



УДК. 66.065.2:546

Фируза АБДИЕВА,
Базовый докторант Национальный университет Узбекистана
E-mail: firuzaanalitika@gmail.com
Абдурахим НАБИЕВ,
Доцент Ташкентский химико-технологический институт

По рецензии к.т.н., профессор Н.Усанбоев Институт общей и неорганической химии УзРФА

ОБРАБОТКА КОАГУЛЯНТАМИ ЖИДКОГО ОТХОДА КУНГРАДСКОГО СОДОВОГО ЗАВОДА

Аннотация

Мы знаем, что на сегодняшний день переработка промышленных отходов и превращение их в готовую продукцию является одной из важнейших задач. В статье отмечена обработка жидкого отхода Кунградского содового завода с помощью коагулянтами.

Ключевые слова: Коагуляция, дистиллерная жидкость, метод Солве, центрифугат.

PURIFICATION OF LIQUID WASTE FROM THE KUNGRAD SODA PLANT USING COAGULANTS

Annotation

We know that today the processing of industrial waste and turning it into finished products is one of the most important tasks. The article notes the treatment of liquid waste from the Kungrad soda plant using coagulants.

Key words: Coagulation, distiller liquid, Solvay method, centrifugate.

QO'NG'IROT SODA ZAVODINING SUYUQ CHIQUINDILARINI KOAGULYANTLAR BILAN TOZALASH

Annotatsiya

Bugungi kunda sanoat chiqindilarini qayta ishlash va ularni tayyor mahsulotga aylantirish eng muhim vazifalardan biri ekanini bilamiz. Maqolada Qo'ng'iro't soda zavodining suyuq chiqindilarini koagulyantlar yordamida qayta ishlash keltirilgan.

Kalit so'zlar: Koagulyatsiya, distiller suyuqligi, Solve usuli, sentrifugat.

Введение. Коагуляция – это слипание мелких частиц очищаемой жидкости в более крупные фракции под воздействием внешнего силового поля в процессе перемешивания и теплового воздействия. В качестве коагулянта используют также соли железа, магния и алюминия. В результате реакции гидролиза образуются малорастворимые в воде гидроксиды железа, магния и алюминия, сорбируемые на развитой хлопьевидной поверхности взвешенные, коллоидные и мелкодисперсные вещества. При благоприятных условиях они оседают на дно и образуют осадок [1]. Коагуляция – один из основных методов предварительной очистки воды - является сложной совокупностью физико-химических процессов, которые характеризуют превышение силами молекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы сил электростатического отталкивания. Упрощенные представления о коагуляции, как о «механическом захвате» загрязнений осаждающимися хлопьями или как о следствии появления в системе новой кинетически неустойчивой фазы, не позволяют в полной мере отразить всей совокупности явлений процесса [2]. Исследованиями процессов коагуляции природных вод в присутствии контактных сред занимались такие ученые, как Д.М. Минц, В.З. Мельцер, Е.Д. Бабенков, Р.И. Аюкаев, М.Г. Журба, Ж.М. Говорова, Е.Ф. Кургаев, А.В. Бутко, В.А. Лысов, В.А. Михайлов, Ю.Л. Сколупович, Е.Л. Войтов и др. Установлено, что сульфат алюминия обладает большей эффективностью, чем соли железа, при удалении из воды дубильных и гуминовых веществ. Попутно с обесцвечиванием воды происходит заметное снижение ее окисляемости. Все коагулянты можно классифицировать на органические и неорганические. К органическим относят низкомолекулярные водорастворимые полимеры, такие как полиамины, дициандиамидные и меламиноформальдегидные смолы. Данные соединения эффективны, они практически не влияют на pH сточной воды, для очистки достаточно небольших доз. Однако они имеют высокую цену, сырьевая база для их производства ограничена. Неорганические коагулянты получили более широкое применение в промышленных объемах, что связано с их универсальностью, распространенностью и низкой стоимостью. Минеральные коагулянты представлены солями алюминия, железа и их смесями, значительно реже используются соли магния, титана, цинка [3, 4, 5].

Железосодержащие коагулянты. Из железосодержащих коагулянтов используют, главным образом, хлорид железа, сульфат железа. $FeCl_3$, представляющий собой мелкие кристаллы фиолетового цвета с темно-зеленым оттенком с металлическим блеском, очень гигроскопичен, поэтому чаще встречается в форме кристаллогидрата $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Товарный продукт выпускается двух сортов, содержащих соответственно не менее 97,3 и 95 % $FeCl_3$ [6].

Сульфат закиси железа $Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$ — зеленовато-голубые кристаллы, окисляющиеся на воздухе с образованием основного сульфата железа (III) $Fe(OH)(SO_4)$. Товарный продукт содержит от 47 до 53 % $Fe(SO_4)$ [7, 8].

Соли железа обеспечивают наилучшую коагуляцию при pH 3,5–6,5 или 8,0–11,0, что является преимуществом их применения. Помимо этого, коагулянты на основе железа не теряют своей коагулирующей способности даже при низких температурах воды. К недостаткам можно отнести необходимость точной дозировки коагулянта, так как избыток может приводить к значительному повышению концентраций катионов и соединений железа в очищенной воде [9].

Алюмосодержащие коагулянты. Сульфат алюминия (очищенный) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ выпускается в трех сортах. Сульфат алюминия высшего сорта представляет собой сыпучий белый материал с содержанием Al_2O_3 не менее 16 %, первый и второй сорт – это не слеживающиеся пластины, куски, брикеты с содержанием Al_2O_3 16 и 15 % соответственно [8, 9]. Данный коагулянт эффективен при pH 5–7,5, при этом он обладает высокой чувствительностью к изменению pH и температуры воды, что является существенным недостатком. Однако сульфат алюминия имеет невысокую стоимость, прост в обращении, обладает практически неограниченным сроком хранения и хорошей растворимостью. Это один из самых распространенных коагулянтов [9].

Смешанные коагулянты. Недостатки железосодержащих и алюмосодержащих коагулянтов можно минимизировать, если использовать смешанные коагулянты. Смешанный алюможелезный коагулянт представляет собой смесь растворов $FeCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ в соотношении 1:1, возможны и другие соотношения в зависимости от условий работы очистных сооружений и характера сточных вод [10]. Очистка сточных вод — одна из самых острых экологических проблем современной промышленности. В ходе эксперимента были определены оптимальные дозы коагулянтов (сульфат закиси железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 300 мг/л, хлорное железо $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ — 250 мг/л, сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 300 мг/л, смешанный коагулянт $FeCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ (1:1) — 150 мг/л. Среди них был выбран наиболее эффективный коагулянт — сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ — 300 мг/л. Цель исследования — подбор оптимальных реагентов и их доз для процессов коагуляционной очистки сточных вод Кунградского содового завода. «Кунградский содовый завод» - единственное в Центральной Азии предприятие, производящее кальцинированную соду. Кунградский содовый завод расположен в республике Каракалпакстан в поселке Елебад. Уникальная производственная технология завода состоит из нескольких сложных этапов. Основное сырье - озерная соль, добываемая из рудника Барсакельмес, находящегося на плато Устюрт. Применяемый в производстве известняк тоже отличается высоким качеством. В настоящее время завод ежегодно производит 200 тысяч тонн соды. Продукция применяется в качестве основной химической добавки при изготовлении стекла, моющих средств, в цветной металлургии, легкой промышленности, при водоочистительных работах. В настоящее время в промышленности для получения кальцинированной соды применяются метод Сольве. Метод Сольве является недорогим, широко распространенным и легко добываемым. Реакции осуществляются при невысоких температурах и близких к атмосферному давлению. Способ хорошо изучен, технологические процессы отлажены и устойчивы. Получаемая кальцинированная сода имеет высокое качество при сравнительно низкой стоимости. Но основным недостатком метода Сольве является образование большого количества жидких отходов, так называемой дистиллерной жидкости, что свидетельствует о недостаточно эффективном использовании исходного природного сырья. На 1 т произведенной кальцинированной соды приходится примерно 9–10 м³ дистиллерной жидкости. Жидкий отход содового производства выбрасываются в земельные участки недалеко от завода. Это влияет в окружающую среду [11].

Методы исследования: Для исследования использовались приборы ИК-Фурье спектрометр Япония, Шимадзу “IRAffinity-1”, высокопроизводительный, энергодисперсионный, рентгеновский, флуоресцентный спектрометр Япония, Rigaku NEX CG EDXRF, дистиллерная жидкость Кунградского содового завода, коагулянты.

Результаты и обсуждение: Дозы различных коагулянтов и величины мутности жидкого отхода при их использовании

Таблица 1.

Используемый коагулянт	Доза (оптимальная) мг/л	Остаточная мутность,
Сульфат закиси железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	300	60
Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	300	57
Хлорное железо $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	250	20
Смешанный коагулянт $FeCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$	150	20
Полиоксихлорид алюминия $Al_2(OH)_2Cl_6H_2O$	200	10

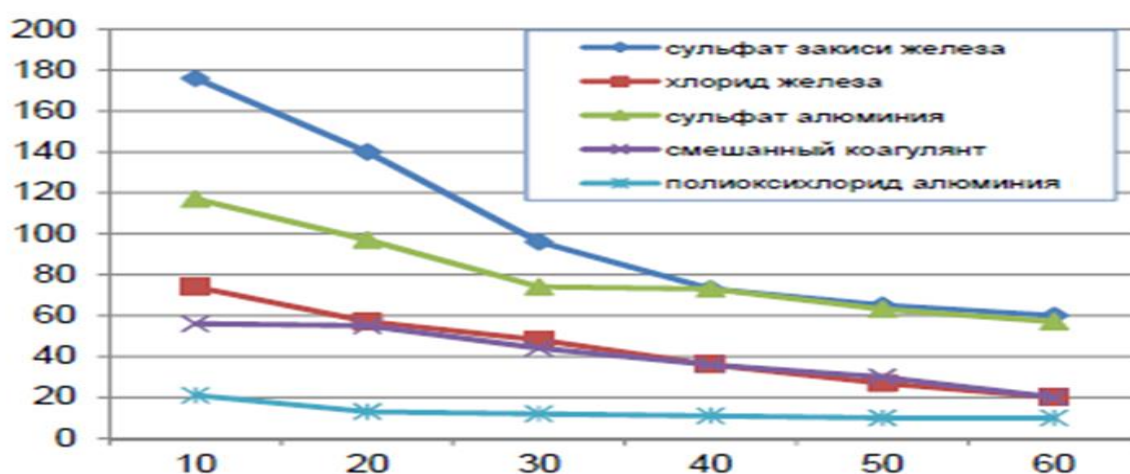


Рис. 1. Изменение мутности от времени отстаивания для оптимальных доз всех коагулянтов

Элементный состав жидкого отхода и пробы после коагуляционной обработки.

Таблица 2.

1.	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ %	0.125	0.25	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, мл	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3.	Жидкий отход, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
4.	Осадок, см	1	1.5	1.75	2	3	3.5	4	4.5	5	5.5	5.75	6	6.5

Таблица 3.

№	Компонент	Показатель pH	S%	Cl%	Ca%	Cu%	Zn%	Sr%	H ₂ O%
1	Центрифугат дис.жидкости	12,5	0.17	9.01	3.96	0.000517	0.000482	0.00163	86.8
2.	Осадок дис.жидкости	12.5	1.93	40.4	25.3	0.0073	0.0012	0.0155	32.05
3.	КОДЖ 0.125% Al ₂ (SO ₄) ₃	7,25	0.0356	4.98	2.11	0.000626	-	0.00129	92.9
4.	КОДЖ 0.25% Al ₂ (SO ₄) ₃	7.18	0.0502	5.02	2.13	0.000623	0.000308	0.0011	92.8
5.	КОДЖ 0.5% Al ₂ (SO ₄) ₃	6.6	0.121	5.98	2.65	0.000688	-	0.00168	91.2
6.	КОДЖ 1% Al ₂ (SO ₄) ₃	3,80	0,33	4,61	2,17	0,00061	-	0,00129	92,9
7.	КОДЖ 3% Al ₂ (SO ₄) ₃	3,55	0,135	4,73	1,57	0,000748	0,000343	0,000998	93,6
8.	КОДЖ 5% Al ₂ (SO ₄) ₃	3,40	0,241	4,71	1,26	0,000632	0,000283	0,000914	93,8
9.	КОДЖ 7% Al ₂ (SO ₄) ₃	3,20	0,206	4,78	0,866	0,000692	0,00029	0,000829	94,1
10.	КОДЖ 10% Al ₂ (SO ₄) ₃	3,00	0,241	4,83	0,387	0,000623	-	0,000562	94,5

Заклучение. При исследовании жидкого отхода Кунградского содового завода установлены наиболее эффективные коагулянты. Для всех реагентов определены оптимальные дозы. Наилучшие результаты были достигнуты при коагуляции жидкого отхода с применением в качестве коагулянта позволяющих добиться снижения мутности. Работа имеет непосредственную практическую значимость, так как ее результаты могут быть использованы для совершенствования процессов очистки жидкого отхода на «Кунградский содовый завод».

