ. -С. 215, 229, 230.

Е. Т. Сафаров, В. П. Гуро, М. А. Ибрагимова

МОЛИБДЕН КОНЦЕНТРАТИНИ КУЙДИРИШ УЧУН СОХТА ҚАЙНОВЧИ ҚАТЛАМ РЕАКТОРИ. 1 ҚИСМ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши.* «Олмалиқ ТМК» АЖ молибденит концентратини донадорлаш шихтасининг таркибида 10% каолин бўлиб, куюндидаги Mo миқдорини камайтиради. Бу камчиликдан ҳоли бўлган каолинга альтернатив СК-К ва СК-Д полимерлари асосидаги таркиблар яратилди. Таркибнинг яна бир устунлиги доналар юзасининг ғоваклилиги бўлиб, бу жараён тезлигини бошқарувчи диффузион босқични - реакция ҳудудидан олтингугурт оксидининг кетиши ва кислороднинг келишини осонлаштиради. Бироқ, жараённи синашда яна бир нохуш ҳолат – доналарнинг бир-бирига ёпишиб қолиши ва печ тубига куюндининг ёпишиши аниқланди.

Ишнинг мақсади – каолин, СК-К ва СК-Д полимер боғловчилар билан донадорланган Mo-концентратини куйдириш учун лаборатория сохта қайновчи (қайновчи) қатлам реакторини яратиш ва синаш, доналарнинг бир-бирига ёпишиб қолишининг сабабини излаш.

Методология. Турли таркибли шихталардан олинган доналарни барабанли печ (БП) ва 150 см3 ҳажмли қайновчи қатламли реакторда (ҚҚ) ҳаво ёки O_2 юбориб 20-110-300ºС да қуритилди ва куйдирилди. Сўнгра Perkin-Elmer 3030B спектрофоторметрида ва Aligent 7500 ICP MS да элемент, Паулик-Эрдей дериватографида термик таҳлиллари, ДРОН-УМ дифрактометрида рентген назорати, UR-20 (700-3600 $см^{-1}$) спектрографида ИҚ-спектрлар таҳлили ўтказилди.

Илмий янгилиги. Таркибида СК-К и СК-Д полимерлар асосидаги минерал ва органик боғловчилар бўлган шихтадан тайёрланган Mo-концентрати доналарини куйдириш учун лаборатория қайновчи қатлам реактори яратилди ва синовдан ўтказилди. Унинг устунлиги молибденитни оксидлаш жараёнининг унумдорлигини фаолият кўрсатаётган барабанли печга нисбатан 20 марта, ҳамда куюндидан Mo ва Re ни ажратиб олишнинг солиштирма кўрсаткичларини оширишидир. Бундан ташқари, ҚҚ-печи доналарни бир-бирига ёпишишини йўқотади.

Олинган натижалар. Яратилган лаборатория ҚҚ-печида, ҳамда муфель печида таркибида органик боғловчилар бўлган доналар намуналари олинди. Элемент таҳлили, ИҚ-спектроскопия ва дериватография усуллари билан солиштирма тадқиқодлар ўтказилди. 300ºС дан юқори ҳароратда полимерлар парчаланиб, доналар ғовак ҳолига келади. ҚҚ печининг бошқа турдаги печлардан устунлиги аниқланди.

Калит сўзлар: куюнди, молибденит концентрати, боғловчи, каолин, органик полимер

Хусусиятлари:
- Мо-концентратини куйдириш учун лаборатория қайновчи қатлам реактори яратилди;
- қайновчи қатлам печида донадорланган Мо-концентрати куюндиси олинди;
- Мо-концентратини донадорлаш шихтаси таркибида – СК-К, СК-Д полимерлари бор;
- органик боғловчили доналарнинг бир-бирига ёпишиб қолиши сабаблари аниқланди.

E. T. Safarov, V. P. Guro, M. A. Ibragimova

FLUIDIZED BED REACTOR FOR MOLYBDENITE CONCENTRATES ROASTING. PART 1

Abstract. *Background.* For granulation molybdenite concentrate's charge at JSC "Almalyk MMC" contains up to 10% kaolin, reducing the Mo content in the cinder. An alternative to kaolin new charge's composition is developed based on polymers SK-K and SK-D devoid of this disadvantage. Another its advantage is the porosity of the pellet's surface, which facilitates the diffusion rate of limiting steps of the processes of oxygen supply and removal of sulfur dioxide from the reaction zone.

However, during the test a negative feature is revealed concerning sintering granules and adhesion of cinders on the hearth of the furnace.

Purpose - the creation and testing of laboratory fluidized bed ("boiling" layer's) reactor for the Mo concentrate roasting, preliminary granulated with binders: kaolin, polymers SK-K, SK-D, search for the causes of granules sintering.

Methodology. Granules of different composition's charges were subjected to drying at: 20-110-300°C and calcined in a rotary kiln and the fluidized bed reactor with volume of 150 cm^3 with supercharged air or O_2. Then the following types of tests were conducted: elemental analysis – via spectrometers Perkin-Elmer 3030V, Aligent 7500 ISP MS, thermal analysis – via derivatograph Paulik-Erdei; X-ray inspection – via DRON-UM device; IR spectral analysis – via spectrograph UR-20 (700-3600 cm^{-1}).

Originality. A lab fluidized-bed reactor (FBR) was created and tested for burning of granulated Mo concentrate with mineral or organic binders in charge's composition - on the basis of polymers SK-K and SK-D. Its advantage, in compare with different furnaces including current drum oven, is its 20-fold increase in performance of molybdenite oxidation process and increase in specific Mo and Re recoveries of the cinder. Furthermore, sintering of the pellets is excluded in FBR oven.

Findings. The pellets' samples containing organic binders are obtained at the FBR-established laboratory furnace, as well as at conventional muffle furnace. Comparative studies by elemental analysis, IR-spectroscopy, derivatography, elemental analyses are performed. At temperatures above 300°C the polymer's granules are being destructed acquire porosity. Advantages of FBR furnaces over other types of furnaces are revealed.

Keywords: candle, molybdenum concentrates, binder, kaolin, organic polymer

Highlights
- a laboratory fluidized bed reactor is created for Mo concentrate firing;
- in the fluidized bed oven a calcine of granulated Mo concentrate is obtained;
- as part of the Mo-concentrate charge the SK-K, SC-D polymers attend at;
- the cause of granules sintering containing an organic binder is revealed.

УДК 661.632.232:631.8

У. К. АЛИМОВ, Ш. С. НАМАЗОВ, А. М. РЕЙМОВ

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ И МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПУЛЬП, ЯВЛЯЮЩИХСЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ПРОДУКТАМИ ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА

ИОНХ АН РУз, г.Ташкент, ул. М.Улугбека 77а

Дата поступления 28.11.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Циклическая технология переработки природных фосфатов в двойной суперфосфат обеспечивает полное разложение вторичного сырья за короткое время. Данный способ получения двойного суперфосфата является более рациональным по сравнению с тради-

ционными способами, такими как, камерный, камерно-поточный, поточный и многоретурный. Проведено исследование по изучению реологических свойств (от 30 до 100°С) двух видов пульп – кальцийфосфатной и кислого монокальцийфосфата (МКФ), которые являются полупродуктами разложения фосфоритного концентрата при высоких нормах и концентрациях экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Показано, что реологические характеристики пульп в изученных интервалах варьируемых параметров являются достаточными при перекачке их существующими устройствами.

Цель работы. Целью исследования является изучение плотности и вязкости кальцийфосфатной и кислой МКФ пульп в широком интервале температур от 30 до 100°С.

Методология. Плотность определялась пикнометрическим методом, а вязкость – методом капиллярной вискозиметрии путем измерения объемной скорости течения пульпы через капилляр с применением вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 1.47 и 2.37 мм в термостате, залитом глицерином.

Научная новизна. Впервые изучены реологические свойства пульп полупродуктов разложения фосфоритного концентрата при высоких нормах и концентрациях ЭФК из фосфоритов Центральных Кызылкумов.

Полученные данные. Найдены значения реологических свойств (плотность и вязкость) кальцийфосфатных и МКФ пульп при температурах 30-100 °С. Определены химический состав и температура кристаллизации двух видов пульп. Установлено, что кальцийфосфатная и МКФ пульпы в изученных интервалах концентрации и нормы ЭФК, начиная с 60 и 70°С, соответственно, являются подвижными.

Ключевые слова: мытый обожженный концентрат, ЭФК, кальцийфосфатная и монокальцийфосфатная пульпа, кристаллизация, плотность и вязкость.

Особенности:

-показана технологичность МКФ пульп в широком температурном интервале.

-установлена зависимость значений реологических свойств от температуры.

Введение. Циклический способ получения двойного (42-46% P_2O_5) или тройного (52-56% P_2O_5) суперфосфата является более рациональным, чем традиционные способы (камерный, камерно-поточный, поточный и многоретурный) получения данного вида удобрений. Преимущество этой технологии заключается в возможности применения практически любого вида фосфатного сырья, снижении тепло-и энергетических затрат, гибкости технологической схемы и получении высококачественных и высококонцентрированных продуктов. По мнению авторов [1], вопрос интенсификации процесса получения двойного суперфосфата приемлем лишь тогда, когда можно использовать аппарат РКСГ и циркуляцию оборотного фосфорнокислотного раствора.

Поиск исследований повышения степени использования вторичного фосфатного сырья, основанных на вскрытии фторапатитового минерала ($Ca_5(PO_4)_3F$) избыточным количеством фосфорной кислоты, способствовал разработке ряда циркуляционных способов. Так, в работе [2] исследован процесс получения двойного суперфосфата на основе разложения апатитового концентрата (39.4% P_2O_5) фосфорной кислотой с концентрацией 45% P_2O_5 при норме 300-400% от стехиометрии на образование МКФ. Ведение процесса при температуре 60°С в течение 2 часов обеспечило степень разложения фосфатного сырья до 91-96% и получение двойного суперфосфата после нейтрализации кислого МКФ от твердой фазы аммиаком либо известняком при 80°С в течение 30 минут, в результате чего получается двойной суперфосфат (масс.%): 57.50 $P_2O_{5общ}$, 56.3 $P_2O_{5усв.}$, 49.2 $P_2O_{5вод.}$ и 57.54 $P_2O_{5общ}$, 56.21 $P_2O_{5усв.}$, 52.70 $P_2O_{5вод}$.

Кингиссепский флотоконцентрат (28.9% P_2O_5) разлагали как термической, так и экстракционной фосфорной кислотой с концентрацией 55-65% P_2O_5 и норме 400-600% от стехиометрии с последующей кристаллизацией и фильтрацией безводного МКФ [3]. Процесс разложения длился 1-1.5 часов при 110-130°С, что обеспечивало достаточно полное (до 95-98%) вскрытие фосфатного сырья. После 5 циклов процесса отделенная твердая фаза подвергалась аммонизации с получением двойного суперфосфата (масс.%): 51-54 $P_2O_{5общ}$, 50-52.5 $P_2O_{5усв}$, 39-50.7 $P_2O_{5вод.}$, 13-14 CaO, 2.0-5.9 N и 0-8 $P_2O_{5своб}$.

В авторском свидетельстве [4] предлагается способ получения двойного суперфосфата циклическим методом, включающим разложение апатитового концентрата смесью свежей термической кислоты (ТФК) концентрацией 53% P_2O_5 или ЭФК концентрацией 48% P_2O_5 с оборотным маточным раствором (58-60% P_2O_5), фильтрацию пульпы; возврат маточного раствора в цикл и нейтрализацию осадка продукта. Реакция разложения ведется при 60°С в течение 3 часов. Затем пульпа упаривается

до концентрации жидкой фазы 58-60% P_2O_5 при 90-110°С и задерживается в течение 1-4 часов с переводом одноводного МКФ в продукте в безводную форму. Последнюю с 8.6-10.5% свободной P_2O_5 нейтрализуют мелом и получают двойной суперфосфат (масс.%): 59.8-59.0 $P_2O_{5усв}$, 2.8-3.0 $P_2O_{5своб}$, 2.8-3.0 H_2O.

В отличие от [4] с целью сокращения времени процесса разложения, разработан циклический способ, который предусматривает упаривание не суспензии одноводного МКФ, а смеси оборотного маточного раствора (55.7-59.6% P_2O_5) и свежей ЭФК (49-50% P_2O_5) до 63-65% P_2O_5 [5]. В результате образованная упаренная смесь направляется на обработку апатитового (39.4% P_2O_5) или кингиссепского (28% P_2O_5) флотоконцентрата при норме 300% от стехиометрии. Как утверждают авторы, совмещение процесса разложения фосфатного сырья и кристаллизации безводного МКФ сокращает длительность технологического цикла до 1-2.5 час вместо 4-7 в [4].

В работе [6] исследован режим разложения апатитового концентрата ТФК со степенью нейтрализации до 20-40%, содержанием P_2O_5 от 40.4 до 42.04% при норме от 333 до 694% от стехиометрии в закрытом и открытом цикле. Время контактирования реагентов составляло 60 минут при 100-115°С. После завершения пульпа упаривалось до концентрации 53% P_2O_5, а затем охлаждалась при 40°С в течение 1.5 часа. Полученные кристаллы кислого МКФ содержат 53.87-55.69% $P_2O_{5общ.}$, 53.45-55.41% $P_2O_{5вод.}$, и 21.05-24.01% $P_2O_{5своб.}$

В [7] предложен графический расчет для нахождения оптимальных условий проведения разложения некондиционных фосфоритов Каратауского бассейна месторождений Кокджон и Коксу ТФК концентрации 40% P_2O_5 при ее норме 450-500% от стехиометрии в условиях незагустевающего жидкофазного режима по рециркуляционной схеме. Время контактирования компонентов составляло 50-60 мин. при 90-95°С с последующей фильтрацией реакционной массы от н.о. (при коэффициенте разложения 99.0-99.5%), охлаждением фильтрата при 40°С в течение 90 мин., регенерацией маточного раствора сернокислотной экстракцией, смешением его со свежей ТФК и возврата в цикл для разложения последующего фосфатного сырья [8]. Нейтрализацию кислого МКФ осуществляли аммиачной водой и оксидом кальция. Химический состав готового продукта составляет (масс.%): 54.28 $P_2O_{5общ.}$; 52.53 $P_2O_{5усв.}$; 52.14 $P_2O_{5вод.}$ 3.01 $P_2O_{5своб.}$, 3.54 N и 54.53 $P_2O_{5общ.}$; 51.11 $P_2O_{5усв.}$; 51.13 $P_2O_{5вод.}$ 3.97 $P_2O_{5своб.}$ [9].

Исходя из вышеуказанного, нами было проведено исследование циклической фосфорнокислотной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК) при высоких нормах упаренной ЭФК [10]. В отличие от известных работ, разработанная схема включает разложение природного фосфата фосфорной кислотой, охлаждение и кристаллизацию кальцийфосфатной суспензии, отделение кислого МКФ от н.о. и сульфатизацию маточного раствора для получения фосфорной кислоты. В данном случае полученный МКФ нейтрализуется, гранулируется и сушится [11]. В качестве фосфатного сырья использовался мытый обожженный фосфоконцентрат (МОК), который разлагался упаренной ЭФК с концентрацией 41.2 и 44.98% P_2O_5 при норме 300, 350, 400 и 300, 350, 400, 450 и 500% при 95°С в течение 60 мин. Результаты исследований по нейтрализации кислого МКФ 25-%-ным водным раствором аммиака (NH_3) и природным мелом ($CaCO_3$) показали, что продукты после сушки и грануляции имеют состав (масс.%): 53.16-55.36 $P_2O_{5общ.}$; 52.29-56.24 $P_2O_{5усв.}$; 42.61-47.07 $P_2O_{5вод.}$; 9.51-11.41 N и 50.51-52.45 $P_2O_{5общ.}$; 49.28-51.59 $P_2O_{5усв.}$; 40.65-44.39 $P_2O_{5вод.}$, соответственно. Из них односторонние удобрения вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к двойному суперфосфату марки А согласно ГОСТу [12].

В разработанной нами циклической технологии пульпа обладает достаточной подвижностью, поэтому было проведено исследование по определению реологических свойств продуктов фосфорнокислотного разложения фосфорита ЦК упаренной ЭФК различной концентрации и нормах от стехиометрии на образование МКФ. В научно-технической литературе нет сведений по исследованию реологических свойств продуктов разложения при получении двойного суперфосфата циклическим способом.

Поэтому целью настоящего исследования является определение плотности и вязкости пульп при разложении МОК фосфоритов ЦК фосфорной кислотой различной концентрации и нормы.

Методы и матералы. Объектами исследования явились МОК состава, (вес.%): 25.77 P_2O_5; 52.70 CaO; 1.20 MgO; 0.63 Fe_2O_3; 1.15 Al_2O_3; 3.60 CO_2; 2.67 SO_3; 6.88 н.о, и упаренная ЭФК АО «Аммофос-Максам», состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав упаренных ЭФК

Образцы фосфорных кислот	Химический состав компонентов, %						
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	$SO_{3общ}$	$SO_{3своб.}$
ЭФК - 1	35.69	0.27	0.54	0.87	1.37	1.90	1.53
ЭФК - 2	41.20	0.20	0.98	0.79	1.76	3.33	3.04
ЭФК - 3	44.98	0.19	1.07	1.06	1.79	3.53	3.26

Разложение фосфоритов ЦК упаренной ЭФК осуществляли в термостатированном стеклянном реакторе (500 мл), снабженном винтовой мешалкой, приводимой в действие электрическим мотором. Температура реакционной массы поддерживалась на уровне 95°С с помощью контактного термометра. Длительность процесса взаимодействия компонентов составляла 60 минут. Норма ЭФК составляла 200, 250, 300; 300, 400, 450, 500 и 400, 450, 500, 550, 600% на CaO в сырье, соответственно, для ЭФК - 1, ЭФК - 2 и ЭФК - 3. Фосфорит при таких нормах кислотного разложения состоит из жидкой и твердой частей сложной дисперсной системы, где находятся структурированные и неструктурированные суспензии дисперсных фаз. Далее содержимое в реакторе разделяли на две части; первую часть суспензии кальцийфосфатной пульпы оставили для исследования, а вторую ее часть разделяли на твердую и жидкую фазы методом фильтрации. Отфильтрованная жидкая фаза подвергалась охлаждению при 40°С в течение 2 часов с целью выделения из него кристаллов МКФ с помощью лабораторной центрифуги марки ОПН-8. Для изучения особенностей течения структурированных систем, а также неструктурированных суспензий применяют обычный для жидкостей метод капиллярной вискозиметрии, основанный на измерении объемной скорости течения жидкости через капилляр. Плотность определяли пикнометрическим методом, а вязкость – с помощью вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 1.47 и 2.37 мм. Плотность и вязкость были определены при температурах от 30 до 100°С в термостате, залитым глицерином.

Значение плотности рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m}{v}; \qquad (1)$$

где: m – масса пульпы, г; v – емкость пикнометра, см^3.

Вязкость определяли согласно нижеследующей формуле:

$$\eta = \kappa \cdot \rho \cdot \tau; \qquad (2)$$

где: κ – постоянная вискозиметра, и она равна 0.3262 и 3.404 соответственно для ВПЖ-2 с диаметром капилляра 1.47 и 2.37 мм. ρ – плотность пульпы в г/см^3. τ – время проходимости пульпы через капилляр вискозиметра, с.

Вначале до проведения лабораторных опытов по изучению реологических свойств были определены химические составы кальцийфосфатных и кислого МКФ пульп в зависимости от концентрации и нормы фосфорной кислоты. Определение P_2O_5, CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 и $SO_{3общ}$ проводили согласно общепринятой методике. Определение общей и воднорастворимой форм фосфора ($P_2O_{5общ.}$ $P_2O_{5вод.}$) проводили широко применяемым в анализе фосфатных руд дифференциальным способом на приборе КФК-3 (λ=440нм) по фосфорнованадиево-молибденовому комплексу [13]. Концентрацию свободной формы фосфора ($P_2O_{5своб.}$) определяли потенциометрическим методом на иономере, И-130М с электродной системой из электродов ЭСЛ 63-07, ЭВЛ-1М3.1 и ТКА-7 с точностью до 0.05 единиц pH, основанным на титровании раствором щелочи (0.1 Н раствора NaOH) до pH 4.0.

Определение содержания CaO и MgO осуществляли объемным комплексонометрическим методом: титрованием 0.05 н раствором трилона Б в присутствии индикаторов флуорексон и хром темно-синий, соответственно. Содержание общей формы SO_3 ($SO_{3общ.}$) весовым методом - осаждением в виде сульфата бария [14]. Концентрацию свободной SO_3 ($SO_{3своб.}$) определяли обратным титрованием раствора щелочи (0.1 Н раствора NaOH) в присутствии индикаторов фенолфталеина и метилового красного [15].

Анализ на AI_2O_3 и Fe_2O_3 проводили также согласно методике [16] комплексонометрическим методом.

Результаты и обсуждения. Результаты химических анализов кальцийфосфатных пульп, полученных при разложении фосфоритного концентрата упаренной ЭФК, приведены в таблице 2. Как видно, увеличение нормы и концентрации фосфорной кислоты приводит к повышению содержания фосфора от 34.55 до 43.90% P_2O_5 и снижению общего CaO от 8.25 до 5.84% в пульпе. Количество остальных составляющих компонентов, таких как MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 и SO_3, существенно варьируется от

0.60 до 1.10%; от 0.77 до 1.02%; от 1.34 до 1.73% и от 2.00 до 3.47%, соответственно. Этот факт можно объяснить одновременным повышением концентрации P_2O_5 в ЭФК и линейным увеличением примеси MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 и SO_3 (таблица 1). Состав кислого МКФ, полученного после выделения его методом охлаждения фильтрата, приведен в таблице 3.

Из данных таблиц видно, что на содержание основного вещества – P_2O_5 в кислом продукте значительно влияет концентрация ЭФК, применяемой для разложения фосфорита. Наблюдается также увеличение свободной формы P_2O_5 в зависимости от концентрации упаренной ЭФК. Необходимо отметить, что исследуемый МКФ содержит в своем составе незначительное количество SO_3. Кислый МКФ представляет собой «белую кашицу», состояшую из структурообразующих CaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, SO_3 – компонентов в виде $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $AlPO_4 \cdot 3H_2O$, $FePO_4 \cdot 2H_2O$.