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://prom-water.ru/articles/koagulyaciya-stochnyh-vod>
2. Алексеева, Л.П. Оценка эффективности применения оксихлорида алюминия по сравнению с другими коагулянтами / Л.П. Алексеева // Водоснабжение и санитарная техника. - 2003. - № 2.
3. Драгинский, В. Л., Алексеева, Л. П. и Гетманцев, С. В. (2005). Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: б. и., 576 с.
4. Пазенко, Т. Я. и Колова, А. Ф. (2010). Обработка промывных вод фильтров водоподготовки. Известия вузов. Строительство, № 9, сс. 65–68.
5. Wang, B., Shui, Y., He, M. and Liu, P. (2017). Comparison of flocs characteristics using before and after composite coagulants under different coagulation mechanisms. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 121, pp. 107–117. DOI: 10.1016/j.bej.2017.01.020.
6. Бабенков, Е.Д. Влияние перемешивания воды на физические параметры коагулированной взвеси / Е.Д. Бабенков // Химия и технология воды. - 1980. -№ 5. - т. 2.
7. Бабенков, Е. Д. (1977). Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 356 с.
8. Качалова, Г. С. (2018) Использование современных коагулянтов и флокулянтов в процессе коагулирования сточных вод. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, № 2, сс. 23–27.
9. Бабенков, Е.Д. Очистка воды коагулянтами /Е.Д. Бабенков. - М.: Недра, 1977. - 356 с.
10. Бабенков, Е.Д. Влияние степени дисперсности примесей на физические параметры коагулированной взвеси / Е.Д. Бабенков // Химия и технология воды. -1983. - № 1.- т. 5.
11. Абдиева Ф.И., Набиев А.А. Low efficiency in the treatment of liquid waste from the Kungrad soda plant with ion exchangers // *Universum: Химия и биология. Электрон. научн.журн.*, 2022 - № 9 (99). - С.38-40. URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/14151>
12. Аэров, М.Э. Аппараты со стационарным зернистым слоем / М.Э. Аэров, О.М. Тодес, Д.А. Наринский. - Л.: Химия (ЛО), 1979. - 176 с.
13. Аюкаев, Р.И. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды: Справочное пособие / Р.И. Аюкаев, В.З. Мельцер. - Л.: Стройиздат (ЛО), 1985. - 120 с.



УДК: 541.49+ 546.30

Гулчехра АБДУЛЛАЕВА,

Преподаватель Национального университета Узбекистана

E-mail: (abdullayevag615@gmail.com),

Сардор МУРОДОВ,

Студент химического факультета Национального университета Узбекистана

Шахло ДАМИНОВА,

профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА (II) С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

Аннотация

Синтезированы и исследованы комплексные соединения цинка, кадмия и свинца с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Состав и строение полученных комплексных соединений установлены методами ICP-OES, рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, ИК-спектроскопии, дифференциально-термическим анализом, а также квантовохимическими расчетными методами. Были установлены, что в комплексах M:L вступает в реакцию в соотношениях 1:2.

Ключевые слова. комплексное соединение, ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, SEM-EDX, ICP-OES, термический анализ.

1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL BILAN RUX, KADMIY VA QO'RSHINCH (II) LARNING KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

1-(2-piridilazo)-2-naftol bilan rux, kadmiy va qo'rg'oshinning kompleks birikmalari sintez qilindi va tadqiq qilindi. Olingan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishi ICP-OES, rentgen-fluoresent tahlili, energo-dispersion analizli skanerlovchi elektron mikroskop, IQ-spektroskopiya, differensial termik tahlillar, shuningdek kvant kimyoviy hisoblash usullari bilan aniqlandi. Komplekslarda M:L 1:2 nisbatda reaksiyaga kirishishi aniqlandi.

Kalit so'zlar. kompleks birikma, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ionlari, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, SEM-EDX, ICP-OES, termik tahlil

SYNTHESIS AND RESEARCH OF COMPLEX COMPOUNDS OF ZINC, CADMIUM AND LEAD (II) WITH 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL

Annotation

Complex compounds of zinc, cadmium and lead with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol were synthesized and studied. The composition and structure of the obtained complex compounds were determined by ICP-OES, X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy with energy dispersive analysis, IR spectroscopy, differential thermal analysis, as well as quantum chemical calculation methods. It was found that in complexes M:L reacts in a ratio of 1:2.

Keywords. complex compound, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ions, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, SEM-EDX, ICP-OES, thermal analysis.

Введение. Важнейшей задачей современной химии комплексных соединений – это направленный синтез веществ с определенными свойствами и строением. Решение этой задачи невозможно без проведения постоянных исследований взаимосвязи состава, структуры и свойств. К концу двадцатого века химия гетероциклических соединений стала интенсивно развивающейся областью органической химии. Этому способствовало то, что многие азотсодержащие гетероциклы являются высокоэффективными лекарствами.

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN) представляет собой гетероциклическое азосоединение, которое образует внутреннюю, в основном красноватые, нерастворимые в воде хелаты с большим количеством ионов переходных металлов с ионом металла-соотношения лигандов 1:1 или 1:2. PAN использовался как хелатирующий осадитель, флокулянт, вспомогательный комплексообразователь, как лиганд для закрепления на других носителях с целью введения хелатирующее свойство, а также селективность [1-3]. Роль PAN в различных техниках предварительное концентрирование, а именно со осаждение, мембранная фильтрация, микроэкстракция, температура помутнения экстракции и твердофазной экстракции. PAN влияет на оптимальную экспериментальные параметры, а именно pH, температура, время, количество, предел допуска [4].

Целью работы является разработка методики синтеза и получение новых комплексных соединений ацетатов металлов с 1-(2- пиридилазо)-2-нафтолом (L), изучение состава и строения синтезированных соединений методами квантовохимический расчет, SEM-EDX, термического и ИК-спектроскопии.

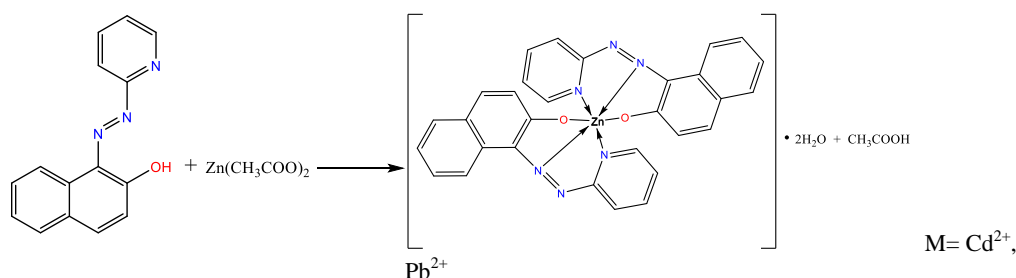
Объекты и методы исследования. В работе использовали ацетаты цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) - все марки «ч.д.а.». Используемые в работе органические реагенты и растворители очищали и высушивали.

Квантовохимические расчеты молекул лиганда и синтезированных комплексов были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с помощью программного пакета GAUSSIAN 09. Использовался гибридный обменный трехпараметрический функционал плотности Бекке - B3LYP. В качестве атомных базисных наборов были использованы базисы 6-31G и 6-311+G(d, p). Визуализация полученных результатов осуществлялась в программе GAUSS VIEW 6.0.16. Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на ICP-OES спектрометре

(Thermo Scientific iCAP7400 DuoView, США). Количество углерода, азота, кислорода и металла в полученных комплексных соединениях также определяли методом SEM-EDX (Jeol IT 100 LA, Япония). ИК спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 cm^{-1} на спектрометре Spectrum-GX фирмы «SHIMADZU» (Япония), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 13 мм с разрешением 4 cm^{-1} .

Взаимодействием этанольных растворов лиганда L с соответствующими солями металлов Zn(II), Cd(II), Pb(II) в мольном соотношении L:M=2:1 получены комплексы с формулой $[\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где: M – Cd(II), Zn(II), и Pb; L – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол.

Синтез комплексных соединений $[\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза комплексного соединения цинка(II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (L) к ярко-красному раствору 0,002 моль лиганда в спирте добавляли водный раствор 0,001 моль ацетата цинка (мольное соотношение M:L 1:2) и постоянно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин с помощью магнитной мешалки, раствор образовывал темно-красно-коричневый осадок. Отфильтровали, несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.



Аналогично были синтезированы комплексные соединения ацетатных солей Cd(II) и Pb(II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.

Результаты и обсуждение. Синтезированный лиганд характеризуется наличием в его составе различных функциональных групп, обладающих несколькими донорными атомами. Для того, чтобы вести целенаправленный синтез комплексов, проведен квантово-химический расчет реакционной способности синтезированного лиганда квантово-химическим методом в пакете программ Gaussian 09 [5-6]. Ниже приведены некоторые физико-химические параметры оптимизированной системы.

Таблица 1

Некоторые физико-химические параметры оптимизированной молекулы L

Энергия системы, Ha	Диполь момент, Debye	Полярность, а.у.	T, K	P, at. m.	E _T , kkal/mol	C _v , kal/mol-K	S, kal/mol-K
-817,654956	4,541019	188,950766	298,150	1	138,671	65,295	128,213

Отрицательные эффективные заряды донорных атомов молекулы-лиганда показали, что кислород гидроксильной группы молекулы L (-0,563), а также атомы азота пиридинового кольца и азота (-0,456, -0,249 и -0,261) имеют высокие отрицательные значения эффективного заряда (рис. 1). Это показывает теоретическую вероятность координации этих атомов. Атомы азота можно расположить в следующем порядке по возможности образования координационной связи по величине отрицательного эффективного заряда в молекуле L: N1 → N2 → N3.

Таблица 2. Распределение отрицательного эффективного заряда молекулы L

№	Лиганд	$\delta_{\text{eff}}\text{N}^1$	$\delta_{\text{eff}}\text{N}^2$	$\delta_{\text{eff}}\text{N}^3$	$\delta_{\text{eff}}\text{O}$
1	PAN	-0,249	-0,261	-0,456	-0,563

Распределение отрицательного эффективного заряда и молекулярный электростатический потенциал (МЭП) молекулы L представлены на рис. 1, а, б.

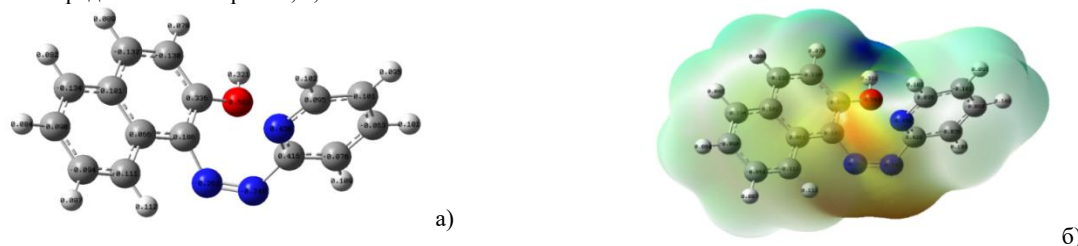


Рис. 1. Отрицательный эффективный заряд (а) молекулы L и молекулярный электростатический потенциал (б)

Из вышесказанного можно сделать вывод, что молекула L проявляет тридентность за счет N1, N2 и N3, которые имеют высокую электронную плотность. В рамках теоретических квантово-химических исследований определены состояние молекулярных орбиталей L в основном и возбужденном состояниях и энергетические параметры электронных возбуждений. В таблице 3 приведены энергии фронтальных (граничных) молекулярных орбиталей (МО) шести высших основных состояний и шести нижних возбужденных состояний. Как видно из таблицы, 65-я МО является высшей занятой молекулярной орбиталью (НОМО), а 66-я МО представляет собой низшую молекулярную орбиталь возбужденного (незанятого) состояния (LUMO).

Граничные молекулярные орбитали молекулы L представлены на рисунке 2

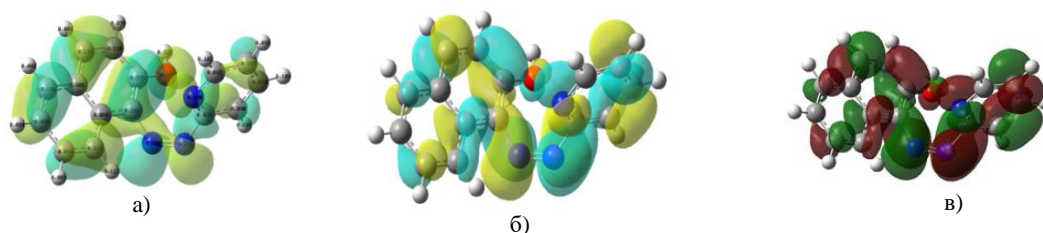


Рис. 2. Граничные молекулярные орбитали молекулы L (а) НОМО, (б) LUMO, (в) энергии молекулярных орбит

Таблица 3. Энергии граничных молекулярных орбиталей в молекуле L

Номера МО	НОМО/LUMO	Энергия, eV	Номера МО	НОМО/LUMO	Энергия, eV
71	НОМО+5	-0,04303	65	LUMO	-0,19310
70	НОМО+4	-0,01164	64	LUMO+1	-0,22411
69	НОМО+3	-0,00067	63	LUMO+2	-0,23417
68	НОМО+2	-0,02058	62	LUMO+3	-0,25618
67	НОМО+1	-0,03065	61	LUMO+4	-0,26753
66	НОМО	-0,07907	60	LUMO+5	-0,27806

Из литературы известно, что разница между НОМО и LUMO называется запрещенной зоной или энергетическим состоянием, которое не может быть занято электроном. Расчеты показывают, что разница НОМО-LUMO для L, т.е. энергия, необходимая для перехода от высшей МО (65) в основном состоянии к низшей МО (66) в возбужденном состоянии, составляет 0,11403 эВ.

На рис. 2 представлена диаграмма энергетических уровней МО молекулы L. Из рисунка 2 видно, что высшая электронно-наполненная МО (65) имеет синглетное состояние, т. е. заполнена двумя электронами противоположного спина. Нижняя МО (66) в возбужденном состоянии пуста. Следовательно, молекула L имеет симметричный вид по спинам электронов, иначе говоря, - замкнутые электронные оболочки.

Красные и синие области на диаграмме МЭП обозначают отрицательный и положительный электростатические потенциалы соответственно. На цветовой схеме графика МЭП красная область обозначает атомы с неподеленной парой или отрицательным электростатическим потенциалом; Интенсивность цвета пропорциональна абсолютному значению потенциальной энергии. Положительные электростатические потенциалы показаны в синей области и характеризуют полярный водород в связях Е-Н. Зеленые области охватывают связи в частях молекулы с электростатическими потенциалами, близкими к нулю (С-С и С-N).

Отрицательные красные области МВП связаны с нуклеофильной реактивностью, а положительные (синие) — с электрофильной реактивностью. Есть отрицательные (красные) области на атомах азота лиганда и положительные области (синие) вокруг атомов водорода. Таким образом, можно предположить, что электрофил преимущественно атакует атомы азота в лиганде. В заключение, диаграмма МЕР показывает, что отрицательные потенциалы находятся вокруг атомов азота в лиганде, а положительные потенциалы - вокруг атомов водорода. Таким образом, на основе квантово-химических расчетов методом ВЗLYP/6-311G (d,p) можно сделать теоретический вывод о том, что атомы азота в лиганде проявляют трехдентатность и координируются с ионом-комплексообразователем в реакциях комплексообразования.

Количество азота, кислорода и металла в полученных комплексных соединениях также были определены методом сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионным анализом (SEM-EDX). На основании данных СЭМ и энергодисперсионного анализа можно сделать вывод, что комплексообразование ионов металлов с органическим лигандом приводит к изменению его микроструктуры, в частности, регистрируются многочисленные пики металлов, что подтверждается EDX (рис. 3-5).

С целью определения центров координации лиганда к центральному атому сняты ИК спектры синтезированных комплексных соединений. В таблице 4 и рисунках 6 приведены результаты ИК спектроскопических исследований комплексов металлов на основе лиганда L. 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол представляет собой гетероциклическое соединение (рис.6). Полосы, связанные с колебаниями (С-Н) в ароматическом кольце, появились при ~ 2972 cm^{-1} . Полосы при $3178-3271$ cm^{-1} можно отнести к колебаниям ОН группы, при том наблюдается уширение полосы, за счет образования водородных связей, которые в данном лиганде могут быть как внутримолекулярными так и межмолекулярными.

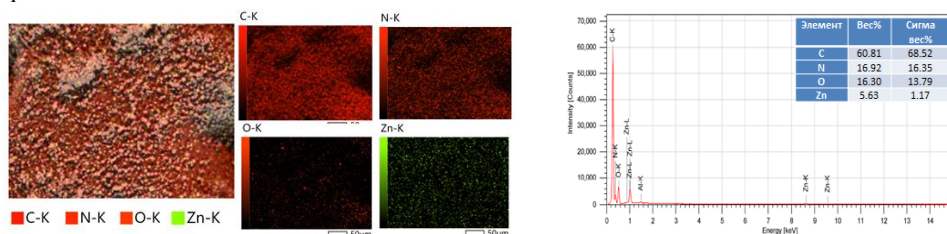
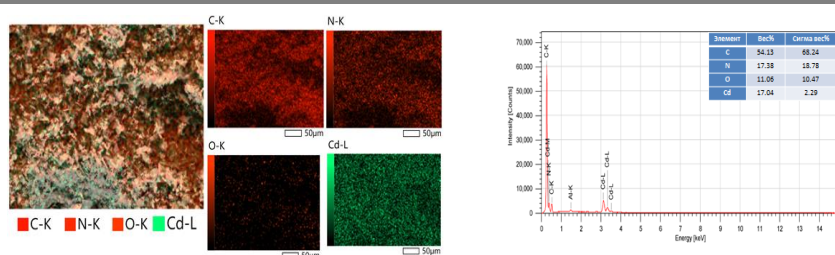
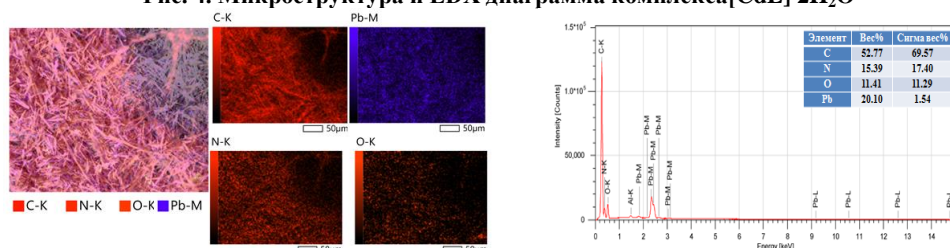


Рис. 3. Микроструктура и EDX диаграмма комплекса $[\text{ZnL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Рис. 4. Микроструктура и EDX диаграмма комплекса [CdL]·2H₂OРис. 5. Микроструктура и EDX диаграмма комплекса [PbL]·2H₂O

В ИК-спектре лиганда обнаруженные полосы поглощения на частотах 1606-1620 см⁻¹, отнесены к характеристическим симметричным и ассиметричным валентным колебаниям C=N [7], полосы поглощения, обнаруженные при 1474-1504 см⁻¹ относятся к колебаниям связи N=N. В ИК-спектрах комплексов (рис.6), наблюдаются полосы поглощения лиганда с соответствующими сдвигами обусловленными комплексообразованием. В спектрах комплексных соединений синтезированных на основе лиганда PAN отсутствуют полосы поглощения в длинноволновой области 3178-3271 см⁻¹, которые соответствуют гидроксогруппе в лиганде, что позволяет сделать вывод о связи ионного характера комплексообразователя и кислорода. Полосы валентных колебаний C=N [8], которые появляются в свободном лиганде при 1606-1620 см⁻¹, смешаны в низковолновую область в комплексах и наблюдаются в диапазоне 1596-1613 см⁻¹ для C=N. Эти полосы относятся к участкам C=N пониженного порядка связи. Это может быть объяснено делокализацией электронной плотности металла в π-системе лиганда, что указывает на координацию азота группы C=N с атомами металла.

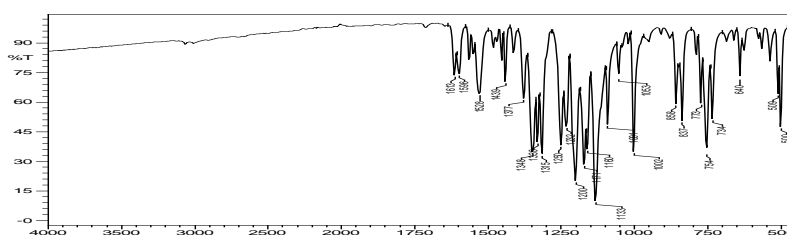
Рис.6. ИК-спектр [ZnL]·2H₂O

Таблица 4

Основные частоты в ИК спектрах лиганда L и его комплексов

Соединение	O-H	C=N _s	C=N _{as}	N=N _s	N=N _{as}	Me- O	Me- N
L-C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O	3178-3271	1606 _s	1620 _{as}	1474	1504	-	-
[ZnL]·2H ₂ O	-	1596	1613	1469	1528	535	500
[CdL]·2H ₂ O	-	1595	1613	1479	1511	540	490
[PbL]·2H ₂ O	-	1592	1621	1496	1505	548	495

Полосы поглощения, соответствующие симметричным и ассиметричным валентным колебаниям группы N=N обнаружены при 1469-1528 см⁻¹ соответственно, причем более сильное смещение в область низких частот наблюдается по ассиметричным колебаниям группы N=N относительно лиганда, что является подтверждением предположения о координации лиганда также через атом азота группы N=N [9]. На более низких частотах комплексы проявляли полосы около 535 см⁻¹ (M-O) и 500 см⁻¹ (M-N).

Заключение. На основании данных SEM-EDX, термического анализа и ИК спектроскопического изучения лиганда и его комплексов можно сделать вывод, что лиганд при синтезе комплексов с ацетатами Zn(II), Cd(II) и Pb(II) координируется тридентатно атомом гетероциклического азота пиридинового кольца и кислородом гидроксильной группы молекулы L, который был предсказан по результатам квантово-химической оценки реакционной способности донорных центров в молекуле полифункционального лиганда и предполагается образование комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yilmaz E., Soylok M. Historical backgrounds, milestones in the field of development of separation and preconcentration methods //New Generation Green Solvents for Separation and Preconcentration of Organic and Inorganic Species. – Elsevier, 2020. – P. 1-43.
2. Tian M. et al. Determination of heavy metal ions and organic pollutants in water samples using ionic liquids and ionic liquid-modified sorbents //Journal of analytical methods in chemistry. – 2019. – V. 2019.

3. Yilmaz E., Soy lak M. Historical backgrounds, milestones in the field of development of separation and preconcentration methods //New Generation Green Solvents for Separation and Preconcentration of Organic and Inorganic Species. – Elsevier, 2020. – P. 1-43.
4. Laskar M. A., Siddiqui S., Islam A. Reflection of the physiochemical characteristics of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on the pre-concentration of trace heavy metals //Critical reviews in analytical chemistry. – 2016. – V. 46. – N5. – P. 413-423.
5. Серба П.В., Блинов Ю.Ф., Мирошниченко С.П. Квантово-химические расчеты в программе Gaussian по курсу «Физика низкоразмерных структур» // Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. -2012. -С.100.
6. Барановский В.И. Квантово химические расчеты повышенной точности. Учебное пособие. -2015. -С.89.
7. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по Требованию, – 2013. – С. 264.
8. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений // Мир -1996. –С. 204.
9. Торамбетов Б.С., Кадилова Ш.А., Зияев А.А., Абреймов А.Т. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазола с ионами кобальта (II), никеля(II), меди(II) и цинка, // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 9(75). Стр 56-61.