Таблица 2. Химический состав кальцийфосфатных пульп, полученных на основе разложения МОК фосфоритов ЦК упаренной ЭФК

Норма ЭФК,%	Химический состав, %					
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3
При разложении МОК ЭФК-1						
200	34.55	8.25	0.64	0.84	1.34	2.03
250	34.80	6.92	0.62	0.85	1.35	2.01
300	34.94	6.00	0.60	0.86	1.36	2.00
При разложении МОК ЭФК-2						
300	39.29	7.50	1.01	0.77	1.68	3.26
350	39.67	6.77	1.02	0.78	1.70	3.28
400	39.99	6.25	1.01	0.78	1.72	3.30
При разложении МОК ЭФК-3						
300	42.37	7.97	1.09	1.00	1.70	3.42
350	42.70	7.22	1.09	1.01	1.71	3.44
400	43.14	6.67	1.10	1.02	1.73	3.47
450	43.12	6.20	1.09	1.02	1.73	3.46
500	43.90	5.84	1.09	1.02	1.73	3.47

Таблица 3. Химический состав кислых МКФ пульп, полученных на основе разложения МОК фосфоритов ЦК упаренной ЭФК

Норма ЭФК,%	Химический состав, %							
	$P_2O_{5общ.}$	$P_2O_{5вод.}$	$P_2O_{5своб.}$	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3
При разложении МОК ЭФК-1								
200	38.74	37.63	22.01	6.62	0.83	1.01	1.44	0.15
250	40.08	39.95	18.94	5.67	0.84	1.07	1.43	0.16
300	39.74	36.17	25.69	4.92	0.79	1.04	1.39	0.14
При разложении МОК ЭФК-2								
400	44.97	43.40	22.81	6.74	1.46	0.88	1.65	0.21
450	45.40	44.20	24.72	6.26	1.13	0.83	1.46	0.15
500	45.79	44.65	21.21	5.84	0.77	0.72	1.23	0.11
При разложении МОК ЭФК-3								
400	44.82	43.52	25.34	4.65	1.12	1.01	1.44	0.042
450	44.75	43.86	23.07	5.86	0.93	0.89	1.22	0.043
500	45.12	44.53	29.24	6.87	0.92	0.97	1.32	0.041
550	46.23	44.74	21.50	6.19	0.98	1.05	1.48	0.020
600	47.41	47.07	30.48	5.52	1.02	1.13	1.57	0.038

Так, в составе кислого МКФ в зависимости от нормы и концентрации ЭФК имеется (масс.%): от 38.74 до 47.41 $P_2O_{5общ.}$; от 36.17 до 47.07 $P_2O_{5вод.}$; от 18.94 до 30.48 $P_2O_{5своб.}$; от 4.65 до 6.87 CaO; от 0.77 до 1.46 MgO; от 0.72 до 1.13 Fe_2O_3; от 1.22 до 1.57 Al_2O_3; от 0.020 до 0.16 SO_3.

Однако из-за содержания свободной фосфорной кислоты кислый МКФ обладает текучестью, близкой к текучести жидкости при определенных температурах. Кальцийфосфатная пульпа и кристаллизованный кислый МКФ, отделенный от маточного раствора методом центрифугирования, имеют подвижное состояние и их реологические характеристики очень важны при перекачке из од-

ного аппарата в другой при процессе нейтрализации. Это свойство важно для оценки технологичности двух видов пульп при определенных условиях. Поэтому мы измеряли и брали те данные, в которых кальцийфосфатная и МКФ пульпы были достаточно подвижными и текучими. Реологические свойства пульп определялись при температурах от 30 до 100°С.

Результаты исследований приведены в таблицах 4-7 с выведенными эмпирическими уравнениями. Необходимо отметить, что в процессе исследований наблюдалось загустевание пульп при определенных нормах, концентрациях ЭФК и температурах, что свидетельствует о перенасыщении и кристаллизации фосфатных соединений в растворе. При высоких нормах и температурах не происходит загустевание металлофосфатов в составе кислого МКФ из-за растворения их в свободной P_2O_5. Загустевание кальцийфосфатной пульпы в основном происходит при температурах 30-60°С и 30-70°С при использовании ЭФК с концентрацией 41.20 и 44.98% P_2O_5 и нормах 300, 350% и 300, 350, 400 и 450% от стехиометрии.

Из таблиц 4 и 5 видно, что на реологические свойства ощутимо влияет концентрация, норма ЭФК и температура. Установлено, что при одной и той же температуре чем меньше норма и выше концентрация ЭФК, тем выше плотность и вязкость кальцийфосфатной пульпы.

Таблица 4. Плотность кальцийфосфатных пульп, полученных на основе разложения МОК фосфоритов Ц К упаренной ЭФК

Норма ЭФК, %	Плотность (г/см^3) при температурах, °С								Эмпирическая формула
	30	40	50	60	70	80	90	100	
При разложении МОК ЭФК-1									
200	1.5905	1.5812	1.5732	1.5633	1.5548	1.5461	1.5376	1.5301	y = -0.0009x + 1.6161
250	1.5629	1.5560	1.5477	1.5391	1.5295	1.5220	1.5131	1.5052	y = -0.0008x + 1.589
300	1.5170	1.5113	1.5077	1.5023	1.4972	1.4924	1.4873	1.4816	y = -0.0005x + 1.5320
При разложении МОК ЭФК-2									
300	* *	* *	* *	* *	1.6319	1.6220	1.6151	1.6072	y = -0.0008x + 1.6884
350	* *	* *	* *	1.6152	1.6067	1.5985	1.5906	1.5820	y = -0.0008x + 1.6642
400	1.6292	1.6227	1.6113	1.6035	1.5955	1.5872	1.5763	1.5691	y = -0.0009x + 1.6557
При разложении МОК ЭФК-3									
300	* *	* *	* *	* *	* *	1.7485	1.7408	1.7349	y = -0.0007x + 1.8026
350	* *	* *	* *	* *	1.7463	1.7394	1.7312	1.7240	y = -0.0008x + 1.7991
400	* *	* *	1.7365	1.7262	1.7158	1.7074	1.6973	1.6901	y = -0.0009x + 1.7823
450	* *	1.7249	1.7127	1.7033	1.6940	1.6848	1.6757	1.6673	y = -0.0009x + 1.761
500	1.7044	1.6926	1.6816	1.6727	1.6609	1.6537	1.6446	1.6325	y = -0.001x + 1.7328

Примечание: * * означает, что при данной температуре пульпа загустевает и становится неподвижной.

Таблица 5. Вязкость кальцийфосфатных пульп, полученных на основе разложения МОК фосфоритов Ц К упаренной ЭФК

Норма ЭФК, %	Вязкость (сПз) при температурах, °С								Эмпирическая формула
	30	40	50	60	70	80	90	100	
При разложении МОК ЭФК-1									
200	42.62	31.41	22.8	17.79	14.51	11.32	9.6	8.3	$y = 78.153e^{-0.0234x}$
250	34.3	26.01	19.07	14.57	11.7	9.6	8.13	6.68	$y = 63.721e^{-0.0233x}$
300	26.81	20.89	15.41	12.3	9.88	8.07	6.6	5.6	$y = 49.715e^{-0.0225}$
При разложении МОК ЭФК-2									
300	* *	* *	* *		98.76	72.6	53.97	42.16	$y = 716.63e^{-0.0285x}$
350	* *	* *	* *	82.5	59.87	46.78	38.82	34.08	$y = 289.67e^{-0.022x}$
400	49.29	36.83	28.24	22.03	17.4	13.89	10.95	9.66	$y = 94.238e^{-0.0236x}$
При разложении МОК ЭФК-3									
300	* *	* *	* *	* *	* *	91.08	64.8	51.36	$y = 884.71e^{-0.0286x}$
350	* *	* *	* *	* *	81.37	60.3	44.65	36.09	$y = 544.21e^{-0.0274x}$
400	* *	* *	72.56	48.54	36.1	27.08	21.5	16.57	$y = 285.81e^{-0.0289x}$
450	* *	88.14	60.07	40.32	31.27	24.12	18.5	13.7	$y = 271.45e^{-0.0302x}$
500	103.78	70.07	47.5	33.3	24.7	19.6	14.8	11.1	$y = 240.75e^{-0.0314x}$

Примечание: * * означает, что при данной температуре пульпа загустевает и становится неподвижной.

Таблица 6. Плотность кислой МКФ пульпы, полученной на основе МОК фосфоритов Ц К упаренной ЭФК

Норма ЭФК, %	Плотность (г/см^3) при температурах, °С								Эмпирическая формула
	30	40	50	60	70	80	90	100	
При разложении МОК ЭФК-1									
200	* *	* *	* *	1.6075	1.5981	1.5892	1.5797	1.5701	y = -0.0009x + 1.6635
250	* *	* *	1.6023	1.594	1.5853	1.576	1.5669	1.5584	y = -0.0009x + 1.6469
300	1.6072	1.5983	1.5892	1.5797	1.5708	1.5611	1.5517	1.5413	y = -0.0009x + 1.6359
При разложении МОК ЭФК-2									
300	* *	1.7240	1.7143	1.7072	1.6991	1.6924	1.6845	1.6760	y = -0.0008x + 1.754
350	* *	1.7052	1.6971	1.6879	1.6816	1.6753	1.6671	1.6612	y = -0.0007x + 1.7333
400	1.6922	1.6851	1.6735	1.6657	1.6602	1.6528	1.6462	1.6385	y = -0.0008x + 1.7135
При разложении МОК ЭФК-3									
300	* *	* *	* *	* *	1.8066	1.7969	1.7864	1.7749	y = -0.0011x + 1.881
350	* *	* *	* *	* *	1.7915	1.7823	1.7734	1.7612	y = -0.001x + 1.8624
400	* *	* *	* *	1.7864	1.7787	1.7694	1.756	1.7506	y = -0.001x + 1.8445
450	* *	* *	1.7745	1.7653	1.7569	1.7473	1.7388	1.7304	y = -0.0009x + 1.8185
500	* *	* *	1.7633	1.7542	1.7438	1.7348	1.7256	1.7178	y = -0.0009x + 1.809

Примечание: * * означает, что при данной температуре пульпа загустевает и становится неподвижной.

Таблица 7. Вязкость кислой МКФ пульпы, полученной на основе разложения МОК фосфоритов Ц К упаренной ЭФК

Норма ЭФК, %	Вязкость (сПз) при температурах, °С								Эмпирическая формула
	30	40	50	60	70	80	90	100	
При разложении МОК ЭФК1									
200	* *	* *	* *	366.05	139.83	63.02	40.64	26.08	$y = 14848e^{-0.0652x}$
250	* *	* *	555.36	282.34	122.27	56.21	36.05	22.17	$y = 13642e^{-0.0659x}$
300	427.92	217.15	90.93	37.31	21.66	18.74	12.36	8.69	$y = 1652.2e^{-0.0558x}$
При разложении МОК ЭФК2									
300	* *	972.31	508.42	257.84	110.28	48.65	32.85	19.32	$y = 13910e^{-0.0675x}$
350	* *	670.24	350.72	177.63	85.09	42.5	28.92	16.41	$y = 7670.6e^{-0.0627x}$
400	513.56	262.07	137.16	69.54	35.5	24.55	18.39	10.07	$y = 2274.8e^{-0.0555x}$
При разложении МОК ЭФК3									
300	* *	* *	* *	* *	378.17	229.74	139.06	90.15	$y = 10778e^{-0.048x}$
350	* *	* *	* *	* *	226.51	119.3	70.12	49.63	$y = 7427.3e^{-0.0509x}$
400	* *	* *	* *	418.42	156.15	75.06	46.4	29.37	$y = 17082e^{-0.0653x}$
450	* *	* *	219.65	127.37	69.21	36.18	24.69	14.74	$y = 3234.8e^{-0.0545x}$
500	* *	* *	160.04	92.02	49.32	30.53	20.75	12.49	$y = 1878e^{-0.0506x}$

Примечание: * * означает, что при данной температуре пульпа загустевает и становится неподвижной.

Например, при температуре 80°С пульпа, полученная при концентрации ЭФК 35.69% P_2O_5 и норме 200% имеет характеристики плотности и вязкости 1.5461 г/см^3 и 11.32 сПз. При тех же условиях, но при концентрации ЭФК 41.2 и 44.98% и норме 300% плотность пульпы составляет 1.6220 и 1.7485 г/см^3, а вязкость 72.6 и 91.08 сПз, соответственно. Это говорит об увеличении плотности в 1.049 – 1.1309, а вязкости в 6.41 – 8.04 раза.

В любом случае с увеличением температуры плотность и вязкость кальцийфосфатных пульп заметно снижаются. Если при 30°С плотность пульпы, полученной при норме 250% и концентрации 35.69% P_2O_5, составляет 1.5629 г/см^3, а вязкость 34.3 сПз, то при 100°С эти значения составляют 1.5052 г/см^3 и 6.68 сПз, соответственно. При норме фосфорной кислоты 400% и концентрации 41.2 и 44.98% P_2O_5, при температуре 60°С, плотность увеличивается от 1.6035 до 1.7262 г/см^3, а вязкость от 22.03 до 48.54 сПз. Кроме того, увеличение нормы при одной и той же температуре и концентрации ЭФК, приводит к значительному снижению значений вязкости и плотности. Так, при 70°С и концентрации ЭФК 35.69% P_2O_5, увеличение нормы от 200 до 300% способствует снижению плотности пульпы от 1.5548 до 1.4972 г/см^3, т.е. в 1.04 раза, а вязкости от 14.51 до 9.88 сПз, т.е. в 1.47 раза. Аналогичная закономерность наблюдается при изучении кальцийфосфатных пульп, полученных при других нормах ЭФК.

Реологические свойства кислых образцов МКФ пульп также свидетельствуют о подвижности их при определенных температурах, что говорит о кристаллизации составляющих компонентов металлофосфатов. Кислые пульпы МКФ, полученные при концентрациях ЭФК 35.69; 41.20 и 44.98% P_2O_5 и при ее нормах 200, 250; 300, 350 и 300, 350, 400, 450 и 500% от стехиометрии, загустевают в пределах 30-50°С, 30°С и 30-60 °С соответственно.

Из результатов исследований (таблицы 6 и 7) также видно, что при одной и той же температуре, чем ниже норма и выше концентрация ЭФК, тем выше значения плотности и вязкости кислых МКФ пульп. Если при концентрации ЭФК 35.69% P_2O_5, норме 200% и температуре 70°С плотность и вязкость составляет 1.5981 г/см^3 и 139.83 сПз, то при концентрации ЭФК 41.2 и 44.98% и норме 300% плотность имеет значения 1.6991 и 1.8066 г/см^3, а вязкость 110.28 и 378.17 сПз, соответственно. Увеличение температуры приводит к снижению плотности и вязкости МКФ пульп, полученных при концентрации ЭФК 35.69% и нормы 200-300% от стехиометрии от 1.6075 до 1.5701 г/см^3 и от 366.05 до 26.08 сПз, соответственно при температурах 60-100°С; от 1.6023 до 1.5584 г/см^3 и от 555.36 до 22.17 сПз при 50-100°С, а также от 1.6072 до 1.5413 г/см^3 и от 427.92 до 8.69 сПз, соответственно при 30-100°С. Такая же закономерность наблюдается и при концентрациях ЭФК 41.20 и 44.98% P_2O_5 и их нормах 300-400 и 300-500%, что обусловлено значительным снижением плотности МКФ пульп в пределах 1.7240-1.6385 г/см^3 и 1.8066-1.7178 г/см^3, а вязкости 972.31- 10.07 сПз и 378.17-12.49 сПз, соответственно при 40-100°С и 70-100°С.

На основе табличных данных построены графические изображения значений реологических свойств кальцийфосфатной (рис. 1 и 2) и кислых МКФ (рис. 3 и 4) пульп с установлением температур кристаллизации, обозначенными пунктирными линиями. Графические изображения показывают, что на основе выведенных эмпирических уравнений значения плотности имеют линейный, а вязкости - экспоненциальный характер линии при установленной температуре. В изученных нормах и концентрационных интервалах ЭФК можно видеть, что кальцийфосфатные пульпы, начиная с 60°С не загустевают и сохраняют свою текучесть. Однако кислые МКФ пульпы во всех изучаемых технологических параметрах являются подвижными, начиная с 70°С. Эти показатели важны также при хранении пульп в производственных емкостях со специальными паровыми рубашками.

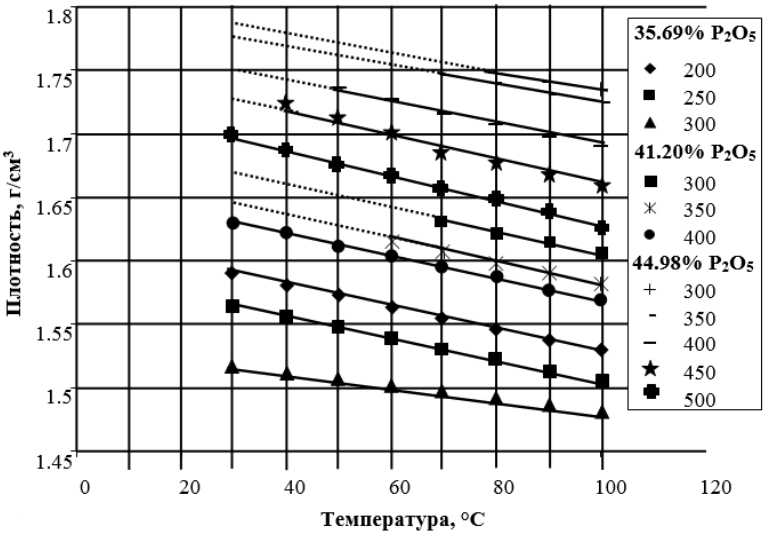


Рис. 1. Зависимость изменения плотности кальцийфосфатной пульпы от температуры, концентрации и нормы ЭФК.

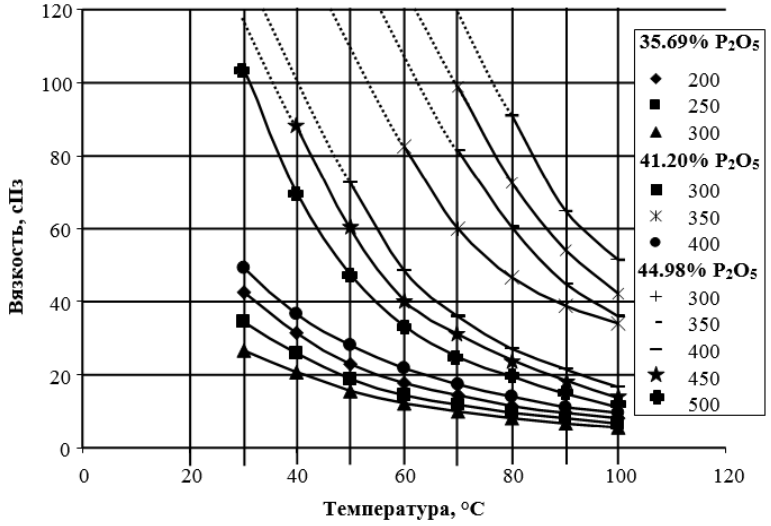


Рис. 2. Зависимость изменения вязкости кальцийфосфатной пульпы от температуры, концентрации и нормы ЭФК.

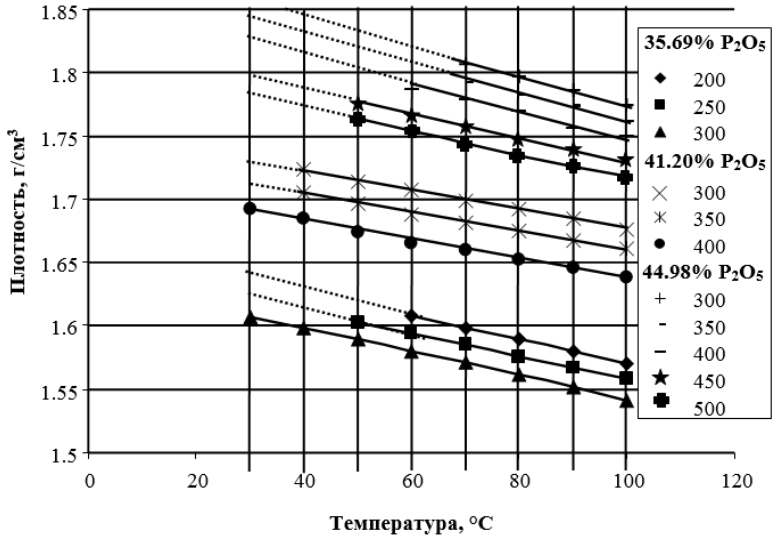


Рис. 3. Зависимость изменения плотности монокальцийфосфатной пульпы от температуры, концентрации и нормы ЭФК.

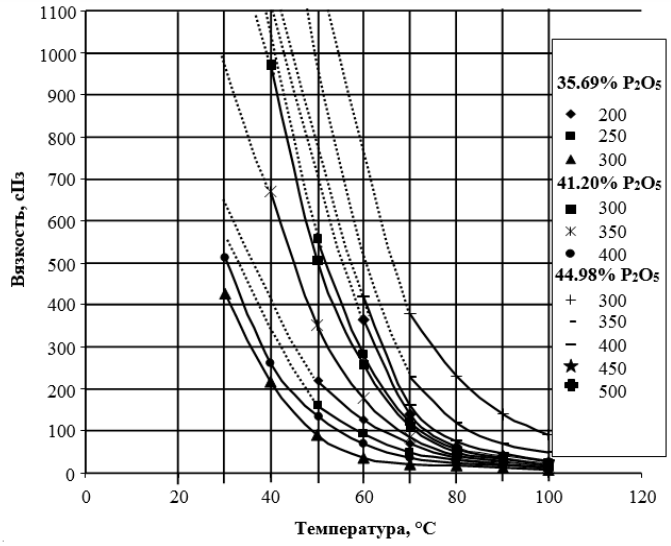


Рис. 4. Зависимость изменения вязкости монокальцийфосфатной пульпы от температуры, концентрации и нормы ЭФК.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования по разложению МОК фосфоритов ЦК избыточной нормой концентрированной ЭФК показали возможность оценки реологических характеристик кальцийфосфатных и кислых МКФ пульп в зависимости от технологических параметров. Установлено, что кальцийфосфатные пульпы, полученные при концентрации ЭФК 35.69-44.98 P_2O_5 и их нормах 200-500%, являются подвижными, начиная с 60°С. Подвижность кислых МКФ пульп обеспечивается при 70°С. При указанных условиях как кальцийфосфатные, так и МКФ пульпы являются достаточно хорошо текучими, что играет важную роль при транспортировке их в производственных условиях и переработке целевых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Двойной суперфосфат. Технология и применение / М.А.Шапкин, Т.И.Завертяева, Р.Ю.Зинюк, Б.Д.Гуллер.-Л.: Химия, 1987. – 216 стр.
2. А.с.343969 СССР. М.Кл С05 b 1/04. Способ получения двойного суперфосфата/М.Е.Позин, Б.А.Копылев, А.В.Фирскина, Ван Ли-шен. Б.И. 1972, №21.
3. Зинюк Р.Ю., Фомичева Т.И., Шапкин М.А., Позин М.Е. Исследование в области циркуляционного способа производства двойного суперфосфата // Журнал прикладной химии. -1979.-Т.52.-№7.-С.1445-1450.
4. А.с.652157 СССР. М.Кл С05 В 1/04. Способ получения двойного суперфосфата/М.Е.Позин, В.Л.Варшавский, Р.Ю.Зинюк, Б.Д.Гуллер, М.Е.Соколова и М.В.Жданова. Б.И. 1979, №10.
5. А.с.793960 СССР. М.Кл С05 В 1/04. Способ получения двойного суперфосфата/М.Е.Позин, Р.Ю.Зинюк, Б.Д.Гуллер, М.А.Шапкин, Т.И.Фомичева и М.В.Жданова. Б.И. 1981, №1.
6. Игнатова Н.В., Соколовский А.А. Получение монокальцийфосфата разложением апатитового концентрата термической фосфорной кислотой циклическим способом //Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. -М.: Наука. -1966.-С.170-176.
7. Мырзахметова Б.Б., Бестереков У., Петропавловский И.А. Получение двойного суперфосфата из фосфоритов Кокджон и Коксу жидкофазным методом // Объединенный научный журнал. – 2012. -№ 2. - С. 60-64.
8. Myrzakhmetova B., Besterekov U., Petropavlovsky I., Ahnazarova S., Kiselev V., Romanova S. Optimization of decomposition process of Karatau phosphorites//Eurasian chemico-technological journal. -2012. -Vol. 14. -№ 2. -Pp. 183-190.
9. Мырзахметова Б.Б. Разработка технологии производства комплексного органоминерального удобрения на основе гуматов местного происхождения: дис...канд. техн. наук. –Шымкент. -2012. -145 с.
10. Алимов У.К., Намазов Ш.С., Реймов А.М. Каймакова Д.И. Циклический способ переработки мытого обожженного фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов в двойной суперфосфат. //Химическая промышленность. – Санкт-Петербург. -2014. - Т. 92. -№ 1. – С. 1-10.
11. Umarbek K.Alimov, Shafoat S. Namazov, Akhmed R. Reymov. Specifies of the recirculating method for Central Kyzyl Kum phosphorites processing to qualified phosphoric fertilizers // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. -V.50. -2015. -Pp. 163-170.
12. ГОСТ 16306-75. Суперфосфат двойной гранулированный. -М.: Госстандарт, 1975. -13 с.
13. Purification Phosphoric Acid. Technical Information Bulletin. -2012. -Pp.29.
14. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М. Зайцев и др. – М.: Химия, 1975. -218 с.
15. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ /М.Е. Позин, Б.А. Копылев, Г.В. Бельченко и др.-Л.: Химия, 1980. – 368 стр.
16. Методические инструкции выполнения испытаний экстракционной пульпы и экстракционной фосфорной кислоты // ОАО «Аммофос – Максам». –Алмалык. –2010. -С. – 16, 22.