УДК: 661.182.547.721

Анвар АКРАМОВ,

Ташкентский химико-технологический институт, соискатель.

E-mail: akratovanvarmirzo@gmail.com

Санобар КУРБАНБАЕВА,

Нужуский филиал Навоинского горного института соискатель,

Хасан КАДИРОВ,

Ташкентский химико-технологический институт, профессор.

Бунёд ХОЛИКУЛОВ,

Ташкентский химико-технологический институт, PhD

Рецензент д.х.н Т.Аbdullayev

MELAMINE-CONTAINING WASTE OF THIOUREA PRODUCTION, CLEANING, PROCESSING AND APPLICATION

Annotation

Based on waste from the production of thiourea, new products with ion-exchange properties were obtained. It has been established that when melamine-containing waste is mixed with urea-formaldehyde resin and heat treatment, amine derivatives of melamine, thiourea and dicyandiamide are formed, which were tested as ion exchangers. Using chemical methods of analysis, the structure and properties of the resulting products were studied. The kinetic characteristics of the obtained ion exchangers were studied using diffusion equations.

Key words: thiourea production technology, melamine-containing waste, amino derivatives, ion exchangers, sorption, ion exchange kinetics, KU-2.8a.

МЕЛАМИНСОДЕРЖАЩИЙ ОТХОД ПРОИЗВОДСТВА ТИОМОЧЕВИНЫ, ОЧИСТКА, ПЕРЕРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ

Аннотация

На основе отхода производства тиомочевина, получены новые продукт с ионообменными свойствами. Установлено, что при смешении меламина содержащего отхода с карбамидно-формальдегидной смолой и термообработки, образуются аминопроизводные меламина, тиомочевина и дициандиамида, которые были испытаны в качестве ионитов. С применением химических методов анализа, исследована структура и свойства полученных продуктов. Исследованы кинетические характеристики полученных ионитов с использованием уравнений диффузии.

Ключевые слова: технология производства тиомочевина, меламинасодержащий отход, аминопроизводные, иониты, сорбция, кинетика ионного обмена, КУ-2,8а.

ТИОМОЧЕВИНА ИШЛАБ ЧИҚАРИШДАГИ МЕЛАМИНСАҚЛОВЧИ ЧИҚИНДИ, ТОЗАЛАШ, ҚАЙТА ИШЛАШ ВА ҚЎЛЛАШ

Аннотация

Tiokarbamid ishlab chiqarish chiqindilari asosida ion almashinish xususiyatiga ega yangi mahsulotlar olindi. Aniqlanishicha, tarkibida melamin bo'lgan chiqindilarni karbamid-formaldegid smolasi bilan kondensatlash va issiqlik bilan ishlov berish natijasida melamin, tiokarbamid va disiyandiamidning amin hosilalari olinib, ion almashinuvchi sifatida sinovdan o'tkazildi. Tahlilning kimyoviy usullaridan foydalanib, olingan mahsulotlarning tuzilishi va xossalari o'rganildi. Olingan ion almashinuvchining kinetik xarakteristikalari diffuziya tenglamalari yordamida o'rganildi.

Kalit so'zlar: tiokarbamid ishlab chiqarish texnologiyasi, tarkibida melamin bo'lgan chiqindilar, aminokislotalar, ion almashinuvchilar, sorbsiya, ion almashinuvi kinetikasi, KU-2.8a

Введение. Ионообменные смолы – иониты нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства – гидрометаллургии, энергетике, медицине, водоподготовке и водоснабжении, хроматографии, очистке. Сахарных соков и различных гидролизатов производство антибиотиков, чистых реактивов [1] и др. Ионообменная технология нашла особо важное значение в гидрометаллургии при извлечении ионов редких, рассеянных и благородных элементов из сильноразбавленных растворов, при деминерализации воды и др.

В промышленности иониты применяют для очистки или выделения продуктов органического и неорганического синтеза, в качестве катализаторов, как средство аналитического контроля технологических процессов. В пищевой промышленности иониты используют при рафинировании для улучшения качества вин и соков, в производстве витаминов и лекарственных препаратов. С их помощью из растительного и животного сырья извлекают ценные продукты биологического синтеза, консервируют плазму крови, лечат некоторые заболевания. иониты все шире применяют в производственной практике, науке и быту.

Литературный обзор. В настоящее время в мировой литературе описаны ионообменные смолы несколько тысячи наименований. Однако. В промышленности нашли применение ионообменные смолы около ста наименований. По принципу действия ионообменные смолы делятся на катиониты, аниониты и амфолиты.

В литературе приводится большое количество работ по синтезу ионитов. Среды катионитов нашли широкое промышленное применение катиониты серии КУ - КУ-1; КУ-2; КУ-2-8а и др., которые получают конденсацией производных фенолов с формальдегидом. Конденсация пара-фенол-сульфокислоты с формальдегидом - один из широко распространенных методов получения катионитов.

КБ-4, КБ-4П2 представляет собой монофункциональные карбоксильные катиониты слабокислотного типа. Единственная активная группа -COOH. Они получают сополимеризацией метилметакрилата с дивинил бензолом в 1 - 4 % ном растворе поливинилового спирта с последующим щелочным омылением эфирных групп под давлением. Эти катиониты обладают высокой механической прочностью и химической устойчивостью и сохраняют работоспособность ранее при температуре 180-200 °С. Среди анионитов нашли широкое промышленное применения такие аниониты: АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16, АН-17, АН-31, ПЭК и др. Синтез свойства технология производства ионообменных смол описаны в книгах [2 - 4].

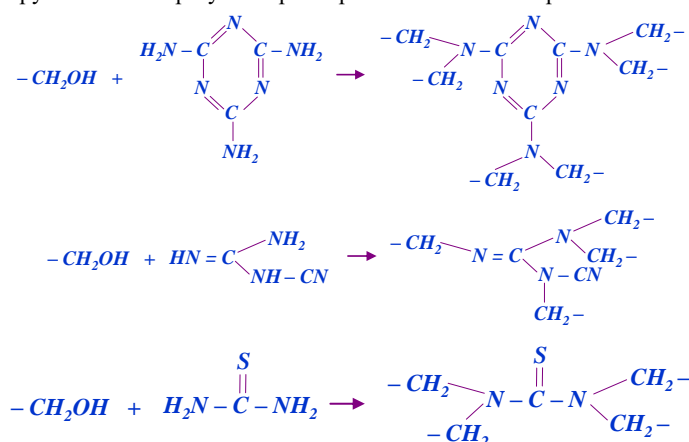
Изучено реакция совместной конденсации мочевины (тиомочевины) с формальдегидом и фурфуролом [5 - 7]. Полученный продукт был использован в качестве ионообменных смол для извлечения ионов Cu, Ag, Au, Pt, Pd и др. элементов из кислых растворов. При этом установлено. Что степень сорбции в основном зависит от концентрации HNO₃, и достигается 89-90% при концентрации последних 2-4 моль.

Известно, что активированные угли широко применяется в качестве сорбентов при извлечении ионов редких, рассеянных и благородных металлов.

Обсуждение результатов. При производстве тиомочевины образуется отход, содержащий в своем составе активированный уголь, диамин, дициандиамид и др. в количестве более 2600 тонн в год, состава, % масс:

роданистый аммоний, NH ₄ SCN	2.85	тиомочевина (NH ₂) ₂ CS	0.98
сульфат бария, BaSO ₄	5.05	гидроокись железа, Fe(OH) ₃	0.4
активированный уголь	33,98	меламин, C ₃ H ₆ N ₆	23.2
дициандиамид, C ₂ H ₄ N ₄	2.58	перлит	2.58
вода	остальное		

На основе меламинсодержащих отходов производства тиомочевины получены ряд новых продуктов с ионитными свойствами. Меламинсодержащий отход был обработан с карбамидо-формальдегидной смолой (КФС) и смешан с бентонитом, просушен температуре 100±5 °С. При смешении меламин содержащего отхода с карбамидо-формальдегидной смолой и термообработки, аминогруппы меламина, тиомочевины и дициандиамида реагируют с гидроксильными группами КФС и образуется трехмерносшитые олигомеры по схеме:



Структура и свойства полученных продуктов были установлены методом ИК- и хромато-масс-спектрометрическими методами и элементным анализом.

На основе чистого меламина, по идентичной схеме получен ионит ИА-1, а из меламинсодержащего отхода был получен ионит ИА-2.

Результаты сорбции ионов серебра из искусственных растворов азотнокислого серебра продуктами (ИА-1 и ИА-2) приведены в табл.1.

Таблица 1

Сорбция ионов серебра, продуктами ИА и ИА-1

Ионит	Концентрация ионов серебра, г/л		Степень сорбции, %
	До сорбции	После сорбции	
ИА-1	2,0	0,015	99,25
ИА-2	2,0	0,012	99,4
ИА-1	3,0	0	100
ИА-2	3,0	0	100
ИА-1	4,0	0,001	99,97
ИА-2	4,0	0	100

Как видно из данных таблицы ионит ИА-1 полученный из чистого меламина, а также ионит ИА-2, полученный из меламинсодержащего отхода дали практически идентичные результаты.

Наряду с ионообменной емкостью ионитов, практически важное значение имеет скорость протекания ионного обмена - кинетика процесса. Многие иониты, обладая высокой обменной емкостью, но 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. Скорость протекания ионного обмена на полученном продукте ИА-2 характеризовали поглощенным количеством ионов кальция из 0,1N растворов CaCl₂

(мг·экв/г) в единицу времени (минуты) в статических условиях. Для сравнения исследовали кинетические свойства промышленного полимеризационного катионита КУ-2,8а.

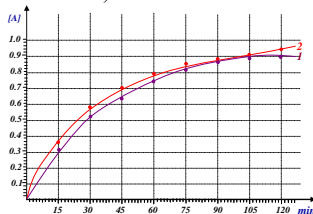


Рис.1. Скорость сорбции ионов кальция катионитами: 1- ИА-2; 2- КУ-2,8а.

Были определены полные обменные емкости указанных катионитов в Na-форме по 0.1N раствору CaCl_2 : КУ-2,8а – 5,4 мг·экв/г, ИА-2 – 3,6 мг·экв/г.

Из кинетических кривых (рис.1) видно, что степень насыщения катионита КУ-2,8а за 30 мин протекания процесса сорбции составляла 2,8 мг·экв/г, а на катионите ИА-1 3,4 мг·экв/г, т.е. полученный катионит по своим кинетическим свойствам не уступает известному универсальному катиониту КУ-2,8а.

С целью уточнения механизма обмена ионов натрия на кальций использовали известные зависимости скорости ионного обмена от времени. На основании экспериментальных и расчетных данных были построены кинетические кривые, представленные на рис.2 и 3.

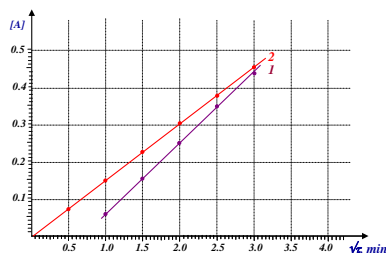


Рис.2. Кинетические кривые зависимости уравнения диффузии к поглощению ионов кальция: 1 - ИА-2, 2 - КУ-2,8а

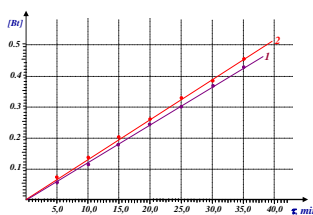


Рис.3. Кинетические кривые зависимости уравнения диффузии к обмену ионов $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ на катионитах: 1 - ИА-2, 2 - КУ-2,8а

При построении графика зависимости $\lg(1-A)$ от τ экспериментальные точки для испытуемых катионитов 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 A от $\sqrt{\tau}$ 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 A .

Выводы. С применением химических методов анализа в сочетании ИК-спектроскопией, потенциометрией, фотокалориметрией и др. исследована структура и свойства полученных катионитов. Исследованы кинетические характеристики полученных ионитов с использованием уравнений диффузии. Полученные иониты характеризуется повышенной стойкостью к химическим и термическим воздействиям в воде, в водных растворах кислот и щелочей по сравнению с промышленными.