У. К. Алимов, Ш. С. Намазов, А. М. Реймов

ҚЎШ СУПЕРФОСФАТ ОЛИШДА ҲОСИЛ БЎЛАДИГАН КАЛЬЦИЙФОСФАТ ВА МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТ БЎТҚАЛАРИНИНГ РЕОЛОГИК ХОССАЛАРИНИ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши.* Табиий фосфатларни циклик усулда қайта ишлаб қўш суперфосфат олиш технологияси қисқа вақт ичида иккиламчи фосфат хом ашёсини тўла парчалани-

шини таъминлайди. Мазкур усулда қўш суперфосфат олиш анъанавий бўлган камерали, камера-оқимли, оқимли ва кўпретурли усулларга нисбатан рационал ҳисобланади. Фосфорит концентратини экстракцион фосфор кислотаси (ЭФК) юқори меъёри ва концентрацияларида парчалаб олинган ярим маҳсулот, икки хил турдаги кальцийфосфатли ҳамда нордон монокальцийфосфат (МКФ) бўтқаларининг 30 дан 100°С гача бўлган оралиқдаги реологик хоссалари ўрганилди. Ўрганилган оралиқлардаги бўтқаларнинг реологик характеристикалари уларни мавжуд бўлган ускуналарда узатишга етарли бўлиши кўрсатилган.

Ишнинг мақсади. Тадқиқот мақсади кальцийфосфат ва нордон МКФ бўтқалар ҳароратларининг 30 дан 100°С гача бўлган кенг оралиқларида ўрганиш.

Методология. Зичлик пикнометрик усулда, қовушқоқлик эса глицерин солинган термостатда диаметрлари 1.47 ва 2.37 мм бўлган ВПЖ-2 капиллярли вискозиметрда хажмий тезликда оқиб ўтиши орқали аниқланди.

Илмий янгилиги. Илк бор фосфорит концентратини ЭФК нинг юқори меъёри ва концентратида парчалаб олинган бўтқаларнинг реологик хоссалари тадқиқ қилинган.

Олинган натижалар. Кальцийфосфатли ва МКФ бўтқаларнинг 30-100°С ҳароратлардаги реологик хоссалари (зичлик ва қовушқоқлик) нинг қийматлари топилган. Икки турдаги бўтқаларнинг кимёвий ва кристалланиш ҳароратлари аниқланди. ЭФКнинг ўрганилган оралиқлардаги концентрация ва меъёрларида кальцийфосфат ва МКФ бўтқаларнинг мос равишда 60 ва 70°С дан бошлаб оқувчан бўлиши топилди.

Калит сўзлар: Ювиб куйдирилган концентрат, ЭФК, кальцийфосфат ва монокальцийфосфатли бўтқа, кристаллизация, зичлик ва қовушқоқлик.

Хусусиятлари:

-МКФ бўтқасининг технологик хоссалари ҳароратнинг кенг оралиқларида кўрсатилди;

-реологик хоссаларнинг ҳароратга боғлиқлиги аниқланди.

U. K. Alimov, Sh. S. Namazov, A. M. Reymov

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CALCIUM-PHOSPHATE AND MONOBASIC CALCIUM PHOSPHATE SLURRIES BEING BYPRODUCTS OF DOUBLE SUPERPHOSPHATE

Abstract. *Background.* Cyclic technology of processing natural phosphate in double superphosphate provides overall decomposition of secondary raw for a short time. This way for double superphosphate production is more efficient than conventional one, such as chamber, chamber-line, line and multiple-return. There has been conducted the study of rheological properties (in a range 30-100°C) of calcium-phosphate and monobasic calcium phosphate (MCP), being the by-products of phosphorite concentrate decomposition under high norms and concentrations of wet process phosphoric acid (WPA). It has been shown that rheological behaviors of the slurries in studied range are sufficient during the pumping in existing devices.

Purpose. The object of the research is to study density and viscosity of calcium-phosphate and acidic MCP slurries in a wide range of temperature: 30-100°C.

Methodology. Liquid's density was defined picnometrically, their viscosity – with capillary viscometer in measuring volumetric speed of slurry flow through VPJ-2 device supplied with capillary diameter 1.47 and 2.37 mm put in thermostat filled with glycerin.

Originality. For the first time there have been studied the rheological properties of by-products of phosphorite concentrate decomposition under high norms and concentrations of WPA from phosphorite of Central Kyzylkum.

Findings. There have been found the value of the rheological properties (density and viscosity) of calcium phosphate and MCP slurries at 30-100°C. The chemical composition and crystallization temperature of two types of the slurries have been determined. It has been established that calcium phosphate and MCP slurries in the studied ranges of concentration and norms of WPA starting from 60 and 70°C respectively, are fluid.

Keywords: Washed and calcinated concentrate, WPA, calcium-phosphate and monobasic calcium phosphate slurry, density, viscosity.

Highlights:

-it has been shown the manufacturability of MCP slurry in the wide temperature ranges;

-the dependence of rheological properties value on the temperature has been established.

УДК 631.85:661

[2]Д. Г. ПАК, [1]А. А. МАМАТАЛИЕВ, [1]Ш. С. НАМАЗОВ, [1]А. Р. СЕЙТНАЗАРОВ, [1]Б. М. БЕГЛОВ

АЗОТФОСФОРКАЛИЙСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ, ФОСМУКИ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ, МЕСТНОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОВАРНЫЕ СВОЙСТВА

[1] ИОНХ АН РУз, г.Ташкент, ул. М.Улугбека 77а, [2]АО «Фарғонаазот»

Дата поступления 05.12.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* В Узбекистане создана крупная отрасль химической промышленности, производящая минеральные удобрения. Наши заводы производят одинарные азотные удобрения в виде аммиачной селитры, карбамида, сульфата аммония, одинарное фосфорное удобрение в виде простого аммонизированного суперфосфата, одинарное калийное удобрение в виде хлорида калия и двойных азотнофосфорных удобрений в виде аммофоса, супрефоса и аммоний сульфатфосфата. Но на мировом рынке пользуются большим спросом тройные NPK-удобрения, так как они резко снижают затраты на их хранение, перевозку и применение. Имеющиеся ресурсы Узбекистана позволяют и нам создать производство тройных NPK-удобрений.

Цель работы. Изучение процесса получения NPK-удобрений на основе плава аммиачной селитры, рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов, хлорида калия и их физико-химические и товарные свойства.

Методология. Введение в плав аммиачной селитры фосфоритовой муки и хлорида калия, гранулирование смеси методом окатывания, изучение состава и свойств получаемых удобрений известными методами.

Научная новизна. Впервые изучен процесс получения тройных NPK-удобрений путём введения в расплав аммиачной селитры рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов и хлорида калия и определены их физико-химические и товарные свойства.

Полученные данные. Определены состав и свойства тройных NPK-удобрений, полученных при разном весовом соотношении плав селитры : фосмука : KCl = 100 : (20-30) : (5.75-57.5). Так, при соотношении плав селитры : фосмука : KCl = 100 : 20 : 57.5 получается удобрение с содержанием 19.40% N, 1.98% P_2O_5, 19.42% K_2O, прочность гранул которого составляет 9.07 МПа и время растворения гранулы в воде 128.9 сек. В то время как прочность гранулы чистой аммиачной селитры равняется 1.6 МПа, а время её растворения 46.8 секунд. Гигроскопическая точка полученных удобрений ниже чем гигроскопическая точка аммиачной селитры. Поэтому их необходимо затаривать в полиэтиленовые мешки. Было выявлено, что аммиачная селитра при достижении влаги 3.5% сильно слёживается и теряет рассыпчатость, а образцы NPK-удобрений сохраняют внешний вид и рассыпчатость даже при содержании влаги 5%. Только при влажности 6% они теряют способность к рассеву.

Ключевые слова: расплав аммиачной селитры, фосфоритовая мука, хлорид калия, NPK-удобрение, прочность, гигроскопическая точка.

Особенности:

-определены состав и свойства тройных NPK-удобрений;

-гигроскопическая точка полученных удобрений ниже чем гигроскопическая точка аммиачной селитры.

Введение. В Узбекистане, как и во всём мире, наблюдается быстрый рост населения. Если в 1975 г. в нём проживало 14 млн. человек, то сейчас уже около 32 млн. А орошаемая пашня (3.73 млн. га) из-за острейшего дефицита водных ресурсов не увеличивается. В расчете на душу населения даже падает. Так, в 1970 г. на человека приходилось 0.22 га орошаемых земель, а сейчас этот показатель снизился до 0.12 га. А ведь именно на орошаемых землях получают свыше 97% всей сельскохозяйственной продукции республики. Во всём мире поняли, что обеспечить население продовольствием в таких условиях можно только за счёт интенсификации сельскохозяйственного производства и, в частности, за счёт его химизации. Каждая тонна минеральных удобрений обеспечивает годовую потребность в продуктах питания 5-6 человек. Затраты на производство и применение удобрений в 2-3 раза окупаются стоимостью дополнительной сельскохозяйственной продукции. Благодаря примене-

нию минеральных удобрений обеспечивается в среднем 40-50% прироста урожая сельскохозяйственных культур [1].

Поэтому и в Узбекистане создана крупная отрасль химической промышленности, производящей минеральные удобрения. Три АО: «Максам-Чирчик», «Навоиазот» и «Ферганаазот» производят одинарные азотные удобрения, ассортимент которых состоит из аммиачной селитры, карбамида и сульфата аммония. АО «Кокандкимё» производит в виде одинарного фосфорного удобрения простой аммонизированный суперфосфат. Дехканабадский завод калийных удобрений производит в качестве одинарного калийного удобрения хлорид калия. Алмалыкское АО «Аммофос-Максам» выпускает несколько видов двойных азотнофосфорных удобрений: аммофос (10% N и 46% P_2O_5), супрефос (8-15% N, 20-24% P_2O_5, 21-25% SO_3), аммоний сульфатфосфат (15-16% N, 20-23% P_2O_5, 36-37% SO_3), PS-Агро (2-3% N, 30-45% P_2O_5, 3-4,5% SO_3). АО «Самаркандкимё» производило до последнего времени нитрофос - двойное азотнофосфорное нитрокальцийфосфатное удобрение (6% N, 16% P_2O_5, 11% CaO).

В 2015 г. наша промышленность произвела 942.7 тысяч тонн азотных удобрений, 148.4 тысяч тонн фосфорных и 143.2 тысяч тонн калийных удобрений в расчете на 100 %-ные питательные вещества. А потребность сельского хозяйства в них составляет 839.6 тысяч тонн 100 %-ного азота, 525.2 тысяч тонн 100 %-ного P_2O_5 и 278.9 тысяч тонн 100 %-ного K_2O. Как видим, только по азотным удобрениям объём их производства превысил потребность в них. В ассортименте в 2015 г. произведено аммиачной селитры 1646 тысяч тонн, карбамида-587 тысяч тонн, сульфата аммония-193 тысяч тонн, аммофоса 73.6 тысяч тонн, хлорида калия-143 тысяч тонн 100 %-ного K_2O, суперфосфата-195 тысяч тонн, сбалансированных удобрений (супрефоса, аммоний сульфатфосфата, PS-Агро)-246 тысяч тонн.

Но на мировом рынке пользуются большим спросом тройные NPK-удобрения, так как они резко снижают затраты на их хранение, перевозку и применение. Первым этапом в производстве тройных NPK-удобрений в Узбекистане послужила переориентация АО «Самаркандкимё» с выпуска нитрокальцийфосфатного удобрения на производство тройных NPK-удобрений на основе смешения аммофоса, карбамида, сульфата аммония и хлорида калия. Завод будет производить 240 тысяч тонн в год удобрения, содержащего 15% N, 15% P_2O_5 и 15% K_2O.

Ведущая роль в ассортименте NPK-удобрений принадлежит удобрениям с выравненным соотношением питательных веществ (1 : 1 : 1). Такая марка может быть представлена нитрофоской, нитроаммофоской и карбоаммофоской. Эти удобрения находят применение в различных почвенно-климатических зонах, особенно в Нечернозёмной зоне, где эффективны все виды удобрений – азотные, фосфорные и калийные. На лёгких и супесчанных почвах удобрения в соотношении 1 : 1 : 1 применяют весной до посева под яровые зерновые культуры, картофель, сахарную свеклу, однолетние травы, а на почвах тяжелого механического состава также осенью под зябь [2].

В основе получения нитрофоски лежит процесс разложения фосфатного сырья азотной кислотой. В получаемой пульпе корректируется содержание кальция. В зависимости от способа выделения или осаждения кальция нитрофоску делят на азотно-сернокислотную, азотно-сульфатную, карбонатную и вымороженную. После корректирования содержания кальция раствор или пульпа аммонизируются, выпариваются, смешиваются с хлоридом калия и гранулируются. Наиболее широкое применение находит азотно-сернокислотная нитрофоска марки 12-12-12.

Сырьём для получения нитроаммофоски служат экстракционная фосфорная кислота, слабая азотная кислота и соли калия. Смесь кислот нейтрализуется газообразным аммиаком, выпаривается, смешивается с хлоридом калия и гранулируется в барабанном грануляторе-сушилке. Получается удобрение марки 17 : 17 : 17 [3, 4].

В некоторых случаях в качестве азотсодержащего компонента используют карбамид, что приводит к получению карбоаммофоски. Однако такие схемы, несмотря на перспективность амидных форм азота, не нашли ещё широкого применения [4].

Описанные технологии сложны в техническом отношении и высокозатратны. Они базируются на использовании самого лучшего в мире фосфатного сырья, каким является Хибинский флотационный апатитовый концентрат (39.5% P_2O_5, кальциевый модуль CaO : P_2O_5 = 1.32). В Узбекистане такого фосфатного сырья нет. Но есть Кызылкумские фосфориты: дорогой мытый обожженный фосфоконцентрат и рядовая фосфоритовая мука. Есть избыточное количество аммиачной селитры, спрос на которую всё время уменьшается из-за её взрывоопасности. Перед производителями аммиачной селитры стоит в настоящее время задача создать на её основе взрывобезопасное удобрение, но с сохранением её высокой агрохимической эффективности. И есть у нас крупные мощности по производству хлорида калия.

Поэтому мы решили изучить процесс получения и свойства тройных NPK-удобрений на основе введения в расплав аммиачной селитры рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов и хлорида калия. Введение в расплав аммиачной селитры перед её приллированием в грануляционной башне только фосфоритовой муки легло в основу разработанной и внедренной с 2009 года на АО «Навоиазот» технологии получения фосфатизированной аммиачной селитры под торговой маркой АФУ (азотнофосфорное удобрение) с содержанием от 2 до 5% P_2O_5 [5-7]. Сущность предлагаемой нами технологии заключается в следующем: в плав аммиачной селитры в шнековом смесителе вводятся в необходимых соотношениях питательных элементов фосмука и хлорид калия. Затем полученный расплав окатывается и гранулируется в барабанном грануляторе с последующим выделением товарной фракции. При этом не требуется транспортировка фосмуки и KCl до верхней части грануляционной башни, что имеет место в технологии АФУ.

Ранее [8, 9] нами изучены составы и свойства продуктов на основе взаимодействия аммиачной селитры с фосмукой и хлоридом калия. При этом количество фосмуки варьировалось в пределах от 20 до 30 г, а KCl от 5.75 до 57.5 г по отношению к 100 г плава аммиачной селитры. Расплав смесей перемешивали в течение 20 мин при постоянной температуре. Для гранулирования нитратно-хлоридно-фосфатного расплава применён метод окатывания. Результаты показывают, что увеличение массовой доли фосфатного сырья от 20 до 30 г приводит к снижению доли усвояемых форм P_2O_5 и CaO. При одном и том же соотношении АС : ФС увеличение массовой доли хлорида калия от 5.75 до 57.5 г по отношению к 100 г плава АС хотя и не влияет в продуктах на относительное содержание усвояемых форм P_2O_5 и CaO, но с другой стороны значительно снижает содержание общих форм N, P_2O_5 и CaO и увеличивает содержание K_2O, а также прочность гранул. [9].

Задача настоящей работы – изучить физико-химические и товарные свойства продуктов, получаемых в результате введения в плав АС фосмуки и хлорида калия.

Методы и материалы. В качестве исходных компонентов использовали гранулированную АС (34.5% N, 0.28% MgO) производства АО «Максам-Чирчик», кристаллический хлорид калия (60% K_2O), производства Дехканабадского завода калийных удобрений и рядовую фосмуку производства Кызылкумского фосфоритового комбината состава (вес. %): $P_2O_{5общ.}$ - 17.76; CaO - 47.51; MgO - 1.79; CO_2 - 17.02; Fe_2O_3 - 0.73; Al_2O_3 - 0.95; F - 2.0; нерастворимый остаток - 5.27; $P_2O_{5усв.}$ по 0.2 М трилону Б - 3.76; $P_2O_{5усв.}$ по лимонной кислоте - 3.15; $P_2O_{5усв.}$ по трил. Б : $P_2O_{5общ.}$ - 21.17. Её дисперсность характеризуется следующим образом: класс (+1 мм) – 1.8%; (-1+0.63 мм) – 3.4%; (-0.63+0.4 мм) – 7.4%; (-0.4+0.315 мм) – 11.3%; (-0.31+0.25 мм) – 44.0%; (-0.25+0.16 мм) – 2.4%; (-0.16+0.1 мм) – 18.4%; (-0.1+0.05 мм) – 8.8%; (-0.05 мм) – 2.5%. Кристаллический хлорид калия предварительно размалывали в фарфоровой ступке до размера частиц менее 0.25 мм. Опыты проводили следующим образом: АС расплавляли при 175°С. Затем в расплав вводили фосфатное сырьё (ФС) и KCl при массовых соотношениях АС : ФС : KCl = 100 : (20-30) : (5.75-57.5). Расплав смесей перемешивали в течение 20 мин при постоянной температуре. Гранулирование продукта осуществляли методом окатывания, интенсивно размешивая расплав смесей стеклянной палочкой. По мере остывания образовывались твердые частицы округлой формы. Масса охлаждалась, а затем рассеивалась по размерам частиц. Частицы размером 2-3 мм подвергались анализу на прочность гранул по ГОСТу [10]. Затем продукты измельчались и анализировались по известным методикам [11]. Для определения скорости растворения гранул изучаемых удобрений, гранулу продукта опускали в стакан со 100 мл дистиллированной воды, в котором визуально наблюдали и фиксировали полное её растворение. Температура комнатная, испытания пятикратные. Гигроскопическую точку удобрений с размерами гранул 2-3 мм определяли при 25°С эксикаторным методом [12]. Сорбционную влагоемкость удобрений определяли также эксикаторным методом [12] при относительных влажностях воздуха 52.5; 62; 74.; 85%. Для этого образцы удобрений над кислотой выдерживались в течение 30 суток. Результаты экспериментов приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1-3.

Результаты и обсуждение. Из табл. 1 видно, что чем больше доля хлорида калия в смеси, тем ниже содержание азота в продукте, тем выше содержание калия в нём. С увеличением количества добавки фосфоритовой муки увеличивается содержание фосфора в продукте, снижается при этом содержание азота и калия. Но самое главное заключается в том, что с ростом долей, как хлорида калия, так и фосфоритовой муки в расплаве селитры увеличивается прочность и время растворения гранул получаемого удобрения. Так, с увеличением весового соотношения АС : ФС от 100 : 20 до 100 : 30 с добавкой 23 г KCl прочность гранул продукта повышается с исходного 1.60 МПа (АС с добавкой 0.28 % магнезита) от 7.87 до 7.96 МПа. А при АС : ФС = 100 : 30 с увеличением количества добавки KCl от 5.75 до 57.5 г по отношению к 100 г плава АС прочность гранул повышается от 7.59 до 9.19 МПа.

Увеличение прочности гранул селитры свидетельствует об уменьшении её пористости и внутренней удельной поверхности, и ведёт к снижению проникновения внутрь гранулы дизельного топлива, и, следовательно, уменьшению детонационной способности селитры (ТУ 6-03-372-74).

Время полного растворения гранулы чистой аммиачной селитры составляет 46.8 сек С увеличением доли, как фосфатного сырья, так и хлорида калия в смеси с селитрой время полного растворения гранул азотфосфоркалийсодержащих удобрений неуклонно растет и достигает своего максимума 135.6 сек для образца при соотношении АС : ФС : KCl = 100 : 30 : 57.5. Это говорит о том, что получаемые удобрения будут медленнее вымываться из почвы, чем чистая аммиачная селитра.

Таблица 1. Состав удобрений, полученных введением в расплав аммиачной селитры фосмуки Центральных Кызылкумов и хлорида калия

Массовое соотношение АС : KCl	Содержание компонентов, вес. %					Прочность гранул, МПа	Время полного растворения, сек.
	N	$P_2O_{5общ.}$	K_2O	$CaO_{общ.}$	CO_2		
Массовое соотношение АС : ФС = 100 : 20							
100 : 5.75	27.41	2.78	2.73	7.69	1.20	7.21	85.1
100 : 11.5	26.20	2.67	5.24	7.22	1.06	7.41	89.8
100 : 17.3	25.09	2.59	7.55	6.92	0.96	7.63	94.6
100 : 23.0	24.12	2.46	9.65	6.66	0.87	7.87	99.7
100 : 28.8	23.15	2.36	11.60	6.46	0.80	8.10	104.3
100 : 34.5	22.28	2.28	13.38	6.19	0.71	8.32	109.2
100 : 40.3	21.49	2.17	15.06	6.04	0.65	8.50	114.5
100 : 46.0	20.75	2.12	16.61	5.73	0.57	8.66	119.0
100 : 51.8	20.05	2.04	18.07	5.55	0.51	8.87	124.4
100 : 57.5	19.40	1.98	19.42	5.41	0.44	9.07	128.9
Массовое соотношение АС : ФС = 100 : 25							
100 : 5.75	26.34	3.30	2.62	9.09	2.62	7.39	89.2
100 : 11.5	25.22	3.24	5.03	8.73	2.55	7.45	93.6
100 : 17.3	24.19	3.01	7.27	8.39	2.48	7.71	98.3
100 : 23.0	23.28	2.98	9.30	8.05	2.41	7.91	103.5
100 : 28.8	22.41	2.73	11.22	7.86	2.34	8.16	108.1
100 : 34.5	21.57	2.75	12.95	7.47	2.28	8.34	112.4
100 : 40.3	20.83	2.60	14.60	7.26	2.22	8.56	117.2
100 : 46.0	20.12	2.53	16.11	6.97	2.16	8.72	122.8
100 : 51.8	19.47	2.48	17.55	6.72	2.11	8.93	127.6
100 : 57.5	18.86	2.43	18.88	6.46	2.06	9.11	132.4
Массовое соотношение АС : ФС = 100 : 30							
100 : 5.75	25.36	3.89	2.52	10.64	3.04	7.59	94.5
100 : 11.5	24.35	3.74	4.86	10.10	2.96	7.67	96.4
100 : 17.3	23.38	3.58	7.03	9.79	2.88	7.77	101.3
100 : 23.0	22.48	3.44	9.0	9.32	2.82	7.96	106.7
100 : 28.8	21.70	3.35	10.85	9.07	2.74	8.22	111.1
100 : 34.5	20.77	3.21	12.55	8.67	2.67	8.42	116.8
100 : 40.3	20.21	3.08	14.17	8.47	2.60	8.64	121.0
100 : 46.0	19.54	3.01	15.64	8.11	2.53	8.78	125.2
100 : 51.8	18.93	2.90	17.06	7.85	2.48	8.97	130.9
100 : 57.5	18.35	2.84	18.38	7.60	2.43	9.19	135.6

Ниже приводим результаты определения гигроскопической точки, кинетики сорбции паров воды и сорбционной влагоёмкости гранул азотфосфоркалийсодержащих удобрений.