ЛИТЕРАТУРА

- Hwang Gab-Jin, Ohya Haruhiko, Nagai Toshiyuki. Ion exchange membrane based on block copolymers. J. Membr. Sci. N 1, 1999, т.156, стр.61-65
- Schauer Jan, Kosmala Barbara. Ion-exchange membranes prepared by blending of sulfonated poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with polyalkylanilines or polybenzimidazole. EUROMEMBRANE 2000, стр.128.
- Vyas Punita V., Shah B. G., Trivedi G. S., Ray P., Adhikary S. K., Rangarajan R. Studies on heterogeneous cation-exchange membranes. React. and Funct. Polym. N 2, 2000, т.44, стр.101-110
- Enjun Song, Yuhe Chen, Anbang Li, Yuxiang Sun, Rui Yang, Jing Wang, Hao Zhang, Jingyi Li, Dong Zhang. (2017) Preparation and adsorbing performance of calcium titanate with template method. Materials and Manufacturing Processes 32:12, pages 1428-1434. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1198017>
- Steven J. Duranceau and Javier Miguel Ochando-Pulido. Membranes 2021, 11(5), 358; <https://doi.org/10.3390/membranes11050358>
- Kim, D.-H., & Kang, M.-S. (2018). Development and Applications of Pore-filled Ion-exchange Membranes. Membrane Journal, 28(5), 307–319. https://doi.org/10.14579/membrane_journal.2018.28.5.307
- Turobjonov S.M., Rakhimova L.S. Synthesis of phosphoric acid cation-exchange polymer of polycondensation type // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna, 2016. - №1-2. – P.111-114.



UDK: 664.2(032)

Durdona BAXRANOVA,
Toshkent davlat texnika universiteti tayanch doktoranti
E-mail: baxranova.durdona@mail.ru

Toshkent kimyo texnologiya instituti professori N. Xo'jamshukurov taqrizi asosida

ANALYSIS OF VARIOUS FEED MEDIA AND ITS BIOCHEMICAL COMPOSITION DURING THE PROCESS OF FEED BASE AND CULTIVATION OF SPIRULINA

Annotation

This article describes the optimal conditions for the growth of microalgae and the composition of nutrient media. Microalgae, as their name suggests, have unicellular and multicellular microscopic states and have different physiological and morphological characteristics. Therefore, the experimental results of growing Spirulina algae on the Zaruka nutrient medium and determining the fat content are presented.

Key words: microalgae, Spirulina, Zaruka nutrient medium, microscopic, physiological and morphological characteristics.

АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ КОРМОВЫХ СРЕД И ЕГО БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ КОРМОВОЙ БАЗЫ И ВЫРАЩИВАНИЯ СПИРУЛИНЫ

Аннотация

В данной статье описаны оптимальные условия роста микроводорослей и состав питательных сред. Микроводоросли, как следует из их названия, имеют одноклеточное и многоклеточное микроскопическое состояние и имеют разные физиологические и морфологические характеристики. Поэтому приведены экспериментальные результаты выращивания водоросли Спирулина на питательной среде «Зарука» и определения содержания жира.

Ключевые слова: микроводоросли, Спирулина, питательная среда «Зарука», микроскопические, физиологические и морфологические характеристики.

MIKRO SUVO'TLARINI YETISHTIRISH JARAYONIDA OZUQA BAZASI VA SPIRULINANI YETISHTIRISHDA TURLI OZUQA MUHITLARINING TAHLILI VA UNING BOKIMYOVIY TARKIBI

Annotatsiya

Mazkur maqolada mikrosvu'plarining optimal o'sish sharoitlari, ozuqa muhitlari tarkibi bayon qilingan. Mikrosvu'plari o'z nomi bilan atalgandek bir va ko'p hujayrali mikroskopik holatga ega bo'lib, ular turli fiziologik va morfologik xususiyatga ega bo'ladi. Shuning uchun aynan Spirulina suv o'tining "Zaruka" ozuqa muhitida o'stirilishining tajriba natijalari va yog'dorlik tarkibining aniqlanishi ko'rsaligan.

Kalit so'zlari: mikrosvu'plar, Spirulina, "Zaruka" ozuqa muhiti, mikroskopik, fiziologik va morfologik xususiyat.

Kirish. Suvo'tlarni tabiiy muhitidan ajratib olish uchun uning jismoniy va kimyoviy yashash muhitiga etibor qaratish kerak. Mikrosvu'plari - o'z nomi bilan atalgandek bir va ko'p hujayrali mikroskopik holatga ega bo'lib, bu tirik organizmlarni insonning ko'zi bilan ko'rib bo'lmaydi. Bu organizmlar faqatgina mikroskop yodami bilangina ko'riladi. Shunday bo'lsada aynan shu tirik organizmlar chuqur tarixga (yani 3,5 mlrd yil) ega bo'lib, aynan shu organizm yer kurrasida birinchi bo'lib havo tarkibidagi SO₂ fotosintez jaraeni orqali O₂ (kislorod) aylantirib tirik mavjudotlar yashashiga sharoit yaratib berdi. Aynan shu organizmlar fotosintez jarayonini o'zlashtirib insoniyat va barcha tirik mavjudotlar boshlagan tarixiy va albatta kelajakomus qadamlarini boshlashlariga asos bo'ldi. Bu yillar davomida bu mitti organizmlar yer iqlimining barcha injiqliklarini ko'rib va kuzatibgina qolmay, shu holatlarga moslashib bordi. Bu esa katta tarixiy vaqt davomida bu organizmlarni har sharoitga moslanuvchan qilib moslashtirib keldi.

Mikrosvu'plarining fizik-kimyoviy xossasiga o'sish tezligi, atrof-muhit sharoitlari va hayot faoliyati kabi omillar ta'sir qilishi mumkin. Mikrosvu'ot o'sishi va kimyoviy tarkibi asosan yorug'lik intensivligi va sifati, harorat, karbonat angidrid, pH, kun uzunligi va ozuqa moddalari bilan boshqariladi. Bunga aniq belgilangan miqdorda asosiy oziq moddalar (masalan, azot va fosfor), kichik oziq moddalar (masalan, mis, sink, kobalt, marganets, molibden, temir, selen) va vitaminlar (ya'ni B12, tiamin va biotin) qo'shiladi. Umuman olganda, ekilgan suv o'tlari juda past yorug'lik intensivligiga moslashgan va harorat oralig'i juda keng. Fotoavtotrof turlar o'simliklar kabi fotosintetikdir.

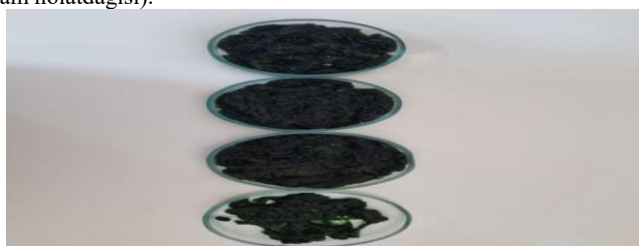
Geterotrof turlar o'z energiyasini xamirturush, bakteriyalar va hayvonlar kabi organik uglerod birikmalaridan oladi. Mixotrof turlar quyosh nuri yoki organik ugleroddan foydalanishi mumkin, ular oladigan narsadan qat'i nazar. Mikrosvu'plar fotosintez orqali havo va yorug'lik energiyasidan karbonat angidridni polisaxaridlar, oqsillar, lipidlar va uglevododlar kabi kimyoviy energiyaning turli shakllariga aylantira oladi. Yuqori o'simliklar bilan solishtirganda, Mikrosvu'plar bir qator afzalliklarga ega, shu jumladan yuqori fotosintetik samaradorlik va o'sish tezligi.

Shu o'rinda Producerslar haqida tushuncha juda zarur, produsent – hosildorligi va boshqa texnologik xususiyatlari bo'yisha texnologiyning barcha talablariga javob bera oladigan mikroorganizmdir. Faqatgina u yoki bu mikroorganizmni o'sib, rivojlanishi ushuni mo'tadil sharoit yaratilgandagina, produsent kerakli miqdorda va sifatda mahsulot etkazib berishi mumkin. Mikrob – produsentlarni o'stirishning ikki xil usuli ma'lum: yuzaki va suyuq ozuqa sharoitida o'stirish. Mikroorganizmlarni yuzaki o'stirish texnologiyasi juda oddiy. Bu texnologiya asosan mikroorganizmlar qattiq yoki suyuq ozuqa muhitining sathida o'stiriladi. qattiq ozuqa muhiti sifatida agar-agardan tayyorlangan muxitlar, arpa yoki bug'doy kepagi kabilardan keng

foydalaniladi. Aralashirilgan ozuqa muhiti steril holatda probirkalarga yoki Petri likobshalariga, shisha idishlarga quyib shiqiladi. Kerakli mikroob- termostatlarga qo'yiladi va bu erda mikroorganizmlarning o'sishi va rivojlanishi boshlanadi. Arpa yoki bug'doy kabi maydalangan, quruq ozuqalar maxsus to'rtburchak shakldagi idishlarga bir tekis sepib shiqiladi. Mo'tadil haroratda mikroorganizmlarni o'sishi bir nasha kun davom etadi. Shundan keyin kerakli mahsulot ajratib olinadi. Mikroorganizmlarning yuzaki o'sish jarayoni ma'lum bir vaqtda to'xtaganligi sababli davriy hisoblanadi. Mikroorganizmlarni suyuqlikda o'stirish jarayoni fermentyor deb ataladigan maxsus usqurmalarida olib boriladi va ushbu jarayonda mikroorganizmlar ozuqa muhitda suzib yuradi. Ushbu usul davriy va doimiy bo'lishi mumkin.

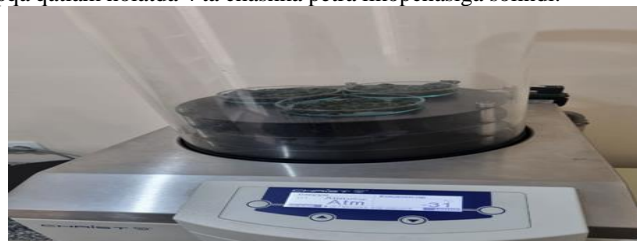
Mikroorganizmlarni suyuqlikda davriy o'stirilganda, fermentyorga birdaniga hamma ozuqa muhitini solib, sterilizatsiy qilinadi va sovitilib, ko'paytirilishi lozim bo'lgan mikroorganizmning ashitqisi solinadi (ekiladi). Mikroorganizmni o'stirish, mo'tadil bo'lgan sharoitda ma'lum bir vaqtgacha davom etadi va shundan so'ng fermentyorlarning ishi to'xtatilib, hosil bo'lgan aralashmadan kerakli modda ajratib olinadi. Mikroorganizmlarni suyuqlikda doimiy o'stirish jarayonida fermentyorga bir tekisda, doimiy ravishda ozuqa muhiti quyib turiladi va shunga mos ravishda tayyor mahsulot saqlovshi suyuqlik (mikroorganizm bilan birga) quyib olinadi va undan kerakli modda ajratib olinadi. Albatta mikroorganizmlarni davriy yoki doimiy o'stirish sharoiti bir-biridan farq qiladi. Davriy o'stirishda ozuqa muhitidagi moddalar miqdori bir tekisda kamayib, hosil bo'ladigan modda miqdori esa ko'tarilib boradi, bu esa mikroorganizmni o'sib rivojlanishiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Doimiy o'stirishda esa, bu ikki ko'rsatkich bir tekisda turadi, shuning ushun ham mikroorganizmning o'sishiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

Spirulina suv o'tining ozuqa tarkibi va tajriba natijalari. Oqava suvlardan olib kelingan suv namunalardan Spirulina suvo'tiga mansub izolyatlar ajratib olindi. Olingan izolyatlar "zaruka" ozuqa muhiti asosida distillangan suvga solinib 20 l tayyorlandi va 14 kun davomida o'stirishga qo'yildi. (muntazam yorug'lik nuri ostida) 15-kuni 20 l suspenziyadan quruq biomassani ajratib olish uchun dastlab 0.4 o'lchamli "vakuum fil'tr" qurilmasi asosidafil'tirlanib olindi. Olingan biomassaning og'irligi 32 g ni tashkil etdi. (Nam holatdagisi).



1-rasm. Spirulinaning ajratilgan nam biomassasi

Keyingi jarayon biommasadagi qolgan namlikni yo'qotish uchun "Christ" neofilniy sushka qurilmasi yordamida filtratdan olingan biomassa yupqa qatlam holatda 4 ta chashka petra likopchasiga solindi.