Как показывают данные табл. 2 исходная влажность первого образца была – 0.92%, второго – 0.84%, третьего – 0.90%, четвертого – 0.86%, пятого – 0.94%, шестого – 0.91%, седьмого – 0.85%, восьмого – 0.89%, девятого – 0.88% и десятого – 0.20% (АС марки «ч»). Значения гигроскопических точек для испытываемых удобрений равны: для первого образца – 49.1%, для второго – 50.0%, для третьего – 50.9%, для четвертого – 51.4%, для пятого образца – 50.3%, для шестого образца – 51.5%, для седьмого образца – 52.1%, для восьмого образца – 50.9%, для девятого образца – 53.0% и для десятого об-

разца – 62.0% (АС марки «ч»). Причина низкого значения гигроскопической точки продуктов, объясняется тем, что смесь солей более гигроскопична, чем составляющие её компоненты [13].

Таблица 2. Гигроскопическая точка и влажность азотфосфоркалийсодержащих удобрений

№ образца	Массовое соотношение АС : KCl	Содержание компонентов, вес. %					Гигроскопическая точка, %	Влажность, %
		N	$P_2O_{5общ.}$	K_2O	$CaO_{общ.}$	CO_2		
Массовое соотношение АС : ФС = 100 : 20								
1	100 : 17.3	25.09	2.59	7.55	6.92	0.96	49.1	0.92
2	100 : 28.8	23.15	2.36	11.60	6.46	0.80	50.0	0.84
3	100 : 40.3	21.49	2.17	15.06	6.04	0.65	50.9	0.90
4	100 : 57.5	19.40	1.98	19.42	5.41	0.44	51.4	0.86
Массовое соотношение АС : ФС = 100 : 25								
5	100 : 28.8	22.41	2.73	11.22	7.86	2.34	50.3	0.94
6	100 : 40.3	20.83	2.60	14.60	7.26	2.22	51.5	0.91
7	100 : 57.5	18.86	2.43	18.88	6.46	2.06	52.1	0.85
Массовое соотношение АС : ФС = 100 : 30								
8	100 : 28.8	21.70	3.35	10.85	9.07	2.74	50.9	0.89
9	100 : 57.5	18.35	2.84	18.38	7.60	2.43	53.0	0.88
10	NH_4NO_3 марки «ч»	35	–	–	–	–	62.0	0.2

На рис. 1-3 приведены кинетические кривые сорбции паров воды гранулами удобрений в изотермических условиях при 25ºС и при относительных влажностях воздуха 54.5; 62.5; 74 и 85%.

На каждом рисунке указано к какому образцу удобрения из таблицы он относится (табл.2).

Из рисунков видно, что для первого образца при относительной влажности воздуха 54.5% равновесие наступает через 10 суток, для третьего – 9 суток, для шестого – 8 суток, для девятого – 6 суток. При такой влажности воздуха образец 10 не увлажняется, а наоборот подсыхает. При 62.5 %-ной относительной влажности воздуха равновесия парциального давления насыщенных паров воды между удобрениями образцов наступает через 22-23 суток. При относительных влажностях 74 и 85% равновесие давления водяных паров над всеми образцами не достигалось даже в течение всего периода (30 дней) испытаний.

Сорбционную влагоемкость удобрений определяли также эксикаторным методом [12] при относительных влажностях воздуха 52.5; 62.5; 68; 74; 85%. Образцы удобрений над кислотой выдерживались в течение 30 суток. Сорбционная влагоемкость является очень важным показателем качества удобрений, так как указывает на то максимальное количество поглощенной влаги, при котором удобрения сохраняют свой внешний вид и рассыпчатость. На рис. 3 приведены кривые сорбционной влагоемкости для образцов удобрений 3, 6, 9 и 10. Кривые для образцов 1, 2, 4, 5 7 и 8 не приведены на рисунке, так как они очень близки кривым для образцов 3, 6 и 9. Из данного рисунка видно, что чистая аммиачная селитра (образец-10) при 52.5 %-ной влажности воздуха естественно не поглощает влагу, а третий, шестой и девятый образцы сорбируют 2.97; 2.78 и 2.61 % влаги соответственно. Но при этом гранулы сохраняют свой внешний вид и рассыпчатость. При относительной влажности воздуха 62.5% в аммиачной селитре содержание влаги достигает 1.86%, в третьем 9.4%, в шестом 8.3%, а в девятом 5.1%. При этом гранулы образцов 3 и 6 начали слеживаться и комковаться, а гранулы образца 9 остаются рассыпчатыми и сохраняют свой первоначальный вид. При относительной влажности воздуха 74% прирост влаги в селитре составляет 27.9%, в третьем образце 27.32%, в шестом – 24.15% и в девятом – 22.95%. Все образцы переходят в жидкое состояние. Было выявлено, что аммиачная селитра при достижении влаги 3.5% сильно слеживается и теряет рассыпчатость, а образцы азотнофосфорнокалийных удобрений сохраняют внешний вид и рассыпчатость даже при содержании влаги 5%. Только при влажности 6% они теряют способность к рассеву.

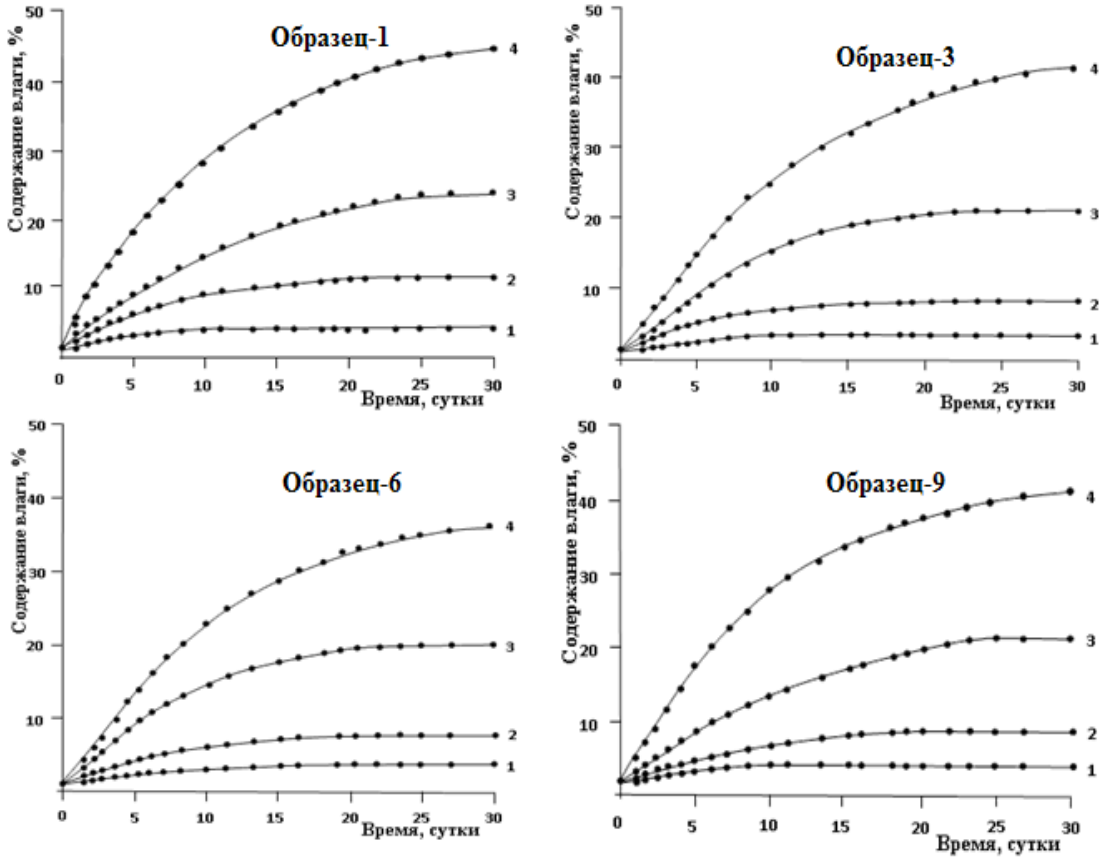


Рис. 1. Кинетика сорбции паров воды образцами азотфосфоркалийсодержащих удобрений при относительных влажностях воздуха: 1 - 54.5%; 2 – 62.5; 3 - 74%; 4 - 85%.

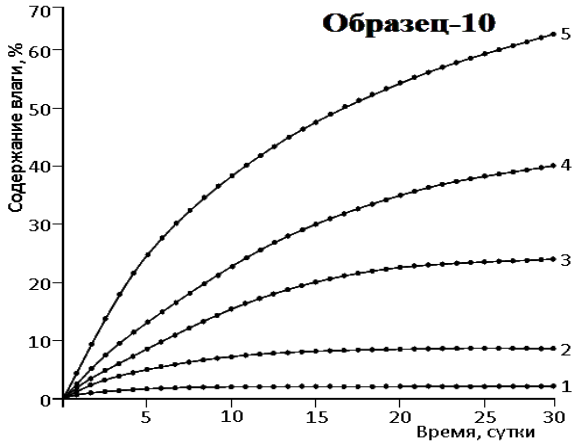


Рис. 2. Кинетика сорбции паров воды десятым образцом при влажностях воздуха: 1 – 54.5%; 2 – 62.5%; 3 - 74%; 4 - 85%; 5 - 100%.

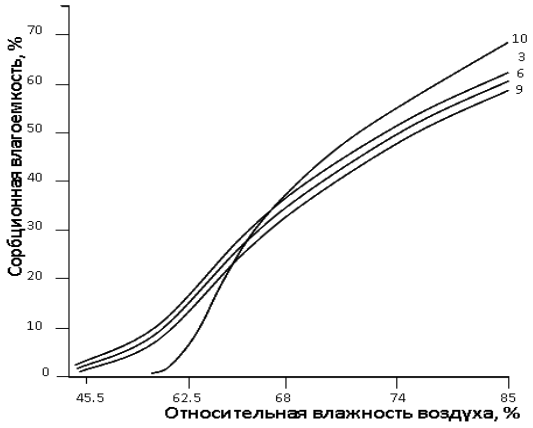


Рис. 3. Зависимость сорбционной влагоемкости удобрений от относительной влажности воздуха.

Заключение. Таким образом, показана принципиальная возможность получения азотфосфоркалийсодержащих удобрений на основе плава аммиачной селитры, фосфоритовой муки Кызылкумов и хлорида калия. Изучены физико-химические и товарные свойства NPK-удобрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрищев А.Г. Вклад промышленности минеральных удобрений в выполнении Продовольственной программы СССР // Химия в сельском хозяйстве. – 1984. -№ 6. -С. 3-4.

2. Комплексные удобрения: Справочное пособие / Под ред. В.Г.Минеева – М.: Агропромиздат. - 1986. -252 с.
3. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Том 2. – Л.: Химия, 1970. -1558 с.
4. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д.Эвенчика, А.А.Бродского. – М.: Химия, 1987. -464 с.
5. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Дадаходжаев А.Т., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые введением в плав аммиачной селитры фосфатного сырья Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург. -2007. - Т.84. - №5. - С. 242–248.
6. Патент № IAP 04527 РУз. Кл. C 05 G 1/00, C 05 B 7/00, C 05 C 1/00. Способ получения азотнофосфорного удобрения / Ш.С.Намазов, Б.Б.Ботиров, В.В.Пак, Ш.И.Салихов, А.М.Реймов, Р.Якубов, Б.М.Беглов, Р.К.Курбаниязов, Н.Н.Пирманов, Б.С.Закиров. – Б.И. 2012, № 7.
7. Курбаниязов Р.К. Технология сложного азотнофосфорного удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфоритов Центральных Кызылкумов: Автореф. … канд. техн. наук.- Ташкент, 2011. – 28 с.
8. Пак Д.Г., Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. Фосфатизированная аммиачная селитра на основе плава аммиачной селитры и некондиционных фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Электронный научный журнал (Россия). UNIVERSUM, Технические науки. – 2016. - № 8 (29). – С. 57-62.
9. Пак Д.Г., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Маматалиев А.А., Закиров Б.С., Беглов Б.М., Усманов С. Разработка и освоение технологии получения азотнофосфорнокалийных комплексных удобрений. // Химический журнал Казахстана (Алматы). - 2016. - № 4. – С. 219-232.
10. ГОСТ 21560.2 – 82. Удобрения минеральные. Методы испытаний. – М.: Госстандарт, 1982.-30 с.
11. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М.Зайцев и др. – М.: Химия, 1975. -213 с.
12. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. -239 с.
13. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии: Учеб. Пособие для вузов.- Л.: Химия, 1985. – 384 с.

Д. Г. Пак, А. А. Маматалиев, Ш. С. Намазов, А. Р. Сейтназаров, Б. М. Беглов

АММИАКЛИ СЕЛИТРА, МАРКАЗИЙ ҚИЗИЛҚУМ ФОСФОРИТ УНИ ВА КАЛИЙ ХЛОРИДИ АСОСИДА АЗОТФОСФОРКАЛИЙЛИ ЎҒИТЛАР ҲАМДА УЛАРНИНГ ФИЗИК КИМЁВИЙ ВА ТОВАР ХОССАЛАРИ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши.* Ўзбекистон кимё саноатининг минерал ўғитлар ишлаб чиқарувчи йирик тармоғи яратилган. Бизнинг заводлар аммиакли селитра, карбамид, аммоний сульфати кўринишда бирламчи азот ўғитларини, оддий аммонийлаштирилган суперфосфат кўринишида бирламчи фосфор ўғитини, калий хлориди кўринишида бирламчи калий ўғитини ва аммофос, супрефос, аммоний сульфатфосфати кўринишида икки компонентли азотфосфор ўғитларини ишлаб чиқаради. Аммо жаҳон бозорида уч компонентли NPK-ўғитлар юқори талаб билан қўлланилиб келинади, чунки уларни сақлаш, ташиш ва қўллашда сарф-харажатлар кескин камаяди. Ўзбекистоннинг мавжуд ресурслари уч компонентли NPK-ўғитлар ишлаб чиқаришини яратишга имкон беради.

Ишнинг мақсади. Аммиакли селитра суюқланмасига Марказий Қизилқум оддий фосфорит унини ва калий хлоридини киритиш йўли билан уч компонентли NPK-ўғитлар олиш жараёни ҳамда уларнинг физик-кимёвий ва товар хоссаларини ўрганиш.

Методология. Аммиакли селитра суюқланмасига фосфорит уни ва калий хлоридини киритиш, аралашмани жадал аралаштириш усулида донадорлаш, олинган ўғитларнинг таркиб ва хоссаларини маълум бўлган таҳлил усулларда ўрганиш.

Илмий янгилиги. Биринчи маротаба аммиакли селитра суюқланмасига Марказий Қизилқум оддий фосфорит унини ва калий хлоридини киритиш йўли билан уч компонентли NPK-ўғитлар олиш жараёни ўрганилган ҳамда уларнинг физик-кимёвий ва товар хоссалари аниқланган.

Олинган натижалар. Селитра суюқланмаси : фосфорит уни : KCl = 100 : (20-30) : (5.75-57.5) ҳар хил оғирлик нисбатларда олинган уч компонентли NPK-ўғитларнинг таркиб ва хоссалари

аниқланди. Масалан, селитра суюқланмаси : фосфорит уни : KCl = 100 : 20 : 57.5 нисбатда 19.40% N, 1.98% P_2O_5, 19.42% K_2O тутган, доналар мустаҳкамлиги 9.07 МПа ва доналарнинг сувда эриш вақти 128.9 сония ташкил этган ўғит олинади. Бу вақтнинг ўзида тоза аммиакли селитра доналар мустаҳкамлиги 1.6 МПа, унинг эри вақти эса 46.8 сонияга тенгдир. Олинган ўғитларнинг гигроскопик нуқтаси аммиакли селитра гигроскопик нуқтасига нисбатан пастдир. Шу сабабдан уларни полиэтилен қопларга қадоқлаш лозимдир. Аниқландики, аммиакли селитранинг намлиги 3.5% га етганда ёпишиб қолади ва сочилувчанлиги йўқотади, NPK-ўғитлар намуналари эса намлиги 5% га етганда ҳам ташқи кўринишини ва сочилувчанлигини сақлаб қолади.

Калит сўзлар: аммиакли селитра суюқланмаси, фосфорит уни, калий хлориди, NPK-ўғит, мустаҳкамлик, гигроскопик нуқтаси.

Хусусиятлари:

-NPK-учламчи ўғитнинг таркиб ва хоссалари аниқланди;

-олинган ўғитнинг гигроскопик нуқтаси аммиакли селитранинг гигроскопик нуқтасидан кичик.

D. G. Pak, A. A. Mamataliyev, Sh. S. Namazov, A. R. Seytnazarov, B. M. Beglov

NITROGEN, PHOSPHORUS, POTASSIUM CONTAING FERTILIZERS ON THE BASIS OF AMMONIUM NITRATE, PHOSPHORITE FLOUR OF CENTRAL KYZYLKUM, LOCAL POTASSIUM CHLORIDE AND THEIR PHYSICOCHEMICAL, COMMODITY PROPERTIES

Abstract. *Background.* Large branch of chemical industry producing mineral fertilizers is created in Uzbekistan. Our factories produce unary nitrogen fertilizers such as ammonium nitrate, carbamide, ammonium sulphate, unary phosphoric fertilizers such as simple ammonium superphosphate, unary potash fertilizer such as potassium chloride and binary nitrogenphophorous fertilizers such as ammophos, suprephos and ammonium sulfatephosphate. But great demand at a world market attract triple NPK-fertilizers as they deeply reduce expenses for their storage, transportation and use. Available resources of Uzbekistan allow us creating the production of triple NPK-fertilizers.

Purpose. To study process of obtaining NPK-fertilizers on the basis of ammonium nitrate melt, ordinary phosphorite flour of Central Kyzylkum, potassium chloride and their physicochemical, commodity properties.

Methodology. An addition of phosphorite flour and potassium chloride into a melt of ammonium nitrate, granulation of a mixture by billing method, research of compounds and properties of obtained fertilizers were carried out by traditional methods.

Originality. For the first time a process of obtaining triple NPK-fertilizers by addition of phosphorite flour and potassium chloride to a melt of ammonium nitrate is studied and their physicochemical and commodity properties are defined.

Findings. Composition and properties of triple NPK-fertilizers, obtained at the different weight ratio of ammonium nitrate melt : phosphorite flour:KCl = 100 : (20-30) : (5.75-57.5) are defined. So, at the ratio 100 : 20 : 57.5 the fertilizers were obtained containing 19.40 % N, 1.98 % P_2O_5, 19.42 % K_2O, which strength of granules is equal to 9.07 MPa and time of dissolution of granules in water is found to be 128.9 seconds. While strength of pure ammonium nitrate granules equal 1.6 MPa and time of its dissolution 46.8 seconds. Hygroscopic point of obtained fertilizers is less than hygroscopic point of ammonium nitrate. Therefore to carry on a process it is necessary to pack them in polyethylene sacks. It has been revealed that ammonium nitrate of 3.5 % humidity strongly cakes and loses friability, and samples of NPK-fertilizers preserve external form and friability even at 5% humidity. Only at humidity of 6 % they lose their sieving ability.

Key words: melt of ammonium nitrate, phosphorite flour, potassium chloride, NPK-fertilizers, compound, strength, hygroscopic point.

Highlights:

-composition and properties of triple NPK-fertilizers are defined;

-hygroscopic point of obtained fertilizers is below hygroscopic point of ammonium nitrate.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 665.335.1

Ш. Ш. ХАКИМОВ, Й. С. САВРИЕВ, К. Х МАЖИДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН МЕСТНЫХ СОРТОВ

Бухарский инженерно-технологический институт, Республика Узбекистан, E-mail: kafedra-03@mail.ru

Дата поступления 26.09.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Для производства растительных масел характерны малоэффективная технология, процессы и оборудование. Для решения проблемы, связанной с обеспечением необходимого уровня потребления растительных масел высокого качества отечественного производства, необходимо совершенствование технологии их получения.

Цель работы. Разработка усовершенствованных технологий изучением закономерностей формирования капиллярно-пористой системы маслосодержащих материалов, в частности, масличных культур местных сортов.

Методология. Клеточное и внутриклеточное строение ядра и оболочки масличных семян и их изменения под влиянием технологических параметров исследовали методами порометрии, световой и сканирующей электронной микроскопии. Химические, физико-химические и кинетические методы исследований осуществляли с использованием стандартных методов анализа. Оценка результатов и их статистической достоверности проводили с использованием современных методов расчета статистической достоверности результатов измерений.

Научная новизна. Выявлена взаимосвязь между строением семян и содержанием в них липидов и белковых веществ, и оценена ее роль в формировании структуры материалов в технологической обработке. Установлены резкие различия в величине клеток и их ультраструктуре в поверхностных слоях запасающей ткани, в основной паренхиме, а также в размерах и локализации липидных сферосом и белковых глобул.

Полученные данные. Изучением характера клеточного строения, размерами клеток, толщиной клеточных стенок, количеством и величиной липидных сферосом и белковых телец, развитостью цитоплазменной матрицы определены различия семян в содержании липидов и белковых веществ, размерах пор и капилляров. Полученные данные показали, что масличные семена отличаются между собой основными физическими и физико-химическими показателями.

Ключевые слова: масличные семена хлопчатника, сафлора, рапса, сои, подсолнечника, пористая структура, технологические факторы.

Особенности:

-клеточные поры радиусом 1000 Å или 10^{-5}см являются граничными.

-они подразделяются на микропоры и мезопоры ($r<10^{-5}$см) и макрокапилляры ($r>10^{-5}$см).

Введение. Растительные жиры широко распространены в тканях растений [1, 2]. Липиды являются обязательным компонентом клеток, хотя большинство растений накапливает сравнительно немного масла [3-4]. Однако известно несколько сотен культур, у которых в тканях отдельных органов откладывается в запас значительное количество жирных масел. В семенах некоторых растений содержится до 50...70% липидов от массы [5]. Наибольшее количество запасных липидов обычно сосредоточено в их основной ткани семян - зародыше и эндосперме, другие органы относительно бедны липидами [6].

По мере развития техники и технологии количество масличных культур, из которых возможно извлечение масла, непрерывно расширяется за счет растений со сравнительно невысоким содержанием масла в тканях и органах [7].

Растительные масла представляют один из основных жировых компонентов в питании человека, играя важную роль в метаболических процессах в организме [8].

Удельный вес растительных масел в общей структуре жиров, используемых в Узбекистане для пищевых целей, превышает 45% [9].

Для производства растительных масел характерны малоэффективная технология, процессы и оборудование. Технологические процессы отличаются многоступенчатостью и энергоемкостью.

Для решения проблемы, связанной с обеспечением необходимого уровня потребления растительных масел высокого качества отечественного производства, необходимо совершенствование технологии их получения.

В связи с этим, изучение процессов, протекающих при извлечении масла, и на этой основе создание принципиально новых ресурсосберегающих технологий является актуальным. Разработка усовершенствованных технологий связана с изучением закономерностей формирования капиллярно-пористой системы маслосодержащих материалов, в частности, масличных культур местных сортов.

Методы и материалы. Исследованы особенности строения масличных семян хлопчатника, сафлора, рапса, сои, подсолнечника, возделываемых в настоящее время в Республике Узбекистан.

Клеточное и внутриклеточное строение ядра и оболочки масличных семян и их изменения под влиянием технологических параметров исследовали методами порометрии, световой и сканирующей электронной микроскопии [10, 11].

Химические, физико-химические и кинетические методы исследований осуществляли с использованием стандартных методов анализа, изложенных в «Руководстве по методам исследований, техническому контролю и учету производства в масложировой промышленности» [12].

Оценка результатов и их статистическая достоверность проводилась с использованием современных методов расчета статистической достоверности результатов измерений.

Результаты и обсуждение. Семена масличных культур, перерабатываемые промышленностью, представляют собой сложные биологические объекты и отличаются по своим физико-химическим, физико-механическим и технологическим свойствам. Различие свойств обусловлено, главным образом, морфологическими особенностями, генетически заложенными в каждом отдельном виде масла семян.

Изучали клеточную и капиллярно-пористую структуру масла семян и маслосодержащих материалов в интервале эквивалентных радиусов на разных стадиях технологической переработки и во вновь образовавшихся порах и капиллярах.

Изучали процессы, происходящие в семенах, их морфологических частях и маслосодержащих материалах при технологической обработке, и особенности их природной капиллярно-пористой и клеточной структуры.

Экспериментальные результаты получали с использованием новейших методов электронно-сканирующей микроскопии и ртутной порометрии, а также системного метода оценки неоднородности по размерам структурных элементов клеточной структуры от ультрамикроскопических (уровень сферосом) до самых крупных пор, капилляров и пустот.

Сочетание перечисленных методов позволило по новому анализировать структуру масличных семян на клеточном уровне в объемном изображении. Выявили взаимосвязь между строением семян и содержанием в них липидов и белковых веществ и оценили ее роль в формировании структуры материалов в технологической обработке.

Исследовали клеточную и капиллярно-пористую структуру физиологически зрелых семян хлопчатника, сафлора, рапса, сои, и подсолнечника с оптимальной влажностью, отличающихся размерами, формой, исходным содержанием липидов и белков.

Выявили резкие различия в величине клеток и их ультраструктуре в поверхностных слоях запасающей ткани, в основной паренхиме, а также размерах и локализации липидных сферосом и белковых глобул.

Характером клеточного строения, размерами клеток, толщиной клеточных стенок, количеством и величиной липидных сферосом и белковых телец, развитостью цитоплазменной матрицы определяли различия семян в содержании липидов и белковых веществ, размерах пор и капилляров. Полученные данные приведены в табл.1.

Таблица 1. Основные показатели пористой системы ядра масличных семян

Ядро	Объемная плотность, г/см^3	Объем пор мм^3/г	Общая пористость, %	Площадь поверхности пор, м^2/г
Хлопчатник	1.155	78.269	9.046	7.376
Сафлор	0.984	212.048	20.874	5.976
Рапс	0.961	154.181	14.827	10.272
Сои	1.224	29.792	3.648	6.065
Подсолнечник	1.019	87.954	8.969	9.957

Как видно из данных табл. 1 масличные семена отличаются между собой основными физическими и физико-химическими показателями. Необходимо отметить что, характер клеточного строения адекватен свойствам капиллярно-пористой структуры ядер.

Распределение пор и капилляров по размерам в диапазоне 37-1000000 Å приведено в табл.2.

Таблица 2. Интервалы проявления максимального содержания групп пор в ядре масличных семян

Ядро	Интервалы максимумов, Å
Хлопчатник	37-720; 720-42000; 100000-1000000
Сафлор	37-600; 1000-10000; 20000-1000000
Рапс	37-600; 7000-320000
Соя	37-600; 600-4000
Подсолнечник	37-1700; 2000-55000; 55000-420000

Как видно из данных табл. 2 полученные экспериментальные результаты носят экстремальный характер.

Исходя из этого ядро рапса и сои можно отнести к бидисперсным, а ядро подсолнечника, хлопчатника и сафлора – к тридисперсным пористым телам.

Поры радиусом 1000 Å или 10 см являются граничными, делящими поры и капилляры на микропоры и мезопоры (г < 10^{-5} см) и макрокапилляры (г > 10^{-5} см). Пористые системы ядра подсолнечника, хлопчатника и рапса по содержанию мезопор занимают промежуточные значения между ядром сои и сафлора. Установлена закономерность влияния характера распределения пор по размерам на величину общей удельной поверхности пористой системы.

Результаты исследования капиллярно-пористой системы оболочек масличных культур приведены в табл.3.

Таблица 3. Основные показатели пористой системы семенных оболочек масличных семян

Плодовая оболочка	Объемная плотность г/см^3	Объем пор мм^3/г	Общая пористость, %	Площадь поверхности пор, м/г
Хлопчатник: -с линтом	1.030	353.139	36.405	4.231
без линта (оголенная оболочка)	1.33	40.662	5.411	0.387
Сафлор	0.927	402.219	37.315	30.485
Рапс	1.291	97.154	12.551	10.813
Соя	1.202	226.6	27.252	6.406
Подсолнечник	0.488	1376.885	87.275	15.250

Приведенные данные свидетельствуют о том что, свойства капиллярно-пористых систем оболочек существенно отличаются от исследованных ядер.

Дифференциальные кривые распределения пор по размерам в оболочке масла семян исследованных культур представлены на рис.

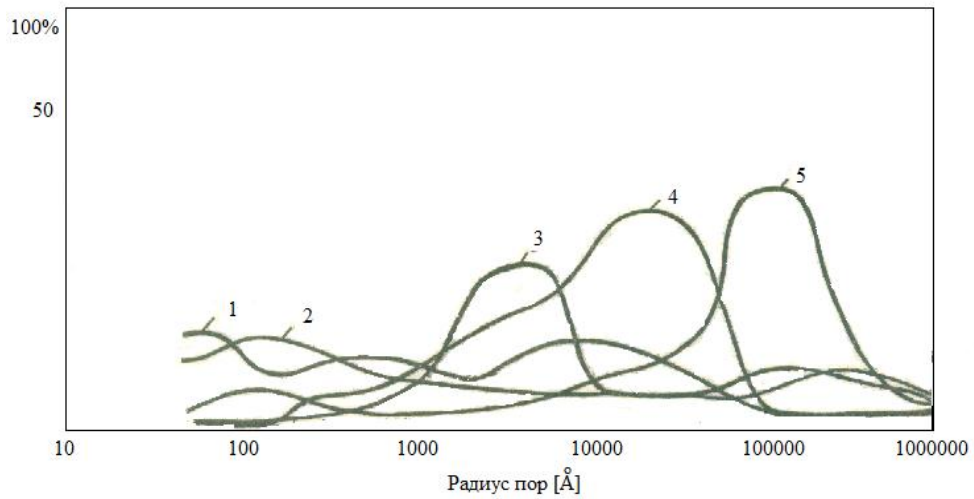


Рис. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам в оболочке масла семян: 1-рапс; 2-сафлор; 3-подсолнечник; 4-хлопчатник; 5-соя.

На приведенных дифференциальных кривых наблюдаются максимумы определенных групп пор, как в семенах, так и для ядер.

В пористой системе оболочки подсолнечника преобладает группа макропор с эквивалентными радиусами 1000-6000 Å (52%) и группа супермакропор с эквивалентными радиусами 62000 - 420000 Å (19%).

В оголенной оболочке семян хлопчатника группы переходящих пор вообще не существует. В пористой системе оболочки поры распределяются по размерам следующим образом: самое большое количество – группы крупных макро- и супермакропор размером 9200-280000 Å (76%), далее - группы мезопор размером 37-980 Å (14%), мелких макропор с эквивалентным радиусом 980-9200 Å содержится незначительное количество (4%).

Оголенная оболочка семян хлопчатника отличается высоким содержанием группы макропор размером 6000-50000 Å.

Исследованиями на примере семян хлопчатника установлено, что масло в клетке локализовано в сферосомах, которые вместе с белковыми глобулами заполняют весь объем клетки.

На электронно-микроскопическом уровне выявили, что в микроструктуре имеются поры, капилляры, воздушные пустоты. Клетки тканей состоят из клеточных стенок и множества отличающихся размерами различных структурных характерных деталей, включающих липидные сферосомы, протеиновые тела, содержащие запасные белки или глобулин, глобоиды, клеточную цитоплазму, в которой все вышеперечисленные элементы внедрены вместе с водорастворимым протеином, энзимами и другими функциональными компонентами, т. е. структура ядра масличных семян является одновременно многокомпонентной и гетерогенной, что предопределяет избирательный характер отклика отдельных составляющих на действие внешних полей.

Выявленные существенные различия строения тканей интактных структур и свойств природной пористой системы ядра и плодовой оболочки масличных семян предопределят характер суммарного эффекта отклика капиллярно-пористой структуры маслосодержащего материала с различным содержанием оболочки (необрушенных семян) на воздействие технологических видов обработки.

Заключение: Изучением клеточной и капиллярно-пористой структуры маслосодержащих материалов в диапазоне эквивалентных радиусов 37-1000000 Å на разных стадиях технологической обработки доказано, что все вытекшее свободное масло из разрушенных сферосом в результате комплексного воздействия технологических приемов сосредотачивается во вновь образовавшихся порах и капиллярах в интервале размеров 1000-35000Å. Масло в этих порах и капиллярах удерживается адсорбционными и капиллярными силами, которые необходимо преодолеть для его извлечения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копейковский В.М., Данильчук С.И., Гарбузова Г.И. и др. Технология производства растительных масел. -М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982.-252 с.

2. Щербаков В.Г., Иваницкий С.Е. Производство белковых продуктов из масличных семян.-М.:Агропромиздат, 1987. -152 с.
3. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. -М.: Пищевая промышленность,1974. -448 с.
4. Физиология и биохимия покоя и прорастания семян // Пер. с англ. –М.: Колос, 1982. -495 с.
5. Жизнеспособность семян // Пер. с англ. –М.: Колос, 1978. -415 с.
6. Бохински Р. Современные воззрения в биохимии // Пер. с англ. –М.: Мир, 1987. -544 с.
7. Белки семян зерновых и масличных культур // Пер. с англ. Колос, 1977. -312 с.
8. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Янова Л.И и др. Технология переработки жиров.-М.:Пищепромиздат,1999.-452 с.
9. Комилов М.З. Совершенствование способа рафинации масла с предварительной обработкой хлопковой мятки: Автореф. …канд. техн. наук. – Ташкент, 2008.
10. В.Г.Щербаков. Биохимия и товароведение масличного сырья.-М.:Агропромиздат,1991.-356с.
11. Быкова С.Ф. Теоретические и экспериментальные основы создания принципиально новой ресурсосберегающей технологии получения растительных масел: Автореф. …док. техн. наук. -Санкт-Петербург, 1996.
12. Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. –Л.: ВНИИЖ, 1967. т.1, кн.1 и 2. -1042 с.; 1965. т.2. -419 с.

Ш. Ш. Хакимов, Й. С. Савриев, К. Х. Мажидов

МАҲАЛЛИЙ МОЙЛИ АШЁЛАРНИНГ АЙРИМ ТУЗИЛИШ ХУСУСИЯТЛАРИНИ ЎРГАНИШ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши.* Ўсимлик мойлари ишлаб чиқаришда кам сарфли технология, жараёнлар ва қурилмалар зарур. Юқори сифатли истеъмол мақсадли ўсимлик мойлари ишлаб чиқаришда мавжуд технологияларни такомиллаштириш долзарб муаммодир.

Ишнинг мақсади. Маҳаллий мойли ашёларнинг турларини, таркибида мойли капиллярлар тизимини шакллантириш қонуниятларини ўрганиш натижасида, усулларни ишлаб чиқиш.

Методология. Мойли уруғлар мағзи ва қобиғидан ички мой ҳужайраларини ва мойли найчаларда уларни тақсимланишини технологик шароитлар таъсирида парометрия нурли ва электрон микроскопик усулларини қўллаб ўрганилди. Кимёвий, физик-кимёвий ва кинетик ўзгаришларини мавжуд стандарт аниқлашлар усулида аниқланди. Олинган натижаларни тўғрилик даражасини замоноавий статистик усуллардан фойдаланиб, аниқлик баҳолашлари амалга оширилди.

Илмий янгилиги. Мойли уруғларни тузилиши улар таркибидаги липидлар ва оқсил моддаларига боғлиқлиги аниқланди. Бундай таркибий қисмларни манбаларнинг тузилишини шакллантиришдаги ва технологик ишлов беришдаги ўрни аниқланди. Захира таналарнинг юза қисмида ҳужайралар катталиги ва ультра тузилиши орасида жиддий фарқланиш борлиги жорий этилди. Бундай фарқланишни липидларнинг ва оқсилларнинг жойлашувига боғлиқлиги таҳлил этилди.

Олинган натижалар. Уруғлар таркибидаги липидлар ва оқсил моддалари миқдорини, ҳужайра тузилиши, унинг ўлчамлари, қобиғларининг қалинлиги, цитоплазма кенглигига, капиллярлар ва найчалар ўлчамига боғлиқлиги таснифланди. Олинган натижалар мойли уруғларни ўзаро асосий физикавий ва физик-кимёвий кўрсаткичлари билан фарқланишини тасдиқлади.

Калит сўзлар: мойли уруғлар, пахта, сафлора, рапс, соя, кунгабоқар, ғовак тузилиш, технологик факторлар.

Хусусиятлари:

- 1000 Å ёки 10^{-5} см радиус ўлчамдаги найчалар чегарали ҳисобланади.
- улар капиллярларни микро ва мезопораларга ($r<10^{-5}$), ҳамда макрокапиллярлар ($r>10^{-5}$)га тақсимланишига олиб келади.

Sh. Sh. Hakimov, Y. S. Savriyev, K. H. Majidov

RESEARCH OF FEATURES OF STRUCTURE OF SOME OLIVE SEEDS OF LOCAL GRADES

Abstract. *Background.* For manufacture of vegetable oils the ineffective technology, processes and the equipment are characteristic. Technological processes differ by multistage and power consumption. For the decision of the problem connected with maintenance of a necessary consumption level of vegetable oils of high quality domestic production it is necessary to improve the technology of their production.

Purpose. Development of advanced technologies by means of studying of laws of formation of capillary-porous system of oily materials, in particular, olive cultures of local grades.

Methodology. Cellular and intracellular structure of kernel and cover of olive seeds and their change under the influence of technological parameters were analyzed by methods of poromethry, light and scanning electronic microscopy. Chemical, physical-chemical and kinetic methods of researches were carried out by standard methods of the analysis. Estimation of results and their statistical reliability were fulfilled by means of application of modern methods of calculation of statistical reliability of results' data.

Originality. The interrelation between a structure of seeds and lipids and albumens' maintenance there was revealed, their role in formation of structure of materials in technological processing was estimated. Sharp distinctions in cell's size and their ultrastructure in surface blankets of storing fabric, basically parenchyma, as well as in sizes and localization of lipid spheros and albuminous globules was revealed.

Findings. By analyze of character of cellular structure, sizes of cages, thickness of cellular walls, quantity and size of lipid spheros and albuminous bodies, development of cytoplasma matrix, the distinctions of seeds in the maintenance of lipids and albumens, sizes of pores and capillaries was defined. The obtained data has shown that olive seeds differ among themselves with their basic physical and physical-chemical characters.

Ключевые слова: oilseeds, cotton, safflower, rapeseed, soybean, sunflower, porous structure, technological factor.

Highlights:

- cell's pores of 1000 Å in their radius are boundary,
- they are divided into micropores, mesopores (r <10^{-5} cm) and makro- capillaries (r> 10^{-5} cm).

УДК 664.64.016.8:664.644

[1]**Г. З. ДЖАХАНГИРОВА**, [1]**П. М. ТУРСУНХОДЖАЕВ**, [1]**Н. К. АЙХОДЖАЕВА**, [2]**Д. А. ГАФУРОВА**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДОБАВОК В ПРОИЗВОДСТВЕ ХЛЕБА ИЗ МУКИ С ПОНИЖЕННЫМИ ХЛЕБОПЕКАРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

[1]Ташкентский химико-технологический институт, [2]«Donmahsulotlari» IChM E-mail: djaxangirova77@mail.ru

Дата поступления 28.10.216

Реферат. *Предпосылки проблемы.* В условиях рыночной экономики и соответственно высокой конкуренции выпуск продукции, соответствующей повышенным требованиям потребителей, является одной из приоритетных задач хлебопекарного производства. В настоящее время предприятия отрасли всё чаще сталкиваются с проблемой качества муки, которая решается за счёт применения хлебопекарных добавок-улучшителей, в основном, неалиментарной природы и зарубежного производства, что отражается на пищевой безопасности и себестоимости готовой продукции.

Цель. Обосновать целесообразность использования натуральных добавок из местного растительного сырья при переработке муки пшеничной с пониженными хлебопекарными свойствами.

Методология. Анализы качества муки, теста и хлеба проводились в трехкратной повторности с помощью стандартизированных методов.

Научная новизна. Установлено влияние порошков из моркови, тыквы и красного сладкого перца, вносимых с заменой 5% муки от её рецептурного количества, на выход и свойства клейковины, активность бродильной микрофлоры в тесте и качество хлеба.

Полученные данные. Выявлено закономерное снижение в опытных образцах с добавками выхода сырой клейковины в среднем на 6.0-9.2% (отн.) при уменьшении её растяжимости на 3-4 см и повышении газоудерживающей способности теста на 8.7-17.4% относительно значений аналогичных показателей в контрольном варианте. В изделиях с добавками наблюдалось увеличение объёмного выхода хлеба на 12.8-14.9%, улучшение формоудерживающей способности подового хлеба в 1.2-1.4 раза относительно контрольных данных в образцах без добавок. Доказано, что добавки, позволяют корректировать хлебопекарные свойства пшеничной муки со «слабой» по силе клейковиной и обеспечивают требуемое качество готовых изделий. Выбор добавок обусловлен наличием в них каротиноидов, устойчивых к тепловой обработке и способных маскировать цвет мякиша, придавая ему желтоватый оттенок.

Ключевые слова: порошок; мука; хлебопекарные; клейковина; тесто; свойства; качество; хлеб.

Особенности:

-установлено влияние порошков из моркови, тыквы и красного сладкого перца на качество хлеба;

-выявлено снижение сырой клейковины в среднем на 6.0-9.2% (отн.);

-выявлено повышение газоудерживающей способности теста на 8.7-17.4%.

Введение. В условиях рыночной экономики и соответственно высокой конкуренции выпуск продукции, соответствующей повышенным требованиям потребителей, является одной из приоритетных задач хлебопекарного производства. На формирование качества хлеба значительное влияние оказывают хлебопекарные свойства муки [1,2].

В настоящее время предприятия отрасли всё чаще сталкиваются с проблемой качества муки, основными дефектами которой является низкий выход клейковины и ухудшение её свойств, повышенная или пониженная автолитическая активность, что значительно осложняет процесс производства качественной продукции особенно при использовании ускоренных технологий [3,4].

Реализация приоритетных для хлебопекарной промышленности направлений, связанных со стабилизацией свойств основного сырья, совершенствованием ассортимента изделий улучшенного качества, продлением срока сохранения их свежести, основывается на применении хлебопекарных добавок-улучшителей, в основном, неалиментарной природы и зарубежного производства, что отражается на пищевой безопасности и себестоимости готовой продукции [5,6].

Поэтому весьма перспективны исследования, направленные на повышение потребительских достоинств хлеба из муки с пониженными свойствами на базе местных натуральных источников сырья [7].

Значительный интерес для хлебопечения представляют фруктово-ягодное и овощное сырьё, а также продукты его переработки [8].

Установлено, что данные добавки способствуют укреплению и стабилизации структуры теста, активизации бродильной микрофлоры в нём, что обосновывает целесообразность их применения при переработке муки, позиционируемой как «слабая» по силе, а также характеризующейся повышенной или пониженной автолитической активностью. В результате хлеб имеет пониженный объём, затемнённый цвет мякиша или бледноокрашенную корку, поэтому при подборе добавок очень важно учитывать данные факторы [3].

Основанием для выбора добавок растительного происхождения является предварительный анализ специализированной литературы [9] по изменению их пигментных веществ при тепловой обработке. Установлено, что основными пигментами яблок являются флавонолы (флавоновые гликозиды) – это бесцветные фенольные соединения. При тепловой обработке фенольные соединения типа тирозина переходят в хинон, который, взаимодействуя с сахарами, образует фурфурол. Последний вступает в реакцию полимеризации или поликонденсации с образованием веществ типа меланинов, что будет дополнительно затемнять мякиш хлеба. Следовательно, яблочный порошок нецелесообразно использовать в качестве рецептурного компонента при переработке муки с повышенной сахарообразующей способностью.

Жёлто-оранжевое окрашивание морковного и тыквенного порошков обусловлено наличием каротиноидов. При тепловой обработке окраска усиливается за счёт гидролиза и высвобождения каротина из белково-каротиноидного комплекса. Каротиноиды устойчивы, и при тепловой обработке их количество остаётся практически неизменным. Окраску красному перцу, в основном, придаёт каротиноид капсантин, обнаружены также капсарубин и β-каротин, которого в 7-10 раз меньше, чем капсантина. Каротиноиды способны маскировать тёмный цвет мякиша, придавая ему желтоватый оттенок.

Красный цвет свекольного порошка обусловлен наличием в нём азотсодержащих пигментов пирроловой природы – бетацианов. Основный пигмент – бетанин. На долю бетацианинов приходится 95% всех пигментов. Обнаружен также жёлтый пигмент вульгоксантин группы бетаксантинов. При тепловой обработке бетанин разрушается до 50% и при хранении частично восстанавливается. Жёлтый пигмент свеклы неустойчив и быстро разрушается, поэтому на окраску практически не влияет. Оставшегося количества бетанина недостаточно для маскировки серого цвета мякиша хлеба, в результате последний приобретает грязно-розоватый оттенок, что, естественно, не улучшает потребительские достоинства готовой продукции [10].

В соответствии с вышеизложенным, для переработки муки с пониженными хлебопекарными свойствами наиболее целесообразно использование растительных добавок с жёлто-оранжевым окрашиванием.