2-rasm. Spirulina biommassasining qurutulush jarayoni

Quritgich qurilmasini sozlamasini 0.040 ATM bosim, 50 OS haroratda olib borildi. Quritish jarayoni 5 soat davomida amalga oshirildi. Jarayo yakunlangandan so'ng olingan quruq biommassaning miqdori 11.43 g ni tashkil etdi. (Dastlabki ho'l massa 32 g edi demak quruq massa miqdorini olib tashlasak izolyat tarkibidagi namlik miqdori kelib chiqadi: $32 - 11.43 = 20.57g$)

O'zbekiston respublikasi fanlar akademiyasi O.S. Sodiqov nomidagi Biorganik kimyo Institutiga biomassaning biokimyoviy tahlili (lipid, oqsil, aminokislota, va vitamin) uchun topshirildi.

Yog'dorlik tahlil natijalari. 50 g sinov namunasi 0,01 g dan ortiq bo'lmagan xato bilan filtr qog'ozli kartrijga tortildi va ustiga yog'siz paxta qo'yildi. Shu tarzda tayyorlangan patron Soxlet apparatining ekstraktoriga joylashtirildi. Soxlet kolbasi taxminan hajmining 2/3 qismigacha ekstraksiya benzini bilan to'ldirilgan, ekstraktorga ulangan va suv hammomida qizdirilgan.

1-jadval : Spirulina namunasining yog'dorligi

No	Namunalar	Yog'dorligi %
1	C-2	9,98

Ekstraksiya 8 soat davom ettirildi. Keyin kartrij ekstraktordan chiqarildi va erituvchi kolbadan ekstraktorga distillangan. Ekstraktorni sifon trubasining yuqori egilishigacha to'ldirgandan so'ng, sof erituvchi ekstraktordan to'kilgan, so'ngra Sokslet apparatiga ulangan va kolbadagi qolgan erituvchi distillangan. Erituvchini distillash tugallangandan so'ng, ekstraktor uzildi va kolba erituvchi bug'lanib ketguncha vannada saqlangan. Erituvchi bug'langandan so'ng, kolba duxovkaga solingan va $105 \pm 5^\circ C$ haroratda 60 daqiqa davomida quritilgan, eksikatorida sovutilgan va tortilgan. Keyingi tortish 30 daqiqa davomida takroriy quritishdan keyin amalga oshirildi. Quritish va tortish ketma-ket ikkita tortish natijalaridagi farq 0,001 g dan ko'p bo'lmaguncha takrorlanadi.

ADABIYOTLAR

1. Moheimani NR. The culture of Coccolithophorid Algae for carbon dioxide bioremediation. PhD thesis. Murdoch University; 2005.
2. Richmond A. Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology. Blackwell Science Ltd; 2004.
3. Chisti Y. Biodiesel from microalgae. Biotechnology Advances 2007;25(3): 294–306.
4. Maxwell EL, Folger AG, Hogg SE. Resource evaluation and site selection for microalgae production systems. SERI/TR-215-2484; May 1985.

5. De Morais MG, Costa JAV. Carbon dioxide fixation by *Chlorella kessleri*, *C.vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* and *Spirulina* sp. cultivated in flasks and vertical tubular photobioreactors. *Biotechnology Letters* 2007;29(9):1349–52.
6. Innovative Alternative Technologies to Extract Carotenoids from Microalgae and Seaweeds Mahesha M. Poojary 1,2, Francisco J. Barba 3,*, Bahar Aliakbarian 4 , Francesco Donsi 5,6 , Gianpiero Pataro 5,6, Daniel A. Dias 1 and Pablo Juliano 7/
7. Lorenz, R.T.; Cysewski, G.R. Commercial potential for *Haematococcus* microalgae as a natural source of astaxanthin. *Trends Biotechnol.* 2000, 18, 160–167. [CrossRef]-
8. Liaaen-Jensen, S. Basic carotenoid chemistry. In *Carotenoids in Health and Disease*; Krinsky, N.I., Mayne, S.T., Sies, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 2004; pp. 1–30.
9. Hammond, B.R.; Renzi, L.M. Carotenoids. *Adv. Nutr. Int. Rev. J.* 2013, 4, 474–476. [CrossRef] [PubMed]
10. Safafar, H.; Van Wagenen, J.; Møller, P.; Jacobsen, C. Carotenoids, phenolic compounds and tocopherols contribute to the antioxidative properties of some microalgae species grown on industrial wastewater. *Mar. Drugs* 2015, 13, 7339–7356. [CrossRef] [PubMed]
11. Fernández-Sevilla, J.M.; Acién Fernández, F.G.; Molina Grima, E. Biotechnological production of lutein and its applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, 86, 27–40. [CrossRef] [PubMed]



UDK: 546.05.541.18

Shahnoza BEGIMQULOVA,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti tayanch doktoranti
E-mail: bshahnoza0206@gmail.com
Maxzuna RO'ZIQULOVA,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti magistranti
Sherzodbek MIRZAEV,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti assistenti
Abdullo NASIMOV,
Samarqand davlat universiteti Biokimyo instituti professori, t.f.d

O'zMU assistenti PhD A.Xamidov taqrizi asosida.

ZOL-GEL USULIDA OLINGAN $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) ADSORBENTLARDA LITIY IONLARINING ADSORBSIYASINI O'RGANISH

Annotatsiya

Ushbu ishda zol – gel usulida shpinel tuzilishli LiMn_2O_4 oksidi fazasidagi marganesni Al^{3+} bilan qisman almashtirish orqali Al^{3+} bilan modifikatsiyalangan $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ sintez qilindi. $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) ning xarakteristikalari rentgen nurlari diffraksiyasi (XRD) va skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) bilan o'rganildi. Litiy ionlari adsorbsiyasi pH, adsorbent dozasi, vaqti va Li^+ konsentratsiyasining ta'siriga bog'liqligi o'rganildi.

Kalit so'zlar: LiMn_2O_4 , shpinel, adsorbent, modifikatsiya, Li^+ adsorbsiyasi.

STUDY OF LITHIUM ION ADSORPTION ON $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) ADSORBENTS PREPARED BY THE SOL-GEL METHOD

Annotation

In this work, Al^{3+} - modified $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ was synthesized by the sol-gel method with the partial replacement of manganese in the spinel LiMn_2O_4 oxide phase with Al^{3+} . The characteristics of $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) were studied by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The dependence of lithium-ion adsorption on the effect of pH, adsorbent dose, time and Li^+ concentration was studied.

Key words: LiMn_2O_4 , spinel, adsorbent, modification, Li^+ adsorption.

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбции ИОНОВ ЛИТИЯ НА $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) АДсорбЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Аннотация

В данной работе была синтезирована модифицированная $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ шпинель, с частичным замещением марганца в оксидной фазе со структурой шпинели LiMn_2O_4 на Al^{3+} , золь-гель методом. Изучены характеристики $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) методами рентгеновской дифракции (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изучена зависимость адсорбции ионов лития от влияния pH, дозы адсорбента, времени и концентрации Li^+ .

Ключевые слова: LiMn_2O_4 , шпинель, адсорбент, модификация, адсорбция Li^+ .

Kirish. Litiyning resurslariga qiziqish uning qayta zaryadlanuvchi litiy ion batareyalarda va boshqa tegishli sohalarda keng qo'llanilishi tufayli ortib bormoqda. Ammo dunyodagi hozirgi litiy mineral zaxiralari keyingi yigirma yil ichida litiyga bo'lgan ehtiyojni to'ldira olmaydi [1]. Dengiz suvi va sho'r ko'llar litiyning kelajakdagi muhim manbalari sifatida odamlarning etiborini tortdi, dengiz suvidagi litiy konsentratsiyasi juda past bo'lsa ham ($0,17 \text{ mg dm}^{-3}$). O'zbekiston hududida ko'p miqdorda litiy o'z ichiga olgan ko'plab tuzli ko'llar mavjud, masalan, Aydarko'l, Tuzkan ko'li, Sudoche ko'li, Arnasoy ko'llari, Dengiz ko'li. Shu sababli, tuzli ko'llar sho'rlikidan litiy qayta ishlashning to'g'ri texnologiyasini ishlab chiqishda katta ahamiyatga ega.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Tuzli ko'llar va dengiz suvlari litiyning muhim manbalari hisoblanadi, ammo Li^+ ning past konsentratsiyasi va Na^+ , K^+ , Mg^{2+} va Ca^{2+} kabi ko'p miqdordagi mavjud ionlar tufayli aralash eritmadan Li^+ ionlarini olish qiyin [2]. Litiy ajratib olish uchun ko'plab texnologiyalar, shu jumladan erituvchi ekstraksiyasi, membrana texnologiyasi va adsorbsiya usullari qabul qilingan, ammo yuqori selektiv adsorbsiyadan foydalanish past konsentratsiyali eritmalardan Li^+ ni olishning eng istiqbolli va ekologik xavfsiz texnologiyalaridan biri sifatida aniqlangan.

Ion almashinuvchi adsorbsion texnologiyasidan foydalangan holda tuzli ko'llardan yoki dengiz suvidan Li^+ ionlarini qayta tiklash uchun asosiy bosqich yuqori Li^+ adsorbsion quvvati va kam miqdorda marganes erishi bilan adsorbentlarni tayyorlashdir. Litiy ionli elaklar sifatida shpinel tuzilishga ega marganes oksidlari, jumladan LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, va $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ o'zlarining noyob teshiklari tufayli mukammal adsorbsion xususiyatlarga ega. Ayniqsa, LiMn_2O_4 eng yuqori nazariy Li^+ yutilishiga ega, ammo kislotada bilan ishlash jarayonida hali ham ma'lum miqdorda Mn yo'qotilishi kuzatilmoqda, bu esa uni sanoatda keyingi bosqichlarda qo'llashga to'sqinlik qiladi [3].

Li-Mn shpinellarining o'zgarishi adsorbsiya qobiliyatini oshirishga va kislotada eritmalar bilan aloqada marganes yo'qotilishini kamaytirishga imkon beradi. Ko'pincha shpinel tuzilmasi doimiy valentli metallar (magniy, aluminii) yoki mis, rux, temir, nikel va titan kabi o'tish metallari bilan legirlash yordamida o'zgartiriladi. Bu holda Li-O bog'lanish uzunligi ortadi

va Mn–O bog'lanish uzunligi metall va kislorod atomlari o'rtasida hosil bo'lgan kuchli ion bog'lanishlari tufayli kamayadi, bu esa shpinel tuzilmasining doimiy panjarasining kamayishiga olib keldi. Bu tuzilmali barqarorlikning oshishiga olib keladi va natijada marganesning erishini murakkablashtiradi. Bunday holda, kiritilayotgan kation-dopantning tabiati ta'sirini, uning konsentratsiyasini, shuningdek o'zgartirilgan Li-Mn shpinellarini sintez qilish sharoitlarini tizimli o'rganishni talab qiladi [4]. Umuman olganda, adsorbsiya qobiliyatini yaxshilash va Li-Mn shpinelining Mn yo'qotilishini bir vaqtning o'zida bir ionli doping yo'li bilan kamaytirish qiyin. Kationli doping Mn ning erish yo'qotilishini kamaytiradi, anionli doping esa Li⁺ ning adsorbsion qobiliyatini oshiradi [5-6]. Biroq, kation va anion bilan qo'shilgan Li-Mn shpineli hali ham tadqiqot uchun bo'sh maydon bo'lib qolmoqda.

Adsorbsion eritmaning boshlang'ich pH qiymati sorbsiyani o'rganishda e'tiborga olinishi kerak bo'lgan muhim omil hisoblanadi. Garchi ba'zi tadqiqotchilar eritmaning pH qiymatining Li⁺ ning qabul qilinishiga muhim ta'sir ko'rsatishini aniqlagan bo'lsada [7-12], ion elaklari bilan Li⁺ ning o'zlashtirilishiga pH ta'siri va o'zgarishi bo'yicha bir nechta tadqiqotlar mavjud. Bundan tashqari, metall ionlarining adsorbsiyasi yoki ion almashinuvi jarayonida sezilarli pH o'zgarishi aniqlanganligi haqida ma'lumotlar mavjud [13-15]. Barqaror pH qiymatini ushlab turish yoki hech bo'lmaganda sorbsiya muvozanatini o'rganish va ionlarni qabul qilish qobiliyatini o'rganish uchun pH o'zgarishini kuzatish juda muhimdir [16].