Цель исследования - обоснование выбора и определение влияния растительных добавок на качество хлеба из муки пшеничной I сорта с пониженными хлебопекарными свойствами.

Методы и материалы. Для проведения исследований использовали пшеничную муку первого сорта, показатели качества которой не соответствовали требованиям O'z DSt 8-115-97; порошкообразные полуфабрикаты из моркови (ПМ), тыквы (ПТ) и красного перца (ПКП), отвечающие требованиям TS 64. 18310089-01:2002.

Пробные лабораторные выпечки проводили согласно ГОСТ 27669-88 с внесением изменений в рецептуре при приготовлении хлеба из пшеничной муки 1 сорта. Добавки вносили с заменой 5.0% муки от её рецептурного количества. Контролем служили образцы, приготовленные без добавок. Добавки вносили в тесто в виде восстановленного пюре.

Показатели качества теста и хлеба определяли по методикам, приведенным в соответствующих ГОСТах и описанным в руководствах [11,12]. Влажность теста – по экспрессному термогравиметрическому методу на приборе ВНИИХП-ВЧ, муки и хлеба – ускоренным методом по ГОСТ 26574-85. Кислотность титруемую определяли по ГОСТ 5670-51, активную – на pH-метре марки pH-673. Количество и качество клейковины – по ГОСТ 27839-2013. Газообразующую способность муки определяли по методу Яго-Островского, сахарообразующую – по методу Рамзей-ВНИИЗ, число падения – по методу Хагберга-Пертена.

Готовую продукцию анализировали через 16-18 часов после выпечки на соответствие требованиям ГОСТ 27669-88. Органолептические показатели образцов хлеба определяли по требованиям ГОСТ 27842–88. Анализ физико-химических показателей хлеба проводили в трехкратной повторности с помощью стандартизированных методов.

Результаты и обсуждение. В ходе исследования изучали влияние порошкообразных растительных полуфабрикатов (ПРП) на хлебопекарные свойства муки, структурно-механические свойства теста и качество хлеба. Результаты исследования приведены в таблицах 1-3 и изображены на рисунках 1-3.

Показатели качества исследуемых образцов муки пшеничной I сорта представлены в табл.1.

Таблица 1. Характеристика проб пшеничной муки 1-го сорта

Показатели качества муки	Значение показателей проб муки		
	1	2	3
Влажность, %	13.8±0.1	13.6±0.1	13.4±0.1
Кислотность, град	3.2±0.2	3.0±0.2	3.2±0.2
Массовая доля клейковины, (в пересчёте на муку $W_м$=14.5%), %:			
- сырая	28.8±0.2	29.1±0.2	28.6±0.2
- сухая	9.4±0.3	9.5±0.3	9.4±0.3
Гидратационная способность, %	206±1	206±1	204±1
Растяжимость над линейкой, см	22±0.5	21±0.5	20±0.5
Сопротивление деформирующей нагрузке, $H_{деф}^{ИДК}$, ед.пр.	105±1.0	100±1.0	95±1.0
БЧ – $H_{деф}^{ИДК}$, балл	27.4	30.6	33.0
Газообразующая способность, $см^3 CO_2$	1260	1220	1210
Сахарообразующая способность, мг мальтозы на 10 г муки	224	215	210
Число падения, сек.	500	480	460

Из данных табл.1 следует, что клейковина исследуемых проб муки относится ко II-ой группе качества и характеризуется как «удовлетворительная слабая». Образцы муки имели пониженную газо- (менее 1300 $см^3$ CO_2) и сахарообразующую способность (более 275 мг мальтозы на 10 г муки).

Изучали влияние ПРП на структурно-механические свойства теста. Результаты исследования приведены в таблице 2 и изображены на рисуках 1-3.

Установлено закономерное снижение в опытных образцах с добавками выхода сырой клейковины в среднем на 6.0-9.2% (отн.) при уменьшении её растяжимости на 3-4 см и повышение газо-

удерживающей способности теста на 8.7-17.4% относительно значений аналогичных показателей в контрольном варианте. Снижение выхода сырой клейковины в опытных образцах с добавками обусловлено отсутствием в последних клейковинной фракции белков. Использование в качестве рецептурных компонентов исследуемых добавок способствовало укреплению клейковины, очевидно, за счёт образования дополнительных межмолекулярных связей в структуре белка муки.

Таблица 2. Влияние ПРП на свойства теста из пшеничной муки I-го сорта с пониженными хлебопекарными свойствами

Наименование показателей	Показатели, характеризующие свойства теста			
	без добавок (контроль)	с добавлением 5% к массе муки		
		ПМ	ПТ	ПКП
Влажность, %	45.2±0.5	45.4±0.5	45.0±0.5	45.1±0.5
Кислотность, град: - начальная - конечная	 2.5±0.1 3.8±0.1	 2.8±0.2 4.2±0.1	 3.0±0.2 4.4±0.1	 3.1±0.3 4.6±0.2
pH	5.42±0.03	5.04±0.05	4.87±0.05	5.15±0.05
Выход клейковины, %	31.5±0.1	28.6±0.1	28.9±0.1	29.6±0.1
Растяжимость, см	22±1.00	18±1.00	18±1.00	19±1.00
Сопротивление деформирующей нагрузке, $H_{деф}^{ИДК}$, ед.пр.	98±1.0	78±1.0	78±1.0	82±1.0
Газоудерживающая способность, см^3	23±1	27±1	27±1	25±1
Подъёмная сила, мин	14±1	12±1	10±1	8±1

Гидрофильные балластные вещества вносимых добавок, обладающие повышенной водосвязывающей способностью, способствовали уменьшению массовой доли свободной влаги, образуемой в результате ферментативного гидролиза крахмала и несвязанной коллоидами муки, при этом снижалась степень разжижения теста в среднем на 7.4-14.6% и уменьшалась его липкость по сравнению с контрольными образцами.

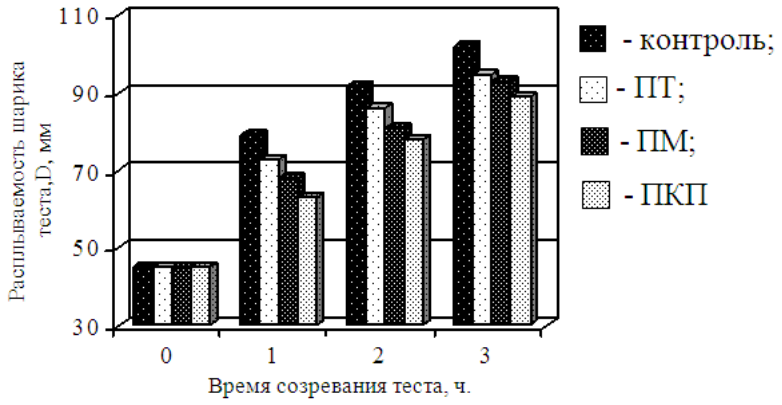


Рис.1. Влияние ПРП на расплываемость шарика теста:

Внесение в тесто исследуемых добавок приводило к активизации дрожжевых клеток, в результате улучшалась подъемная сила теста на 2-6 мин по сравнению с контролем.

Положительная динамика газообразования в тесте, приготовленном с добавлением ПРП, обуславливает их использование для улучшения биотехнологических свойств хлебопекарных дрожжей за счёт образования различных продуктов метаболизма, определяющих качество готовой продукции. Так при внесении исследуемых добавок скорость размножения дрожжей в опытных образцах, в среднем, в 1.4-1.6 раз превышала аналогичные значения в контрольной пробе (рис.2).

Рис.2. *Изменение скорости накопления дрожжевой биомассы в тесте: 1-без добавок; 2- ПМ,3-ПТ, 4- ПКП*

Данные диаграммы на рис.3 свидетельствуют об интенсификации процесса газообразования в тесте с добавками относительно образца сравнения. Максимальная скорость подъёма теста установлена в образцах с ПТ, которая в 1.3 раза превышала контрольное значение, в 1.1 и 1.2 раза аналогичные значения в пробах с ПМ и ПКП.

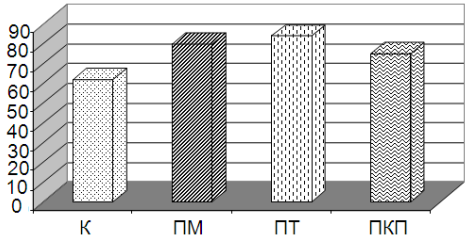


Рис.3. *Влияние ПРП на скорость подъёма (мм/мин.) из муки пшеничной 1-го сорта*

Следует отметить, что в тесте с ПКП наблюдалось наиболее интенсивное накопление дрожжевой биомассы относительно других опытных образцов с добавками, повышение скорости газообразования, однако газоудерживающая способность теста была меньше, чем в образцах с ПМ и ПТ, в среднем на 7.4%, что отразилось и на объёме хлеба.

Данные выпечек показывают, что внесение исследуемых добавок в количестве до 5% к массе муки, наряду с положительным влиянием на процесс созревания теста, позволяет получить готовую продукцию улучшенного качества. Так, изделия отличались интенсивной окраской корки; золотистым цветом мякиша; достаточно развитой структурой пористости; выраженным вкусом и ароматом. При этом контрольные образцы хлеба имели относительно малый объём, недостаточно эластичный мякиш с неразвитой структурой пористости и бледноокрашенной коркой. В изделиях с добавками наблюдалось увеличение объёмного выхода хлеба на 12.8-14.9%, улучшение формоудерживающей способности подового хлеба (по отношению H:D) в 1.2-1.4 раза относительно аналогичных значений контрольного варианта. По-видимому, увеличение объёма хлеба в опытных вариантах связано с активизацией бродильных процессов в тесте и улучшением его газоудерживающей способности. Аналогичная картина прослеживалась и при анализе пористости мякиша.

Таблица 3. Влияние ПРП на показатели качества хлеба

Наименование показателей	Показатели, характеризующие качество хлеба			
	без добавок (контроль)	с добавлением 5% к массе муки		
		ПМ	ПТ	ПКП
Влажность, %	44.2±0.15	44.3±0.15	44.2±0.15	44.4±0.15
Кислотность, град	2.7±0.06	3.5±0.06	3.2±0.06	3.0±0.06
Пористость, %	59.0±0.50	65.0±0.50	67.0±0.50	63.0±0.50
Формоустойчивость по отношению H:D	0.28	0.38	0.36	0.34
Объёмный выход хлеба, $см^3$/100 г муки	390	443	448	440
Органолептическая оценка, балл	58	70	72	69
Категория качества	неудовл.	удовлет.	удовлет.	удовлет.

Заключение. Таким образом, установлена эффективность применения натурального растительного сырья в количестве до 5% к массе муки для улучшения и стабилизации качества готовой продукции хлебопекарного производства при переработке муки со «слабой» клейковиной и повышенной автолитической активностью. Использование данных добавок в производстве хлеба позволя-

ет корректировать свойства сырья и получать качественную продукцию из муки с широким спектром показателей, обуславливающих её хлебопекарные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ауэрман Л.Я. Технология хлебопекарного производства / Под общ. ред. Л.И. Пучковой. - СПб.: Профессия. – 2005. – 416 с.
2. Косован А.П., Дремучева Г.Ф. Хлебопекарные улучшители: тенденции развития и особенности применения // Хлебопечение России. - 2003.- № 4.- С. 20-23.
3. Косован А.П., Дремучева Г.Ф. Применение хлебопекарных улучшителей для регулирования качества муки // Пищевая промышленность. -2003.- № 12.- С. 44-45.
4. Чижикова О.Г., Коршенко Л.О. Эффективное средство повышения качества хлеба – хлебопекарные улучшители // Вестник Дальневосточной государственной академии экономики и управления.- 1998.- № 1(5).- С. 91-97.
5. Коршенко Л.О. Стабилизация качества хлеба из пшеничной муки с низкими хлебопекарными свойствами//Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ».-2014.-№6.-http://naukovedenie.ru/PDF/115TVN614 .pdf (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/115TVN614.
6. Карнаушенко Л., Г. Пшенишнюк, Т. Лебеденко. Повышение качества пшеничного хлеба из слабой муки //Хлебопродукты.-2001.-№6.- С.26-27.
7. Матвеева И.В. Концепция и технологические решения применения хлебопекарных улучшителей // Пищевая промышленность. -2005.- № 5.- С.20-23.
8. Матвеева Т.В., Корячкина С.Я. Физиологически функциональные пищевые ингредиенты для хлебобулочных и кондитерских изделий: монография. – Орел: ФГБОУ ВПО «Госуниверситет-УНПК», 2012. – 947с.
9. Пигменты пищевых продуктов и их изменения при кулинарной обработке [Электронный ресурс]. - URL:http://allrefs.net/c59/4ba0w/p81. Тепловая кулинарная обработка овощей [Электронный ресурс]. - URL : http://biofile.ru/bio/20795.html.
10. Пучкова Л.И. Лабораторный практикум по технологии хлебопекарного производства. 4-е изд. – СПб.: Гиорд, 2004. -264 с.
11. Корячкина С.Я., Лабутина, Н.А. Березина, Е.В. Хмелева. Контроль качества сырья, полуфабрикатов и хлебобулочных изделий: учебное пособие для вузов - М.: ДеЛи плюс.- 2012.- 496с.

Г. З. Джахангирова, П. М. Турсунходжаев, Н. К. Айходжаева, Д. А. Гафурова

ПАСТ НОНВОЙЛИК ХОССАЛИ УНДАН НОН ИШЛАБ ЧИҚАРИШДА ЎСИМЛИК ҚЎШИМЧАЛАРИНИ ҚЎЛЛАШ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши.* Бозор иқтисодиёти шароитида юқори рақобатбардош маҳсулотлар ишлаб чиқариш, истеъмолчилар юқори талабига мос келувчи нон ишлаб чиқаришнинг устивор вазифларидан бири ҳисобланади.

Бугунги кунда соҳа корхоналарининг кўпчилиги ун сифати муаммосига тез-тез дуч келмоқда, қайсики нон сифатини яхшиловчи асосан, ноалиментар табиатли ва хорижда ишлаб ишлаб чиқарилган яхшилагичларни қўллаш орқали ечилади, лекин бу тайёр маҳсулот озиқавий хавфсизлигига ва тан нархига таъсир этади.

Ишнинг мақсади. Мақолада паст нонвойлик хоссали буғдой унини қайта ишлашда маҳаллий ўсимлик хом ашёларини қўллаш мақсадга мувофиқлиги асосланган.

Методология. Ун, хамир ва нон маҳсулотлари сифати таҳлиллари стандарт усуллардан фойдаланилган ҳолда уч маротаба амалга оширилди.

Илмий янгилиги. Сабзи, қовоқ ва қизил ширин қалампир кукуни рецептурада ун массаси миқдори ўрнига 5% ишлатилганда, тайёр маҳсулот чиқиши ва клейковина хоссалари, бижғиш микрофлорасини фаоллашувига таъсири аниқланди.

Олинган натижалар. Қўшимчалар қўлланилган тажриба намуналарида хом клейковина чиқиши ўртача 6.0-9.2% (нисб.) га чўзилувчанлиги 3-4 см.га камайганда ва хамирнинг газтутиш қобилияти 8.7-17.4% га назорат намунасининг мос кўрсаткичларига нисбатан ошганлиги аниқланди.

Қўшимчалар қўлланилган маҳсулотларда ноннинг ҳажмий чиқиши 12.8-14.9% га ошиши, қолипсиз ноннинг шакл сақлаш қобилиятининг яхшиланиши 1.2-1.4 баробар қўшимчалар қўлланилмаган назорат нон намуналарига нисбатан ошиши кузатилди.

Қўшимчалар “кучсиз” клейковинали буғдой унининг нонвойлик хоссаларини ҳамда талаб этилаётган тайёр маҳсулот сифатини яхшилаши исботланди. Қўшимчалар танлови уларни таркибидаги каротиноидларни мавжудлиги билан белгиланади, чунки улар иссиқлик таъсирига чидамли бўлиб, улар нонинг юмшоқ қисмининг рангини яхшилайди, яъни сарғиш тусли ранг беради.

Калит сўзлар: кукун, ун, нонвойлик, клейковина, хамир, хосса, сифат, нон.

Хусусиятлари:

-сабзи, қовоқ ва қизил ширин қалампир кукуни қўшимчаларининг тайёр маҳсулот сифатига таъсири аниқланди;

-қўшимчалар қўлланилган тажриба намуналарида хом клейковина чиқиши ўртача 6.0-9.2 % (нисб.) га камайиши аниқланди;

-хамирнинг газтутиш қобилияти 8.7-17.4% га ошганлиги аниқланди.

G. Z. Djahangirova, P. M. Tursunhodjaev, N. K. Aykhodjhaeva, D. A. Gafurova

USE OF VEGETATIVE ADDITIVES IN THE BREADMAKING FROM FLOUR WITH THE DOWNGRADED BAKING PROPERTIES

Abstract. *Background.* In the conditions of market economy and high concurrence, the baking production corresponding to the increased demands of consumers is one of the priorities. Now the branch factories more often face a flour quality problem which can be solved by adding conditioners mainly of non- alimentary nature taken abroad that is reflected on food safety and cost price of their end products.

Purpose. The aim of research is to substantiate the feasibility of using natural supplements from the local plant raw material in the processing of wheat flour with reduced baking properties.

Methodology. Quality analyses of flour, dough and bread have been conducted in triple frequency by means of the standardized methods.

Originality. The effect of the powders obtained from carrots, pumpkins and red pepper introduced with replacement of 5% flour, calculated on the basis of its formulation on the output and properties of gluten, fermentative activity of microflora in the dough and bread quality.

Findings. In the experimental dough samples with additives it is revealed a natural reduction in the yield of wet gluten by an average of 6.0-9.2% (rel.), While reducing its extensibility by 3-4 cm and increasing the gas-retaining ability to 8.7-17.4% relative to the values of similar indicators in the control test specimens. The products with the additives did reveal an increase in the volumetric output of bread 12.8-14.9%, improving the ability of hearth bread to hold their form 1.2-1.4 times more relative to the control samples without additives. We prove that the supplements allow you to adjust the baking properties of wheat flour with a "weak" on the strength of the gluten and provide the required quality of finished products. The choice of additives is caused by the presence of carotenoids that are resistant to heat treatment and capable of masking the color of crumb, giving it a yellowish tinge.

Keywords: powder; flour; baking; gluten; properties; dough; quality; bread.

Highlights:

-the effect of carrot, pumpkin and red pepper powders on the bread quality is established;

-it is showed a reduction of wet gluten by an average of 6.0-9.2% (rel.);

-the increase of the gas-retaining ability of the dough on 8.7-17.4% is revealed.

УДК 664.335.1.

Б. Н. АМАНОВ, К. Х. МАЖИДОВ

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БЕЛКОВ ИЗ ПШЕНИЧНЫХ ОТРУБЕЙ

Бухарский инженерно-технологический институт, г.Бухара

Дата поступления 21.11.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* В целях создания широкого спектра продуктов питания с регулируемым составом и питательными свойствами для производства белковых продуктов целесообразно использовать реально существующее в стране сырье - пшеничные отруби.

Цель работы – Оценка качества белковых продуктов высокой биологической ценности и полифункционального назначения, получаемых из пшеничных отрубей.

Методология. Определены оптимальные технологические режимы выделения белков и рациональный вид зернового сырья. Им явились отруби общего потока, полученные с различных систем технологического процесса и обеспечивающие выход белка в количестве 47-49%, а также гранулометрическая фракция общих отрубей с размером частиц 196-670 мкм, обеспечивающая выход белка около 6 % от общего содержания его в сырье.

Научная новизна. Белковые продукты из отрубей имеют величину истинной усвояемости относительно казеина, равную 9%, а усредненную величину биологической ценности по «ростовым признакам» - 55.5%. Они содержат больше незаменимых аминокислот, чем исходное сырье, а белковая мука из гранулометрической фракции (отрубный продукт) богаче белковой муки из общих отрубей из-за наличия дефицитных лизина, треонина, а также валина и лейцина.

Полученные данные. По значению водосвязывающей способности белковая мука из отрубей приближается к соевой необезжиренной муке и превосходит по данному показателю все другие белковые продукты (в 1.3-5.3 раза). Белковые продукты из отрубей обладают высокой жиросвязывающей способностью образовывать эмульсию типа «масло в воде». Наряду со способностью изменять поверхностное натяжение на границе раздела фаз «масло-вода», белковые продукты из отрубей обладали аналогичным свойством и в отношении фаз «газ-вода».

Ключевые слова: белки, пшеничные отруби, обогащение белков, функциональные свойства, качество, пищевая ценность.

Особенности.

- белковые продукты из пшеничных отрубей обладают биологической ценностью;
- добавка белковой муки улучшает качество пищевого сырья.

Введение. Белки являются одним из главных и обязательных компонентов здоровой и полноценной пищи. Однако анализ структуры белкового питания за последние годы показывает, что в стране существует дефицит пищевого белка и недостаток его в ближайшие десятилетия, вероятно, сохранится [1-4].

Для решения задачи обеспечения населения дешевым и качественным белком растущее значение приобретет рациональное использование сырья растительного происхождения и создание на его основе пищевых белковых продуктов. Во всем мире для этих целей, наряду с соей, широко используется пшеница в виду больших ее ресурсов, исторически сложившейся традиции употребления данной культуры в пищу и отсутствия антипитательных веществ [5-7].

В целях создания широкого спектра продуктов питания с регулируемым составом и питательными свойствами для производства белковых продуктов целесообразно использовать реально существующее в стране сырье - пшеничные отруби. На долю белка в составе отрубей приходится 25.6-29.2 % от общего его количества в сырье [7-8].

Цель работы. Оценка качества белковых продуктов высокой биологической ценности и полифункционального назначения, получаемых из пшеничных отрубей, применение этих продуктов в производстве изделий массового, профилактического и диетического назначения.

Методы и материалы. В результате комплексных исследований[9-12] определены оптимальные технологические режимы выделения белков и рациональный вид зернового сырья. Им явились отруби общего потока, полученные с различных систем технологического процесса и обеспечивающие выход белка в количестве 47-49 %, а также гранулометрическая фракция общих отрубей с размером частиц 196-670 мкм, обеспечивающая выход белка около 60 % от общего содержания его в сырье.

В соответствии с этой схемой можно получать:

-белковую муку с содержанием протеина 45% или белковый концентрат, содержащий 60% белка;

-пищевую крахмал-белковую добавку для использования при производстве конфет, колбасных изделий и экструдатов;

Результаты и обсуждение. Исследования показали, что белковые продукты из отрубей имеют величину истинной усвояемости относительно казеина, равную 94%, а усредненную величину биологической ценности по «ростовым признакам» - 55.5%. Они содержат больше незаменимых аминокислот, чем исходное сырье, а белковая мука из гранулометрической фракции - отрубной продукт (БМОП) - богаче белковой муки из общих отрубей (БМОО) дефицитными лизином, треонином, а также валином и лейцином. Лимитирующей аминокислотой обоих белковых продуктов из отрубей

является изолейцин, тогда как, например, у сухой клейковины - лизин, а у соевого изолята - серосодержащие аминокислоты (табл.1). Важно отметить, что у белковых продуктов из отрубей скор всех без исключения аминокислот выше, чем у сухой пшеничной клейковины, а у белковой муки из отрубей выше, чем у концентрата из тех же отрубей.

*Таблица 1. Аминокислотный скор белковых продуктов, %**

Аминокислоты	Общие отруби	БМОО	Отрубной продукт	БМОП	Концентрат из общих отрубей	Сухая клейковина[1]	Соевый изолят[2]
Валин	89	96	93	100	97	86	100
Лейцин	93	120	101	127	111	98	117
Изолейцин	79	93	79	89	97	105	122
Треонин	90	104	98	115	100	60	95
Лизин	88	113	94	128	103	29	114
Серосодержащие	137	154	140	142	128	97	77
Ароматические	121	156	128	152	153	128	142
Лимитирующие			Изолейцин			Лизин	Метионин

* В основу расчета положены рекомендации ФАО/ВОЗ 1973 г. [1] и [2] - расчетные данные: [1]- химический состав пищевых продуктов. Кн.2. Под ред. И.М.Скурихина и М.М.Волгарёва, 1987. [2]- рекламный проспект фирмы "Протеин Технолоджиз Интернешнл”

Белковые продукты содержат ненасыщенные жирные кислоты (85.9%), из которых на долю линолевой кислоты приходится 72.9%, линоленовой 6.7% и олеиновой 20.4%.

Углеводная часть, наряду с крахмалом (25-53%), представлена декстринами (8.5-10.5%) и мальтозой (2.4-3.0%). В состав продуктов входят также растворимые (0.33%) и нерастворимые (2.9%) волокна. По содержанию витаминов B_2 и PP, а также по количеству калия, кальция, железа, натрия белковая мука из пшеничных отрубей превосходит исходные отруби, а по содержанию витаминов B_1, B_6, E и фолиевой кислоты мало от них отличается (табл.2).

Таблица 2. Содержание витаминов и минеральных веществ в белковых продуктах из отрубей

Показатели	Мука	Концентрат	Отруби
Витамины, мг/100 г:			
B_1	0.82	1.08	1.14
B_2	0.47	0.53	0.24
B_6	0.58	-	0.88
B_c (фолацин)	0.12	0.11	0.12
PP (ниацин)	22.7	17.73	11.7
E (токоферол)	32.3	33.1	34.5
Минеральные вещества, мг/100 г:			
натрий	152	90,5	53
калий	1477	322	1312
кальций	323	85	94
магний	184	87	421
фосфор	420	380	900
железо	28	8	12

Оценка белковых продуктов, включающая и санитарно-гигиенические исследования, показала, что образцы отвечали установленным требованиям по содержанию тяжелых металлов (никеля, хрома, свинца, кадмия, мышьяка, ртути, цинка и меди), если у исходного сырья не были превышены значения ПДК. В белковых продуктах не обнаружены афлатоксин B_p зеараленон и пестициды. Количество дезоксиниваленола находилось в пределах нормы.

Теоретическое обоснование использования белковых продуктов из отрубей в пищевых производствах включало изучение функциональных свойств и зависимости их от различных технологических факторов и рецептурных компонентов. Из табл. 3 видно, что новые продукты из отрубей обладают всеми видами функциональных свойств за исключением гелеобразования.

Белковая мука из общих отрубей имеет более низкую растворимость, чем белки животного происхождения, но более высокую, чем пшеничная клейковина или, например, изолят из шрота сафлора.

Таблица 3. Функциональные свойства белковых продуктов

Продукт	Растворимость, %	ВСС, г/г	ЖСС, г/г	ЖЭС, %	Стабильность эмульсии, %	НОС, %	СП, %
Белковая мука из отрубей (БМОО)	16.0	3.9	4.2	8.9	97	99	83
Белковая мука из фракции отрубей (БМОП)	52.7	4.3	2.7	72	74	100	52
Белковый концентрат из отрубей	12.0	2.1	1.0	55	60	69	15
Соевая необезжиренная мука	72.1	4.7	2.1	46	52	27	38
Соевый изолят*	38.0	-	-	74	65	113	77
Пшеничная клейковина	3.1	1.2	1.7	57	61	65	43
Изолят из шрота сафлора*	11.2	0.8	3.6	12	-	15	50
Яичный порошок	86.2	2.4	0.4	12	48	15	50
Сухое молоко	78.4	1.8	1.9	32	22	10	0

* Литературные данные

По значению водосвязывающей способности (ВСС) белковая мука из отрубей приближается к соевой необезжиренной муке и превосходит по данному показателю все другие белковые продукты (в 1.3-5.3 раза). Белковые продукты из отрубей обладают высокой жиросвязывающей способностью (ЖСС), способностью образовывать эмульсию типа «масло в воде» (ЖЭС) и стабилизировать последнюю (стабилизированная эмульсия - СЭ), о чем свидетельствовало отсутствие коалесценции и разрушения этой эмульсии при нагревании до 80°С. Наряду со способностью изменять поверхностное натяжение на границе раздела фаз «масло-вода», белковые продукты из отрубей обладали аналогичным свойством и в отношении фаз «газ-вода». По пенообразующей способности (ПОС) белковая мука, например, уступала соевому изоляту, а по стойкости пены (СП) превосходила все другие белковые продукты. Важно отметить, что традиционные животные белковые продукты имели более низкие значения функциональных свойств, чем новые продукты, полученные из побочных продуктов переработки зерна пшеницы.

Зависимость функциональных свойств белковых продуктов от технологических факторов и рецептурных компонентов рассматривалась также как способ регулирования этих свойств с целью максимального использования потенциальных возможностей при изготовлении пищевых изделий высокого качества со строго определенным химическим составом. При этом допускалось как раздельное, так и совместное действие указанных выше факторов на поведение белков в пищевых системах и качество готовых изделий с их применением.

Полученные данные позволили целесообразно использовать белковые продукты из пшеничных отрубей (табл. 4).

Таблица 4. Функциональные свойства и использование белковых продуктов из пшеничных отрубей

Функциональные свойства	Способ действия	Продукты, в которых используется свойство
Растворимость	Растворимость белков в зависимости от pH	Хлебопродукты, мучные кондитерские изделия, экструдаты, пищеконцентраты
Жироэмульгирующая способность	Образование и стабилизация эмульсии	Колбасные, мучные кондитерские, хлебобулочные изделия; майонезы, пасты к завтраку, белково-жировые полуфабрикаты и конфетные массы
Водосвязывающая способность	Удерживание воды	Хлебобулочные, колбасные, кондитерские изделия, торты, бисквиты, пищеконцентраты
Жиросвязывающая способность	Связывание свободных жиров	Колбасные и пищеконцентратные изделия
Пенообразующая способность	Образование пленок для удержания газа	Бисквиты, кремы, десерты, пастиломармеладные массы

Они являются хорошими эмульгаторами, стабилизаторами, пенообразователями, а также продуктами, прочно удерживающими жир и воду.

Заключение. Белковые продукты, получаемые из пшеничных отрубей характеризовались высокой биологической ценностью и свойствами полифункционального назначения. Высокая пищевая и биологическая ценность белковой муки и концентрата позволили возможность применения в виде перспективных улучшителей состава и качества пищевого сырья. С учетом аминокислотного состава они рекомендованы в качестве обогатителей или заменителей белковых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурин А.К. Питание населения Российской Федерации в 1989-1993 гг // Вопросы питания. -1994. -№ 3. –С.34-39.
2. Дубцова Г.Н.,Колпакова В. В. Нечаев А.П. Использование белковых продуктов из пшеницы в пищевых производствах: Обзор информация. -М.: ЦНИИТЭИ хлебопродуктов, 1992. -35 с.
3. Нечаев А.П.. Колпакова В.В. Ресурсосберегающая технология переработки отрубей пшеницы // Пищевая промышленность. -1993. -№ 12. –С.67-69.
4. Колпакова В В., Нечаев А П. и др. Белок пшеничных отрубей. Влияние технологических факторов на выход и биологическую ценность//Хранение и переработка сельхозсырья.-1994.-№6.
5. Колпакова В.В., Нечаев А.П., Смирнова А.В. Белок из пшеничных отрубей. II. Химический состав сырья и выход белка // Хранение и переработка сельхозсырья. -1995. -№ 4. –С.27-34.
6. Высоцкий В.Г., Мамаева ЕМ**.** К оценке эндогенных потерь у белых крыс различного возраста // Вопросы питания. -1989. -№ 3. –С.49-55.
7. Колпакова В.В., Нечаев А.П. Растворимость и водоудерживающая способность белковой муки из пшеничных отрубей // Известия вузов. Пищ. технология. -1995. -№ 1-2.-С.24-29.
8. Колпакова ВВ. Нечаев А.П Эмульгирующие и пенообразующие свойства белковой муки из пшеничных отрубей // Известия вузов. Пищ. технология. -1995. -№ 1-2.
9. Аманов Б.Н. Функциональное питание как основной фактор гармоничного развития личности. XXI аср – интеллектуал-инновацион ғоялар асри республика илмий-амалий семинар материаллари. –Тошкент. – 2013. -С. 64-69.
10. Аманов Б.Н. Методологический подход к проектированию рецептур хлебобулочных изделий с использованием композитных смесей. Ўзбекистон Республикаси фанлар академияси // Ёш олимлар ахборотномаси илмий журнал. -2013. -№1-2. -С. 39-44.
11. Аманов Б.Н.,И.Б.Исабаев, Т.И.Атамуратова. Использование композитных порошкообразных полуфабрикатов для фортификации нутритивных свойств хлебобулочных изделий // IX – Международная научная конференция студентов и аспирантов «Техника и технология пищевых производств» Тезисы докладов Часть 1. –Могилев. -2014. -С.112.
12. Аманов Б.Н.,Мажидов К.Х. Исследование технологий хлебобулочных изделий с функциональным свойствами // X – Международная научная конференция студентов и аспирантов «Техника и технология пищевых производств» Тезисы докладов. –Могилев. -2015. -С.147.

Б. Н. Аманов, К. Х. Мажидов

БУҒДОЙ МУРТАКЛАРИНИГ ОКСИЛЛАРИНИ ФУНКЦИОНАЛ ХОССАЛАРИ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши.* Бошқариладиган таркибли ва озуқавий хусусиятли оқсилли кенг миқёсдаги истеъмол маҳсулотларини ишлаб чиқариш мақсадида, мамлакатимизда етиштириладиган буғдой муртагларидан ҳақиқий фойдаланиш долзарб масаладир.

Ишнинг мақсади. Буғдой муртагларидан олинадиган полифункционал хусусиятли оқсил маҳсулотларини сифатини ва юқори биологик қийматини баҳолаш.

Методология. Самарали донли ашё ва оқсилларни ажратиш оптимал технологик шароитлари аниқланди. Булар тоифасига таркибида 47-49% оқсил миқдорини таъминловчи, гранулометрик ажратма қисмли, 196-670 мкм ўлчамли, ашёга нисбатан 60% оқсил чиқимини таъминловчи буғдой муртаглари киритилди.

Илмий янгилиги. Муртаглардан ажратиб олинадиган оқсил маҳсулотларини, казеин оқсилини ҳазм бўлувчи, таркибида 94% оқсил моддаси, шунингдек биологик қийматини “ўзгариш кўрсаткичи” – 55.5% хослиги аниқланди. Бундай оқсил моддалари таркибида алмашинмайдиган

аминокислоталарнинг кўплилиги, унли оқсилли маҳсулотларнинг гранулометрик қисмлари, лизин, треонин, шунингдек валин ва лейцинга бойитилганлиги билан таснифланди.

Олинган натижалар. Сув боғланиш қобилияти бўйича муртаглардан олинадиган ун оқсиллари, мойсизлантирилган соя унига мос бўлиб, бу кўрсаткичлари бўйича бошқа оқсил маҳсулотларидан 1.3-5.3 маротаба юқори миқдорларга эга. Муртаглардан олинадиган оқсил маҳсулотлари юқори даражадаги мой боғлаш хусусиятига эга бўлиб, "мой-сув" туридаги эмульсияларни ҳосил қилиш қобилиятига эга. Бундай хусусиятлари билан бир қаторда, буғдой муртагларидан олинадиган оқсил маҳсулотлар "газ-сув" туридаги манбалар хусусиятлари билан баҳоланиб сирт таранглигини фаза ўзгариш чегараларида таъминлайди.

Калит сўзлар: оқсил, буғдой муртаглари, оқсилларнинг бойиши, функционал хоссалари, сифат, озуқавий қиймати.

Хусусиятлари:

- буғдой муртагларидан олинган оқсил маҳсулотлари юқори биологик қийматига эга;
- оқсилли қўшимчалар озиқ-овқат ашёларини сифатини яхшилайди.

B. N. Amanov, K. H. Majidov

FUNCTIONAL PROPERTIES OF ALBUMINS FROM WHEATEN BRAN

Abstract. *Background.* For creation of the wide spectrum of food products with adjustable structure and nutritious properties for production of albumin products it is expedient to use real-life raw materials of the country – the wheaten bran.

Purpose – Estimation of quality of albumin products with high biological value and multifunctional purpose, received from wheaten bran.

Methodology. Optimum technological modes of proteins recovery and rational kind of grain raw materials have been defined. The best of them was found to be bran of general production line from various systems of technological process and providing the yield of albumen 47-49%, as well as grain-size fraction of the general bran mass with particles size 196-670 microns, providing the yield of albumen 60% from its general maintenance in raw materials.

Originality. Albumin products from bran are characterized with true comprehensibility concerning the casein, equal to 94%, average size of biological value on "growth signs" equal to 55.5%. They contain more irreplaceable amino acids than initial raw materials, and albumin flour from grain-size fractions – the bran product enriched more, in compare with flour obtained from general bran, with scarce lysine, threonine, valine and leucine.

Findings. Albumin flour from bran comes closer to soya non-defatted flour with water-bound ability and surpasses all other albumin products (in 1.3-5.3 times). Albumin products from bran possess high oil-bound ability to form "oil in water" type emulsion. Albumin products from bran along with ability to change the superficial tension on border of section of "oil-water" phases also possess similar property concerning "gas-water" phases.

Keywords: Albumin products, casein, lysine, threonine, valine, leucine, bran of general production line.

Highlights:

- protein products from wheat bran possess a biological value;
- an additive of a protein flour improves the quality of food raw materials.

УДК 541.13., 661,185

М. А. МИРЗААХМЕДОВА, С. С. ХАМРАЕВ, А. А. АЛИМОВ, Ф. М. ЮСУПОВ, Г. А. БАЙМАТОВА

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ И ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

ИОНХ АН РУз, г.Ташкент, ул. М.Улугбека 77а, E-mail: mmirzaahmedova@bk.ru

Дата поступления 15.03.2016

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Путем введения в водонефтяную эмульсию деэмульгаторов (“КД”) на основе глицерина, ГМТА и олеиновой кислоты можно повысить эффективность процесса обезвоживания и обессоливания нефти. «КД» - карбоксилдеэмульгатор получен на основе реакции конденсации карбоновой кислоты и глицерина с продуктами распада ГМТА.

Цель. Изучение деэмульгаторов для обезвоживания и обессоливания водонефтянных эмульсий. Использование полупродуктов местных производств решает проблему импортозамещения по деэмульгаторам местных нефтей при их обезвоживании и обессоливании путем разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий в их составе.

Методология. Создание метода синтеза деэмульгаторов и дегидратирующих реагентов нефти решает ряд локальных задач по (импортозамещению, разработке отечественной технологии получения деэмульгаторов и снижению их себестоимости) проведению опытно- промышленных испытаний и освоению технологии. Предлагаемый новый метод синтеза деэмульгаторов для обезвоживания, обессоливания водных дисперсий нефти проводили на образцах Гармистон, Феруза, Шеркент- месторождений. Процесс деэмульсации, обезвоживания и обессоливания при этом протекает в различных условиях и реализуется разными методами. Нефть с небольшим содержанием воды в виде высокодисперсной эмульсии, прошедшая стадию старения, почти невозможно полностью обессолить существующими способами.

Научная новизна. Новизной предлагаемой разработки являются методы синтеза ряда деэмульгаторов для обезвоживания и обессоливания высоко-минерализованных водных дисперсий нефти на конкретных примерах образцов различных месторождений (Гармистон, Феруза, Шеркент и др.). Впервые созданы методы синтеза деэмульгаторов и дегидратирующих реагентов нефти, при помощи которых решается ряд локальных задач по импортозамещению, разработке отечественной технологии получения деэмульгаторов и снижению их себестоимости, проведению опытно промышленных испытаний и освоению технологии.

Полученные данные. Указаны результаты испытания деэмульгатора. По эффективности действия деэмульгаторы КД и ДГМФ не уступают импортируемому реагенту Диссольван-4411.

Ключевые слова: обезвоживание, обессоливание, деэмульгирование, эмульсия.

Особенности:

-впервые получены деэмульгаторы (“КД”) на основе глицерина, ГМТА и олеиновой кислоты;

-они предназначены для обезвоживания и обессоливания нефтей.

Введение. Одной из причин повышения эффективности процесса обезвоживания и обессоливания нефти является введение в водонефтяную эмульсию деэмульгаторов [1].

Промысловая подготовка сырых нефтей и газоконденсатов для отгрузки на переработку в топливо связана с их процессом деэмульсации в резервуаре предварительного сбора [2].

Новизной предлагаемой разработки являются методы синтеза ряда деэмульгаторов для обезвоживания и обессоливания высокоминерализованных водных дисперсий нефти на конкретных примерах образцов различных месторождений (Гармистон, Феруза, Шеркент и др.).

Впервые созданием методов синтеза деэмульгаторов и дегидратирующих реагентов нефти решается ряд локальных задач по (импортозамещению, разработке отечественной технологии получения деэмульгаторов и снижению их себестоимости) проведению опытно промышленных испытаний и освоению технологии.

В институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан ведутся работы по получению деэмульгаторов и в качестве примера можно указать, что для разрушения нефтяных эмульсий и их обессоливания, которые содержатся в нефти из-за наличия пластовой воды с растворенными в ней солями, получен ряд новых деэмульгаторов.

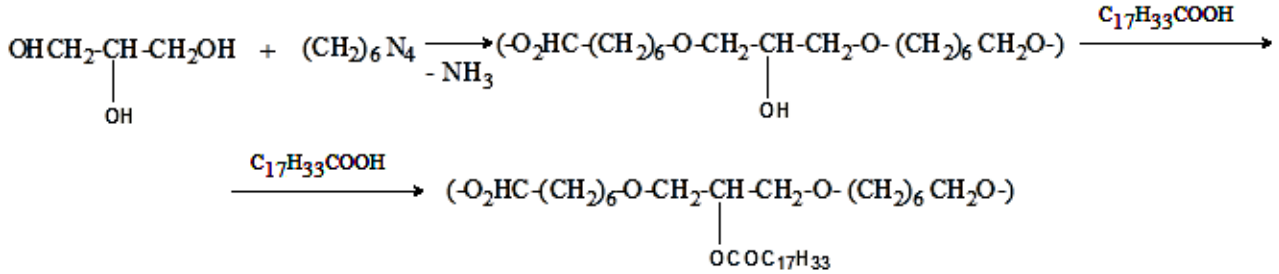
Методы и материалы. Нефть с небольшим содержанием воды в виде высокодисперсной эмульсии, прошедшая стадию старения, почти невозможно полностью обессолить существующими способами. Ту же нефть, подвергнутую на нефтепромысле глубокому обезвоживанию и обессоливанию с применением деэмульгатора до остаточного содержания солей 40-50 мг/л, можно легко (практически полностью) обессоливать на электрообессоливающих установках НПЗ [3,4]. В настоящее время за границей и у нас наибольшее применение нашли неионогенные высокоэффективные деэмульгаторы. Расход деэмульгатора для подготовки нефти на промыслах и НПЗ колеблется от 20 до 100 г/т в зависимости от состава нефти и устойчивости образующейся эмульсии воды в нефти [5]. Процесс деэмульсации, обезвоживания и обессоливания при этом протекает в различных условиях и реализуется разными методами.

Результаты и обсуждение. В процессе обезвоживания и обессоливания широко применяются различные химические реагенты-деэмульгаторы. Процесс использования реагентов-деэмульгаторов состоит в том, что реагент вводится в эмульсию, подвергаемую разрушению, и перемешивается с ней, после чего создаются условия для выделения воды из нефти путем отстаивания [6,7]. Эффективность работы деэмульгатора существенно зависит от условий образования и свойств обрабатываемой водонефтяной эмульсии. Для снижения расхода деэмульгатора и повышения эффективности его действия необходим индивидуальный подбор деэмульгатора для каждого типа эмульсии, и конкретные условия его применения [8,9,10]. Поэтому при её подготовке с эмульгированной рапа-водой, на промыслах УДП «Мубарекнефтегаз» для обезвоживания и обессоливания нефти используются различные химреагенты, в том числе деэмульгаторы зарубежного производства, например, «К-1» (Китай), Диссольван-4411 и др. Основные показатели эффективности применения деэмульгатора при его подборе следующие: высокая степень растворения в пластовой и промывной водах, полнота выделения воды в процессе разрушения эмульсии, максимальное удаление солей, низкое содержание нефти в отделившейся воде и др.

Производство деэмульгаторов на основе глицерина, карбоновой кислоты и гексаметилентетрамина (ГМТА), а также глицерина, мочевины и формалина может быть освоено в республике, т. к. указанные полупродукты производятся в Узбекистане: ГМТА - на ПО «Навоиазот», карбоновые кислоты - на Кокандском маслоэкстракционном заводе, глицерин-продукт кислотного гидролиза хлопкового масла, мочевина – на ОАО «Максам-Чирчик», формалин – на ПО «Навоиазот» [11].

В 35 кг реактор модельной установки для синтеза деэмульгатора загружено 20 кг глицерина (ГОСТ 6259-75) и 2 кг гексаметилентетрамина (ГМТА) и осуществлена реакция при 140° С в течение 2 часов. На образующуюся смесь добавлено 3.2 кг олеиновой кислоты и в качестве катализатора 0.25 кг концентрированной серной кислоты, и осуществлена реакция при 180° – 190º С в течение 2.5 часов. В результате получен хорошо растворимый в воде красно-коричневый жидкий деэмульгатор.

Уравнение реакции следующее:



Синтезы деэмульгаторов производились при различных мольных соотношениях взаимодействующих компонентов, продолжительности времени реакции и температурных условиях. Так, деэмульгатор на основе глицерина, ГМТА и олеиновой кислоты условно обозначен «КД» - карбоксилдеэмульгатор, который получен на основе реакции конденсации карбоновой кислоты и глицерина с продуктами распада ГМТА – CH_2O и NH_3. Оптимальными деэмульгирующими свойствами обладает КД, полученный при мольном соотношении продукта реакции глицерина с ГМТА (получен при мольном их соотношении 5:1) к олеиновой кислоте 5:1, при температуре реакции 180-185ºС и продолжительности процесса 5 часов. По деэмульгирующему эффекту при расходе 150 г/т нефти КД весьма близок или даже имеет некоторые преимущества перед Диссольваном 4411 при обезвоживании и обессоливании нефтей Джаркурганского и Кокдумалакского месторождений. Обьем выделяемой воды за 2 часа при температуре 60ºС и расходе КД 150 г/т нефти в случае Джаркурганской нефти

составляет 95% от первоначальной против 90% в случае Диссольвана 4411 и 65% без деэмульгатора. При этом выделяется 92% солей от первоначального их содержания. Деэмульсация Кокдумалакской нефти составляет 97% по обезвоживанию и 94% по обессоливанию. Деэмульгатор КД является неионогенным ПАВ, его 1%-ный раствор при комнатной температуре снижает поверхностное натяжение воды до 38 мН/м.