Shuni ta'kidlash kerakki, zol-gel sintezi Li-Mn shpinellarini olishning eng maqbul usullaridan biri hisoblanadi, bu uning sodda yo'l bilan amalga oshishi, suv muhitida sintez o'tkazish tufayli ekologik toza bo'lishi hamda zol, zol-gelni shakllantirish va gidrogelni kserogelga o'tishi, keyingi issiqlik bilan ishlov berishdagi turli xil sharoitlarda olinayotgan oksidlarning g'ovakli tuzilishi va morfologiyasi parametrlarining tartibga solish imkoniyati bilan bog'liqdir [17].

Ushbu ish zol-gel usulida LiAl_xMn_(2-x)O₄ (0 ≤ x ≤ 0,7) shpinel sintezining qonuniyatlarini o'rganish va Al³⁺ bilan modifikatsiyalangan Li-Mn adsorbentlarining fazaviy tarkibi, tuzilishi va adsorbsion xossalriga ta'sir qiluvchi asosiy omillarni aniqlashga qaratilgan.

Tadqiqot metodologiyasi. Sintez uchun LiNO₃, Mn(NO₃)₂·4H₂O va Al(NO₃)₃·9H₂O ning suvli eritmaları prekursor sifatida ishlatildi, ular LiAl_xMn_(2-x)O₄ (0 ≤ x ≤ 0,7) tarkibli oksidlarni olish uchun turli xil nisbatda aralashtirildi. Faollashtiruvchi modda sifatida limon kislotasi ishlatildi.

Litiy nitrat (LiNO₃), marganes (II) nitrat (Mn(NO₃)₂·4H₂O) va aluminiy nitrat (Al(NO₃)₃·9H₂O) ning stoxiometrik miqdori distillangan suvda eritilib, bir nechta tiniq eritmalar hosil qilindi. Keyin eritmalariga limon kislotasi eritmasidan qo'shilib, hona haroratida 1 soat davomida aralashtirildi. (Limon kislotasi)/(Li+Al+Mn) ning mol nisbati 1:1 qilib olindi. Keyinchalik tayyorlangan aralashmalar quruq prekursorlarni olish uchun 12 soat davomida 120 °C ga qizdirildi. Nihoyat, hosil bo'lgan prekursorlar havoda 700 °C da 7 soat davomida kuydirildi.

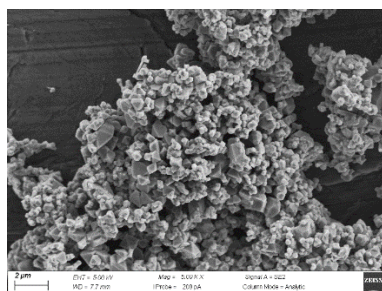
Shpineldagi Al tarkibiga ko'ra LiAl_xMn_(2-x)O₄ shpineldagi x ning qiymatlari 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, qiymatlarda o'zgartirildi.

Har bir LiAl_xMn_(2-x)O₄ (0 ≤ x ≤ 0,7) ning doimiy massasi (0,3 g) 50 ml HCl eritmasiga (0,1 M) 25 °C da 24 soat davomida botirildi. LiAl_xMn_(2-x)O₄ (0 ≤ x ≤ 0,7) kislotasi bilan ishlov berilgandan so'ng litiy ionli elakka aylantirildi.

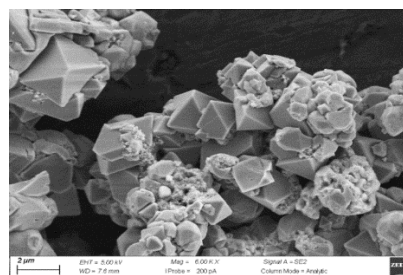
LiAl_xMn_(2-x)O₄ (0 ≤ x ≤ 0,7) ionli elaklarning doimiy massasi (0,3 g) mos ravishda 25 °C da 1 soat davomida LiNO₃ ning 50 ml (0,1 M) eritmasiga botirildi. Jarayon doimiy aralashtirishda olib borildi (400 rpm). Barcha aralashtirilgan eritmalarining Li⁺ konsentratsiyasi 0,4 M gacha o'zgartirildi, pH esa 2 dan 12 gacha o'zgardi. Muvozanatga erishilgandan so'ng ion elaklari eritmalaridan filtrlash yo'li bilan ajratildi va eritmadagi muvozanatli litiy konsentratsiyasi aniqlandi. Litiy ion elaklar 35 °C va 45 °C da xam sinovdan o'tkazildi. Litiy va marganes konsentratsiyasi nur yutilish spektrofotometri (Specord 210 plus), tomonidan tahlil qilindi.

Tahlil va natijalar.

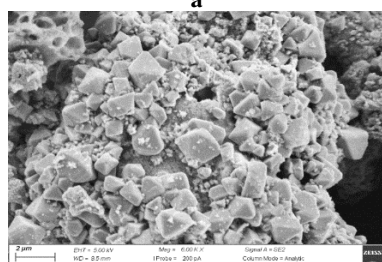
1 rasmda ko'rsatilganidek, sirt topografiyasi sezilarli darajada o'zgarishini ko'rish mumkin; ko'pchilik zarrachalarning o'lchamlari 0,1-0,3 mkm oralig'ida bo'ladi, bu yetarlicha kichik va ionli diffuziya uchun foydalidir. Modifikatsiya jarayoni qisqa vaqt ichida muvozanatga erisha oladi. To'rtta namuna o'rtasida biroz farqlar mavjud; zarrachalar 1 (d) va (e)-rasmda o'xshash taqsimotga ega, zarrachalar oktaedrik yoki ko'p yuzli shaklda ekanligi 1 (b)-rasmda ko'rinadi. Bundan tashqari, LiMn₂O₄ zarrachalari bilan solishtirganda, LiAl_xMn_(2-x)O₄ (0 ≤ x ≤ 0,7) zarrachalari mukammalroq bo'lib, kristall o'lchami biroz kichraygan. Ushbu natijalarning barchasi skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) natijalariga mos kelishini ko'rsatadi.



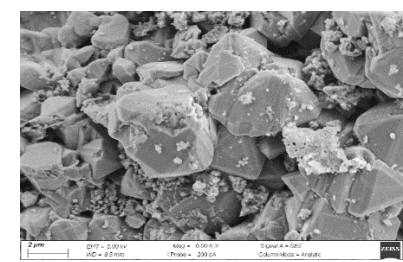
a



b



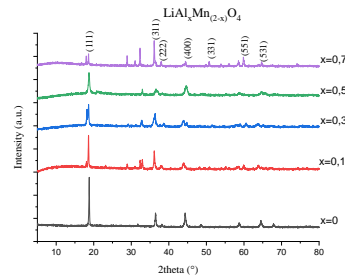
d



e

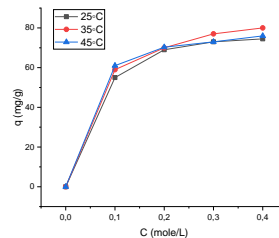
1 rasm. Sintez qilingan shpinellarning SEM tasvirlari, LiMn_2O_4 (a) va $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ (b, d, e) $x=0,1$ (b), $x=0,3$ (d), $x=0,7$ (e).

2 rasmda zol-gel usulida sintez qilingan LiMn_2O_4 va $\text{LiAl}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, $\text{LiAl}_{0,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$, $\text{LiAl}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ va $\text{LiAl}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$ shpinellarning 700°C da kuydirilgan namunalarning XRD natijalari ko'rsatilgan. LiMn_2O_4 va $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,7$) uchun barcha tepaliklar shpinel birikmasining bir fazasini hech qanday aralashmalarsiz tasdiqlaydi. Bunday holda, litiy-marganes oksidlarining H-shakliga aylanishi asl kristall strukturaning buzilishi bilan emas, balki yuqori 2th qiymatlari tomon siljishi bilan diffraksiya cho'qqilari intensivligining biroz pasayishi kuzatildi.



2 rasm. LiMn_2O_4 va $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,7$) shpinel na'munalarining rentgen nurlari diffraksiya cho'qqilari.

Litiy ion elak tomonidan Li^+ adsorbsiyasiga temperatura va Li^+ konsentratsiyasining ta'siri 3 - rasmda keltirilgan. Adsorbsiyalangan Li^+ miqdori (mg/g) kontakt vaqtining oshishi bilan ortadi. Adsorbsiya darajasi dastlabki bosqichlarda tez o'sib boradi, ammo keyingi bosqichlarda muvozanatga erishilgunga qadar sekinlashadi. Har xil Li^+ konsentratsiyalarida adsorbsiyaning muvozanat vaqti 24 soat ekanligi aniqlangan.



3 rasm. $\text{LiAl}_{0,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ asosidagi litiy-ionli elak orqali Li^+ ning adsorbsiyasiga harorat va Li^+ konsentratsiyasining ta'siri

Xulosa va takliflar. Tanlangan zol-gel usuli shpinel tuzilishga ega LiMn_2O_4 va $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,7$) adsorbentlarini sintez qilishda samarali usul bo'lib chiqdi. Al^{3+} modifikatsiyasi shpinel morfologiyasiga ta'sir qilmasligi aniqlandi. $\text{LiAl}_{0,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ adsorbent uchun monomolekulyar qatlarning maksimal adsorbsion qobiliyati 35°C model eritma haroratida eng yuqori natijani ko'rsatadi. Olingan adsorbentlardan Li^+ ionlarining adsorbsion-desorbsiyasining ko'p sikllarida ulardan amaliy foydalanish istiqbollari yanada asoslash uchun foydalaniladi.

ADABIYOTLAR

- V.D. Dang, M. Steinberg, Preliminary design and analysis of recovery of lithium from brine with the use of a selective yextractant, Yenergy 3 (1978) 325–336.
- H. Saravaia, H. Gupta and V. Kulshrestha, Single step synthesis of a magnesium doped lithium manganese oxide ion sieve nanomaterial and a SPES/ion sieve composite membrane for the separation of lithium, RSC Adv., 2016, 6, 106980–106989.
- F. Qian, B. Zhao, M. Guo, Z. Qian, Z. Wu and Z. Liu, Trace doping by fluoride and sulfur to enhance adsorption capacity of manganese oxides for lithium recovery, Mater. Design, 2020, 194, 108867–108878.
- Fangren Qian, Bing Zhao, Min Guo et al. / Enhancing the Li^+ adsorption and anti-dissolution properties of $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ with Fe, Co doped // Hydrometallurgy 193 (2020) 105291.
- F. Qian, M. Guo, Z. Qian, B. Zhao, J. Li, Z. Wu and Z. Liu, Enabling highly structure stability and adsorption performances of $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ by Al-gradient surface doping, Sep. Purif. Technol., 2021, 264, 118433–118442.
- F. Qian, B. Zhao, M. Guo, Z. Qian, N. Xu, Z. Wu and Z. Liu, Enhancing the Li^+ adsorption and anti-dissolution properties of $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ with Fe, Co doped, Hydrometallurgy, 2020, 193, 105291–105300.
- X.J. Yang, H. Kanoh, W.P. Tang, K. Ooi, Synthesis of $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ spinels with different morphologies and their ion adsorptivities after delithiation, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1903–1909.
- R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, A new type of manganese oxide $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ derived from $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ and its lithium ion-sieve properties, Chem. Mater. 12 (2000) 3151–3157.
- D.W. Kim, Separation of lithium and magnesium isotopes by hydrous man-ganese(IV) oxide, J. Radioanal. Nucl. Chem. 252 (2002) 559–563.
- H. Koyanaka, O. Matsubaya, Y. Koyanaka, N. Hatta, Quantitative correlation between Li absorption and H content in manganese oxide spinel $\delta\text{-MnO}_2$, J. Electroanal. Chem. 559 (2003) 77–81.
- K.S. Chung, J.C. Lee, E.J. Kim, K.C. Lee, Y.S. Kim, K. Ooi, Recovery of lithium from seawater using nano-manganese oxide adsorbents prepared by gel process, Mater. Sci. Forum 449–452 (2004) 277–280.
- L. Wang, W. Ma, R. Liu, H.Y. Li, C.G. Meng, Correlation between Li^+ adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor, Solid State Ionics 177 (2006) 1421–1428.