Таблица 1. Результаты испытания деэмульгатора

Массовые соотношения реагентов	Температура реакции, (° С)	Время реакция (часы)	Остаточное содержание воды в Шеркентской нефти, (%)
Глицерин : ГМТА : H_2SO_4 : Олеиновая кислота 10:1:1:1	180- 190	4.5	1.0
Глицерин : ГМТА : H_2SO_4 : Олеиновая кислота 10:1:1:1	230- 250	4	0.5
Глицерин : ГМТА : Олеиновая кислота 10:1:1	120-140	5	1.5

Реагент, условно обозначенный «ДГМФ», означает-деэмульгатор, полученный на основе реакции конденсации глицерина, мочевины и формалина. Получены различные разновидности ДГМФ при различных мольных соотношениях взаимодействующих компонентов, продолжительности и температуры реакции. Оптимальные поверхностно-активные и деэмульгирующие свойства при обезвоживании и обессоливании указанных выше нефтей показали продукты, полученные при мольных соотношениях глицерина, мочевины и формалина 2.5:1:1, температуре реакции 120-140ºС и продолжительности процесса 5 часов. Под воздействием этого деэмульгатора при расходе 100 г/т. за 2 часа при 60ºС из Джаркурганской нефти выделяется 86% эмульгированной воды, 80% солей, а из Кокдумалакской нефти – 90% воды, 87% солей (таблица 2).

Таблица 2. Количество выделившейся воды (мл) из эмульсии при её разрушении под воздействием эмульгатора (расход 150 г/т) за определенное время (при 60ºС)

№	Деэмульгатор	Время, мин.								
		5	10	15	20	25	30	60	90	120
Нефть месторождения Кокдумалак										
1	Без деэмульгатора	0.0	0.0	1.2	2.1	3.6	4.5	5.8	6.5	6.8
2	Диссольван-4411	1.4	2.8	4.2	5.3	6.5	7.2	8.0	8.8	9.2
3	КД	1.8	3.2	5.8	6.7	7.6	8.8	9.0	9.2	9.7
4	ДГМФ	1.2	2.3	3.5	4.0	5.5	6.2	7.6	8.2	9.0
Нефть месторождения Джаркурган										
5	Без деэмульгатора	0.0	0.0	0.0	1.2	2.0	3.5	4.5	6.0	6.5
6	Диссольван-4411	1.2	2.5	4.0	5.0	6.5	7.0	7.8	8.6	9.0
7	КД	1.6	3.0	5.5	7.5	8.2	8.8	9.0	9.2	9.5
8	ДГМФ	1.0	2.0	3.2	3.7	4.1	6.0	7.5	8.0	8.6

Полученные деэмульгаторы при обезвоживании и обессоливании водонефтяных эмульсий проявляют высокие коллоидно-химические свойства, обусловленные их функциональностью (наличие аминных, амидных, гидроксильных и др. групп) с высокой взаиморастворимостью с нефтями (солюбилизация в дисперсиях). При этом им присущая поверхностная активность существенно ускоряют процесс деэмульсации водонефтяных дисперсий. Снижение поверхностного натяжения деэмульсационной системы является прямым доказательством ускорения процесса коалиценции диспергированной воды в нефтях.

Заключение. Таким образом, используя полупродукты местных производств можно решить проблему импортозамещения по деэмульгаторам местных нефтей при их обезвоживании и обессоливании путем разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий в их составе. По эффективности действия деэмульгаторы КД и ДГМФ не уступают импортируемому реагенту Диссольван-4411.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка природных газов. -М: Недра, 1975. -158с.
2. Катц Д.Л. Руководство по добыче, транспорту и переработке природногогаза. -М.: Недра, 1965. -674 с.
3. Соколов В.А. Методы анализа газов. -М.: Гостоптехиздат, 1958. -354 с. 4.
4. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. М.: Просвещение, 1982. -576с.
5. Мирзаахмедова М.А., С.С.Хамраев. Деэмульгаторы на основе полупродуктов химических производств //Материалы республиканской научно-технической конференции «Ингредиенты из местного и вторичного сырья для получения новых композиционных материалов» (10-11 апреля 2014) -С. 179
6. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. -М.-Л.:Госхимтехиздат, 1932. -321 с.
7. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. -М.: Химия, 1984. -252с.
8. Молчанова З.В. // Газовая промышленность. -1997. -№5. -С. 72-75.
9. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. -М.: Химия, 1975. -512 с.
10. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды. -М.: Недра, 1979. -320с.
11. Мирзаахмедова М.А., Юсупов Ф.М., Хамраев С.С. Физико-химические свойства неионогенных деэмульгаторов нефтеподготовки и коллоидно-химические свойства их растворов. //Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. IV республика илмий-амалий анжумани (Термиз 2014 й.). -С. 111-113

М. А. Мирзаахмедова, С. С. Хамраев, А. А. Алимов, Ф. М. Юсупов, Г. А. Байматова

СУВ НЕФЬТ ЭМУЛСИЯЛАРИНИ ДЕЭМУЛЬГАТОРЛАР ЁРДАМИДА СУВСИЗЛАНТИРИШ ВА ТУЗСИЗЛАНТИРИШ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиш.* Сув нефьт эмульсиясига глицерин, ГМТА ва олеин кислотаси асосли деэмульгаторни("КД") қўшиш билан нефтни сувсизлантириш ва тузсизлантириш жараёни самарадорлигиниошириш мумкин. "КД" – карбоксилдеэмульгатори карбон кислотаси ва глицеринни ГМТА ни парчаланиш реакциясда хосил бўлувчи махсулотлар билан конденсация реакцияси натижасида олинган.

Ишнинг мақсади. Сувнефт эмульсисини сувсизлантирирувчи ва тузсизлантирувчи деэмульгаторларни ўрганиш.

Махаллий ишлаб чиқариш яриммахсулотларини қўллаш, махаллий нефтларни таркибидаги барқарор сув нефт эмульсиясини сувсизлантириш ва тузсизлантиришда қўлланувчи деэмульгаторларни импорт ўрнини босиш муаммосни хал қилади.

Методолигя. Деэмульгаторлар ва дигидрат реагентларни синтез қилиш услубини ишлаб чиқиш бир қатор махаллий вазифалар (импорт ўрнини босиш, деэмульгаторларни олишни махаллийлаштирш технологиясини ишлаб чиқиш ва уларни тан нархинии пасайтириш) ни саноат синовларини ўтказиш ва технологияни тадбиқ қилиш вазифаларини хал қилади. Таклиф қилинаётган нефтларни сувсизлантирувчи ва тузсизлантирувчи деэмульгаторларни янги синтез қилиш услуби Гармистон, Феруза ва Шеркент конлари намуналарида текшириб кўрилди. Деэмульсация, сувсизлантириш ва тузсизлантириш жараёни турли шароитларда ўтади ва турли услубларда амалга оширилади.

Нефт таркибида юқори дисперс эмульсия холида бўлган озгина сув тиндириш холатидан ўтгандан сўнг мавжуд бўлган усуллар билан бутунлай тузсизлантриб бўлмайди. Деэмульсация, сувсизланитириш ва тузсизлантириш жараёни турли услубларда давом этади ва услублар орқали олиб борилади.

Илмий янгилиги. Ушбу таклиф этилаётган тажрибанинг янгилиги унинг турли конлардан (Гармистон,Феруза, шеркент ва х.к.) олинган нефтнинг юқори минераллашган сув дисперсияларини сувизлантириш ва тузсизланитришда деэмульгаторларни синтез қилишни янги услубларини жорий қилиш.

Илк бор деэмульгаторлар ва нефтни дегидратлаш реагентларини синтез қилиш услубларини яратиш бир қатор махаллий вазифаларни (импорт ўрнини босиш, деэмульгаторларни махаллий олиш технологиясини яратиш ва уларни тан нархини пасайтириш) синов тажриба ва технолгияни ўзлаштириш кабиларни хал қилади.

Олинган натижалар. Деэмульгаторни тажриба синов натижалари кўрсатилган. Самарадорлиги бўйича КД ва ДГМФ деэмульгаторлари импорт қилинаётган Диссолвандан қолишмайди.

Калит сўзлар: сувсизлантириш, тузсизлантириш, деэмульсация, деэмульгациялаш, эмульсиялар

Хусусиятлари:

-илк бор глицерин, ГМТА ва олеин кислотаси асосида деэмульгатор (“КД”) олинди;

-нефтни сувсизлантириш ва тузсизлантиришга мўлжалланган.

M. Mirzaakhmedova, S. Khamraev, A. Alimov, F. Yusupov, G. Baymatova

DEHYDRATION AND DESALINATION OF WATER EMULSIONS WITH EMULSION BREAKERS

Abstract. *Background.* Adding a water-oil emulsion demulsifier ("KD") based on glycerin, GMTA and oleic acid, we can increase an effectiveness of dehydration and desalting process. "KD" is a karboksildeemulgator obtained by condensation reaction of a carboxylic acid with glycerol and GMTA decay products.

Purpose. The aim of the research is to study demulsifiers created for dehydration and desalting of aqua-oil emulsions. Use of semi-local products solves a problem of import substitution by local oil emulsion breaker at crude oil dehydration and desalting by destroying the stable water-oil emulsions in their composition.

Methodology. Development of emulsion breakers and oil dehydrating reagents’ syntheses methods contributes to the local issues solutions such as import substitution, development of domestic technology of emulsion breakers and reducing their cost, pilot trials tests and industrial technology creature. The proposed new demulsifier’s synthesis methods of dewatering and desalination of oil dispersions were applied on oils samples at Garmiston, Feruza, Sherkent fields. The processes of demulsification, dehydration and desalting proceed in a variety of conditions and are being implemented in different ways. The low water oil samples present as dispersed emulsions, held aging step, and it is almost impossible completely to desalt them by existing methods.

Originality. The novelty of the proposed development consists in new methods of syntheses of a number of demulsifiers for dehydration and desalination of highly saline aqueous dispersions of oil on concrete examples of samples from various oil deposits (Garmiston, Feruza, Sherkent et al.). For the first time the creation of syntheses methods for emulsion breakers and oil dehydrating reagents creature promote a number of local issues solutions such as import substitution, development of domestic technology of emulsion breakers and reducing their cost, pilot tests and industrial technology developments.

Findings. Demulsifier’s tests results are offered and discussed. According to their effectiveness, the demulsifiers CD and DGMP do not inferior to imported reagent Dissolvan-4411.

Keywords: dehydration, desalting, demulsification, emulsions.

Highlights:

-for the first time demulsifiers basing on glycerin, GMTA, oleic acid are obtained;

-they are designed for oil dehydration and desalting.

ДАЛИМОВ ДАВРОНБЕК НИГМАНОВИЧ ХОТИРАСИГА БАҒИШЛАНАДИ (12.02.1948 – 13.02.2017)

Ўзбекистон кимё фани оғир жудоликка учради. Кимё фанлари доктори, профессор, Ўзбекистонда хизмат кўрсатган ихтирочи ва рационализатор Далимов Давронбек Нигманович 2017 йилнинг 13 февраль куни узоқ давом этган оғир касалликдан сўнг вафот этди.

Д. Н. Далимов 1948 йил Тошкентда, зиёлилар оиласида дунёга келди. 1971 йил Тошкент давлат университети кимё факультетини тамомлагач, илмий фаолиятини академик А. А. Абдуваҳобов раҳбарлигида табиий бирикмалар кимёси лабораториясида бошлади. У ўзининг илмий фаолиятини 1973-1991 йиллар мобайнида ЎзР ФА Биоорганик кимё институтида кичик илмий ходим, катта илмий ходим лавозимларида давом эттирди. Бу йиллар мобайнида номзодлик (1980) ва докторлик (1991) диссертацияларини муваффақиятли ҳимоя қилди ва 1993 йилда унга профессор унвони берилди.

Унинг кенг илмий дунёқарашга эгалиги, ташкилотчилик ва принципиаллик хислатлари аввал институт илмий котиби, кейинроқ эса ЎзР ФА Президиумида илмий тадқиқотларни ташкил қилиш ва координациялаш бўлими мудири лавозимларида ишлаган кезларида яққол кўринди. 1997 йилдан умрининг охиригача ЎзР ФА Биоорганик кимё институти Полифеноллар лабораториясининг мудири лавозимида ишлаш билан бирга илмий-педагогик фаолиятда ҳам фаол қатнашди. Яъни, у 1998 йилдан то умрининг охиригача Ўзбекистон Миллий университети Табиий бирикмалар кимёси кафедрасида мудир (2005-2012 йй), профессор (1998-2005, 2012-2017 йй) лавозимларида педагогик фаолият олиб борди. Унинг кафедра мудири лавозимида фаолият кўрсатган даврида табиий бирикмалар кимёси бўйича ишлаб чиқилган Давлат таълим стандартлари, фанларнинг намунавий ва ишчи ўқув дастурлари такомиллаштирилди ва айримлари янгидан яратилди. Профессор Д. Н. Далимов саъйи ҳаракатлари натижасида Кимё факультети бакалавриатининг "Табиий бирикмалар кимёси" йўналиши, магистратуранинг "Кимёни ўқитиш методикаси" каби мутахассисликлар очилди. Шунингдек у 8 та фан доктори ва 15 та фан номзодлик диссертацияларига илмий раҳбарлик қилган.

Д. Н. Далимов биоорганик кимё, табиий ва физиологик фаол бирикмалар кимёси, хусусан, алкалоидлар, полифеноллар, терпеноидлар кимёси, уларни ажратиб олиш ва модификациялаш соҳасида йирик, кўзга кўринган олим бўлиб, унинг илмий изланишлари табиий бирикмалар асосида интерферон индукторлари, гемостатик ва тўқималарни тез тикловчи воситаларни, яллиғланишга, вирусли, герпетик касалликларга, хламидия инфекцияларига, диареяга карши препаратларни тиббиёт амалиётига тадбиқ этишга бағишланган эди.

Бундан ташқари, профессор Д. Н. Далимов ЎзР Вазирлар Махкамаси хузуридаги Фан ва технологияларни ривожлантиришни мувофиқлаштириш қўмитаси томонидан тасдиқланган қатор фундаментал, амалий ва инновацион, "ИНТАС-ЎЗБЕКИСТАН", STCU (АҚШ), Ўзбекистон-Хитой халқаро илмий лойиҳаларга раҳбарлик қилган.

Профессор Д. Н. Далимовнинг илмий фаолияти самараси унинг муаллифлигидаги 400 дан ортиқ илмий ишлар, жумладан, 50 дан ортиқ муаллифлик гувоҳномалари ва патентларда, 2 та монография, 2 та услубий қўлланма, ҳамда унинг бевосита раҳбарлигида дори воситалар яратишга бағишланган 16 та меъёрий-техник хужжатларда акс этган.

Юқоридаги меҳнатларининг эвазига унга 2002 йилда "Ўзбекистон Республикасида хизмат кўрсатган ихтирочи ва рационализатор" фахрий унвони берилган эди.

Д. Н. Далимов. узоқ йиллар мобайнида Ўзбекистон Миллий Университети Кимё факультети ва Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси Биоорганик Кимё институти қошидаги фан доктори илмий даражасини берувчи Илмий кенгашларнинг аъзоси бўлган.

Д. Н. Далимов – принципиал, ишга чанқоқ, тўғри сўз, ўзи ва шогирдларига талабчан, меҳрибон, эътиборли устоз бўлиб, ўзининг самимийлиги ҳамда масъулиятлилиги ва жамоат ишларида фаол иштирок этиши билан яққол ажралиб турар эди.

Кимё фанлари доктори, профессор Д. Н. Далимовнинг ёркин хотираси унинг ҳамкасблари ва шогирдлари қалбида мангу қолади.

ЎзР ФА акад.О. С. Содиқов номидаги биоорганик кимё институти

Содержание

Физичекая химия

М. Р. Ибрагимова, Т. А. Азизов, А. Г. Погосян, О. И. Семенова. Комплексные соединения никотината кальция с амидами 3
Д. Ж. Жумаева. Физико-химические и адсорбционные свойства угольных адсорбентов 9
М. У. Каримов, А. Т. Джалилов, Н. А. Самигов. Исследование дифференциально-термических анализов полученных супер- и гиперпластификаторов 16
А. Т. Джалилов, Х. Х. Тураев, Ш. А. Касимов, Ф. Б. Эшкурбонов. Изучение кинетических свойств полученного комплексообразующего анионита 21

Неорганическая химия

Ш. Ш. Даминова, С. А. Талипов, З. Ч. Кадирова, Х. Т. Шарипов. Синтез, свойства и кристаллическая структура комплекса кадмия с 2-амино-1-метилбензимидазолом и диизопропилдитиофосфатом 27
Ф. И. Эркабаев. Исследование влияния щелочных сточных вод на степень восстановления ионов хрома(VI) 36
Е. Т. Сафаров, В. П. Гуро, М. А. Ибрагимова. Реактор псевдоожиженного слоя для обжига молибденитового концентрата. Часть 1 42
У. К. Алимов, Ш. С. Намазов, А. М. Реймов. Реологические свойства кальцийфосфатных и монокальцийфосфатных пульп, являющихся промежуточными продуктами двойного суперфосфата 48
Д. Г. Пак, А. А. Маматалиев, Ш. С. Намазов, А. Р. Сейтназаров, Б. М. Беглов. Азотфосфоркалийсодержащие удобрения на основе аммиачной селитры, фосмуки Центральных Кызылкумов, местного хлорида калия и их физико-химические и товарные свойства 59

Органическая химия

Ш. Ш. Хакимов, Й. С. Савриев, К. Х Мажидов. Исследование особенностей строения некоторых масличных семян местных сортов 67
Г. З. Джахангирова, П. М. Турсунходжаев, Н. К. Айходжаева, Д. А. Гафурова. Использование растительных добавок в производстве хлеба из муки с пониженными хлебопекарными свойствами 72
Б. Н. Аманов, К. Х. Мажидов. Функциональные свойства белков из пшеничных отрубей 78
М. А. Мирзаахмедова, С. С. Хамраев, А. А. Алимов, Ф. М. Юсупов, Г. А. Байматова. Обезвоживание и обессоливание водонефтяных эмульсий с применением деэмульгаторов 84

Посвящается памяти Далимова Давронбека Нигмановича (12.02.1948 – 13.02.2017) 89

Мундарижа

Физикавий кимё

М. Р. Ибрагимова, Т. А. Азизов, А. Г. Погосян, О. И. Семенова. Калций никотинатнинг амидлар билан координацион бирикмалари 3
Д. Ж. Жумаева. Кўмир адсорбентларининг физик-кимёвий ва адсорбцион хусусиятлари 9
M. U. Karimov, A. T. Djalilov, N. A. Samigov. Olingan super- va giperplastifikatorlarning differensial termik tahlillarini tadqiq etish 16
A. T. Djalilov, X. X. Turaev, Sh. A. Kasimov, F. B. Eshkurbonov. Olingan kompleks hosil qiluvchi anionitning kinetik xossalarini o'rganish 21

Ноорганик кимё

Ш. Ш. Даминова, С. А. Талипов, З. Ч. Кадирова, Х. Т. Шарипов. Кадмийнинг 2-амино-1-метилбензимидазол ва диизопропилдитиофосфат билан комплекси синтези, хоссаси ва кристалл структураси 27
Ф. И. Эркабаев. Хром(VI) ионларинг кайтарилиш даражасига ишқорли оқава сувларнинг таъсирини ўрганиш 36
Е. Т. Сафаров, В. П. Гуро, М. А. Ибрагимова. Молибден концентратини куйдириш учун сохта қайновчи қатлам реактори. 1 қисм 42
У. К. Алимов, Ш. С. Намазов, А. М. Реймов. Қўш суперфосфат олишда ҳосил бўладиган кальцийфосфат ва монокальцийфосфат бўтқаларининг реологик хоссаларини тадқиқ қилиш 48
Д. Г. Пак, А. А. Маматалиев, Ш. С. Намазов, А. Р. Сейтназаров, Б. М. Беглов. Аммиакли селитра, Марказий Қизилқум фосфорит уни ва калий хлориди асосида азотфосфоркалийли ўғитлар ҳамда уларнинг физик кимёвий ва товар хоссалари 59

Органик кимё

Ш. Ш. Хакимов, Й. С. Савриев, К. Х. Мажидов. Маҳаллий мойли ашёларнинг айрим тузилиш хусусиятларини ўрганиш 67
Г. З. Джахангирова, П. М. Турсунходжаев, Н. К. Айходжаева, Д. А. Гафурова. Паст нонвойлик хоссали ундан нон ишлаб чиқаришда ўсимлик қўшимчаларини қўллаш 72
Б. Н. Аманов, К. Х. Мажидов. Буғдой муртакларининг оксилларини функционал хоссалари 78
М. А. Мирзаахмедова, С. С. Хамраев, А. А. Алимов, Ф. М. Юсупов, Г. А. Байматова. Сув нефьт эмулсияларини деэмульгаторлар ёрдамида сувсизлантириш ва тузсизлантириш 84

Далимов Давронбек Нигманович хотирасига бағишланади (12.02.1948 – 13.02.2017) 89

Contents

Physical chemistry

M. R. Ibragimova, T. A. Azizov, A. G. Pogosyan, O. I. Semenova. Complex compounds of calcium nicotinate with amides 3
D. J. Jumaeva. Physicochemical and adsorptive properties of coal adsorbents 9
M. U. Karimov, A. T. Djalilov, N. A. Samigov. Differential thermal research of the obtained super- and hyperplasticizers 16
A. T. Djalilov, X. X. Turaev, Sh. A. Kasimov, F. B. Eshkurbonov. Study of kinetic properties of the complexing anion exchangers 21

Inorganic chemistry

Sh. Sh. Daminova, S. A. Talipov, Z. C. Kadirova, Kh. T. Sharipov. Synthesis, properties and crystal structure of cadmium diizopropyldithiophosphate with 2-amino-1-methylbenzimidazole complex 27
F. I. Erkabaev. Study the effect of alkaline wastewater on degree of reduction of chromium(VI) ions 36
E. T. Safarov, V. P. Guro, M. A. Ibragimova. Fluidized bed reactor for molybdenite concentrates roasting. Part 1 42
U. K. Alimov, Sh. S. Namazov, A. M. Reymov. Rheological properties of calcium-phosphate and monobasic calcium phosphate slurries being byproducts of double superphosphate 48
D. G. Pak, A. A. Mamataliyev, Sh. S. Namazov, A. R. Seytnazarov, B. M. Beglov. Nitrogen, phosphorus, potassium containg fertilizers on the basis of ammonium nitrate, phosphorite flour of Central Kyzylkum, local potassium chloride and their physicochemical, commodity properties 59

Organic chemistry

Sh. Sh. Hakimov, Y. S. Savriyev, K. H. Majidov. Research of features of structure of some olive seeds of local grades 67
G. Z. Djahangirova, P. M. Tursunhodjaev, N. K. Aykhodjhaeva, D. A. Gafurova. Use of vegetative additives in the breadmaking from flour with the downgraded baking properties 72
B. N. Amanov, K. H. Majidov. Functional properties of albumins from wheaten bran 78
M. Mirzaakhmedova, S. Khamraev, A. Alimov, F. Yusupov, G. Baymatova. Dehydration and desalination of water emulsions with emulsion breakers 84

Dedicated in memory of Dalimov Davronbek Nigmanovich (12.02.1948 – 13.02.2017) 89

Подписано в печать 15.12.2016.
Формат 60×84 1/8. Бумага «Бизнес».
Объем 5.75. Тираж 100. Заказ №533.

Отпечатано в минитипографии Управделами АН РУз:
100047, Ташкент, ул. академика Я. Гулямова, 70а.