13. E.I. Basaldella, P.G. Vazquez, F. Iucolano, D. Caputo, Chromium removal from waster using LTA zeolites: effect of pH, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 574–578.
14. S. Schiewer, B. Volesky, Modeling of the proton–metal ion exchange in biosorp-tion, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 3049–3058.
15. D.M. Zhou, Y.J. Wang, L. Cang, X.Z. Hao, X.S. Luo, Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics, *Chemo-sphere* 57 (2004) 1237–1244.
16. M.A. Anderson, A.J. Rubin, Adsorption of Inorganics at Solid–Liquid Interfaces, *Ann Arbor Sci., Michigan*, 1981.
17. Hye-Jin Hong, Taegong Ryu, In-Su Park et al. / Highly porous and surface-expanded spinel hydrogen manganese oxide (HMO)/Al₂O₃ composite for effective lithium (Li) recovery from seawater // *Chemical Engineering Journal* 337 (2018) 455-461.



УДК :543.52

Абдушукур ГОФУРОВ,

Базовый докторант Национального университета Узбекистана

E-mail: syntagma94@gmail.com.

Джамшид КАЮМОВ,

Базовый докторант Ташкентского государственного технического университета

Зулайхо СМАНОВА,

Национальный университет Узбекистана, профессор в.б., доктор химических наук

E-mail: smanova.chem@mail.ru

На основе рецензии д.б.н., проф НУУз М.Абдуллаева

DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR SIMPLIFIED SOIL ANALYSIS FOR THE CONTENT OF STRONTIUM-90 RADIONUCLIDE

Annotation

Determination of strontium-90 content in soil samples by performing calculations through its daughter radionuclide yttrium-90 is the most accurate method, but also requires a lot of time for analysis. A technique is proposed to simplify the analysis of soils for the content of strontium-90 radionuclide. The proposed technique is a sequence of actions aimed at the isolation of strontium and further beta spectrometry of beta particles isolated by strontium itself. The use of a strontium carrier during deposition makes it possible to determine the activity of strontium in samples where it is contained in small quantities. The proposed method measured the activity of Sr-90 radionuclide in soil samples taken near Lake Arnasoy. The average activity of strontium-90 radionuclide in the samples was 2 Bq/kg.

Key words: Sr-90 radionuclide, Lake Arnasai, beta spectrometry, deposition, specific activity, carrier, filtration, yttrium-90

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ДЛЯ УПРОЩЕННОГО АНАЛИЗА ПОЧВ НА СОДЕРЖАНИЕ РАДИОНУКЛИДА СТРОНЦИЙ-90

Аннотация

Определение содержания стронция-90 в образцах почвы путем проведения расчетов через его дочерний радионуклид иттрий-90 является наиболее точным методом, но также требует много времени для проведения анализа. Предложена методика для упрощения анализа почв на содержание радионуклида стронций-90. Предложенная методика представляет собой последовательность действий, направленные на выделение стронция и дальнейшую бета-спектрометрию бета частиц, выделяемых самим стронцием. Применение носителя стронция при осаждении позволяет определять активность стронция в образцах, где он содержится в малых количествах. Предложенной методикой была измерена активность радионуклида Sr-90 в образцах почвы, взятых возле озера Арнасой. Средняя активность радионуклида стронций-90 в образцах составила 2 Бк/кг.

Ключевые слова: радионуклид Sr-90, озеро Арнасой, бета-спектрометрия, осаждение, удельная активность, носитель, фильтрование, иттрий-90

TUPROQ TARKIBIDAGI STRONSIY-90 RADIONUKLID MIQDORINI ANIQLASHNING SODDALASHTIRILGAN USULINI ISHLAB CHIQUISH

Annotatsiya

Tuproq namunalari tarkibidagi stronsiy-90 izotopi miqdorini ushbu radionuklid parchalanganida hosil bo'luvchi ittriy-90 radionuklidi miqdori bo'yicha aniqlash stronsiy-90 miqdorini aniqlashning eng aniq usullaridan biri bo'lishi bilan bir qatorda analiz o'tkazish uchun ko'p vaqt talab qiladi. Shu sababli stronsiy-90 radionuklidi miqdorini aniqlashning soddalashtirilgan usuli taklif etildi. Taklif etilgan usul o'zida namunadagi stronsiyini cho'ktirish orqali ajratib olish va ajratib olingan stronsiydan ajralib chiqayotgan beta zarrachalar miqdorini beta-spektrometr yordamida o'lchash bosqichlarini mujassamlashtiradi. Stronsiyini cho'ktirishda tashuvchining qo'llanilishi bu usulni tarkibida juda kam miqdorda stronsiy tutgan namunalarni analiz qilish uchun qo'llash imkonini beradi. Taklif etilgan usul yordamida Arnasoy ko'li atrofidan olingan tuproq namunalariidagi stronsiy-90 izotopi miqdori o'lchandi. Tuproq namunalariidagi stronsiy-90 izotopining o'rtaacha aktivligi 2 Bk/kg ni tashkil etishi aniqlandi.

Kalit so'zlar: stronsiy-90 radionuklidi, Arnasoy ko'li, beta-spektrometriya, cho'ktirish, maksimal aktivlik, tashuvchi, filtrlash, ittriy-90.

Введение. В ближайшие 20 лет планируется возведение АЭС у озера Арнасай, расположенного в Джизакской области Республики Узбекистан. Возведение АЭС снизит потребление таких природных ресурсов как уголь и природный газ, за счет использования уранового топлива. Использование изотопов урана для нагревания воды уменьшает количество углекислого газа, выделяемого в атмосферу. Но при неправильной эксплуатации АЭС, при повреждении защитных слоев ядерного реактора, при неправильной утилизации отработанного уранового топлива могут возникнуть проблемы. Серьезные повреждения защитных слоев реактора, а также критические ошибки, допущенные в эксплуатации АЭС и утилизации отработанного ядерного топлива можно легко заметить. Но для определения мельчайших повреждения защитных слоев реактора и ошибок, допущенных при эксплуатации АЭС и утилизации отработанного ядерного топлива требуется постоянный мониторинг окружающей среды на содержание

различных радиоактивных изотопов. Чаще всего проверяется содержание радионуклидов Cs-137 и Sr-90, так как при делении ядер урана данные изотопы образуются в большом количестве по сравнению с другими. Если до постройки АЭС, предварительно измерить содержание изотопа Sr-90 в объектах окружающей среды (вода и почва), то затем можно сравнивать эти начальные значения с новыми, и в случае, когда они окажутся разными (новые значения больше чем начальные) можно судить о какой-либо проблеме. Как говорил наш президент Шавкат Миромонович Мирзиёев: “Нас беспокоит ухудшение экологической обстановки в нашем регионе и во всем мире” нам нужно разрабатывать новые методики для выявления возникающих экологических проблем для своевременной борьбы с ними [1].

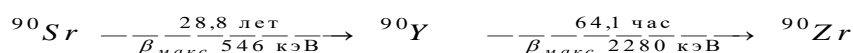
Литературный обзор. Распространенность различных стабильных изотопов стронция приведено в таблице.

Таблица 1.

Распространённость стабильных изотопов стронция в природе.

Изотоп	В природе встречаются четыре стабильных изотопов стронция			
	⁸⁴ Sr	⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr	⁸⁸ Sr
Процентное содержание	0,56 %	9,86 %	7,02 %	82,56 %

⁹⁰Sr является одним из важных антропогенных радионуклидов с долгосрочным периодом полураспада. Период его полураспада равен 28,8 годам. Он испускает бета-излучение с максимальной энергией 546 кэВ и превращается в ⁹⁰Y, который распадается с периодом полураспада 64,1 час в стабильный цирконий ⁹⁰Zr, испуская бета-излучение с максимальной энергией 2,28 МэВ:



Являясь химическим аналогом кальция, стронций может накапливаться в костных тканях человека. Высокая энергия распада изотопа ⁹⁰Sr, а также его дочернего изотопа ⁹⁰Y, придает им проявлять значительное радиологическое воздействие на организм человека [2].

Исследователи Udo Ch. Gerstmann и Vlasta Tschöpp из GSF (Институт радиационной защиты, расположенный в Ingolstaedter Landstrasse-1, D-85764 Neuherberg, Германия) модифицировали ранее существовавшую методику определения ⁹⁰Sr основанную на экстракции ⁹⁰Y, являющегося дочерним радионуклидом стронция с помощью ТБФ. Данный метод десятилетиями применялся ко многим типам проб, включая аэрозольный фильтр, кости, плоть, трава, молоко, отложения, почва и специи. Сообщенное химическое восстановление (выделение) иттрия при экстракции ТБФ обычно были высокими [3].

Lawrence Jassin, E. Philips Horwitz и Daniel McAlister предложили некоторые методы определения радиоактивных изотопов стронция:

1. Быстрый радиохимический метод определения общего радиостронция (Sr-90) в воде из окружающей среды. Это тест, которого можно проводить, подразумевая отсутствие изотопа ⁸⁹Sr в исследуемом образце.

2. Eichrom SRW01 – Стронций 89, 90 в воде. «После прорастания иттрия в течении 1 недели»

3. Быстрое разделение актинидов и радиостронция в образцах растительности. Если требуется дифференциация 89 / 90 Sr, то есть метод быстрого дифференцирования методом подсчета Черенковского свечения для более быстрого определения ⁸⁹Sr и ⁹⁰Sr. ⁸⁹Sr можно измерить непосредственно по счетчику Черенкова, используя методику, пользуется преимуществом высокого эффективности счета Черенковского эффекта ⁸⁹Sr по сравнению с ⁹⁰Sr [4].

Андрющенко А.Ю., Беликов К.Н. и Шевцов Н.И. при помощи модельных растворов с содержанием стабильного изотопа стронция 10 мкг/мл изучили сорбционные свойства Na-мароденита и гидроксипалатита. Исследована селективность сорбентов в присутствии избытка Na, K, Cs, Ba, Mg, Sr, Co, Y, установлены оптимальные параметры сорбции, позволяющие количественно извлекать стронций из растворов. В оптимальных условиях изучена сорбция радионуклида стронция-90 из растворов с активностью от 2 до 200±10% Бк в 100 мл [5].

Takeshi Ohno, Mitsumi Higono и другие исследователи разработали методику определения содержания радионуклида стронций-90 в образцах с использованием тройного квадрупольного масс спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Чувствительность данной методики составляет $5 \cdot 10^{-12}$ а предел обнаружения Sr-90 в 1 грамме пробы составляет 0,6 Бк/кг. К применению данной методики мешает наличие изотопов Zr-90, который можно устранить проведя реакцию с кислородом. А применение тройного квадрупольного МС-ИСП необходимо для определения Sr-90 при присутствии Sr-88 [6].

J.Feuerstein, S.F.Boulyga и другими была предложена схожая методика определения содержания радионуклида стронций-90 с использованием МС-ИСП с динамической реакционной ячейкой. В этой методике использовалась специфическая смола, которая отделяя радионуклиды Sr-90 от Zr-90, благодаря чему была достигнута высокая точность измерения в образцах. Также в динамической ячейке проводилась реакция с кислородом для достижения более точных результатов. Предел обнаружения по данной методике составил 4 мкг/грамм или 0,02 Бк/грамм в незагрязненных образцах почвы [7].

Существует метод определения содержания радионуклида Sr-90 в образцах почвы, воды и молока с использованием ускорительной масс-спектрометрии, которая не находила применение из-за отсутствия корректных рекомендаций по подготовке образцов к анализу [8].

Для ускорения определения содержания радионуклида Sr-90 в природных образцах исследователями Turkington G., Gamage K. и другими было предложено смоделировать особый детектор который подсчитывал бы электроны с энергией 0,546 МэВ падающие на него с образца [9].

Кроме этого описана практическая процедура определения Sr-90 и Sr-89 в смесях с использованием последовательного подсчета по Черенкову и жидкостной сцинтилляции. Эти два нуклида испускают только бета частицы. Их выделяют из Y-90 и затем, сначала подсчитывают для излучения Sr-89, который распадается выделяя бета частицы с энергией 1463 кэВ, затем добавляется сцинтилляционный раствор и ведется расчет для Sr-90 который распадается выделяя бета частицы энергией 546 кэВ [10].

Методология исследования. Определение содержания Sr-90 требует продолжительного анализа. При использовании базовых методов анализа, которые базируются на определении содержания радионуклида Sr-90 через его дочерний радионуклид Иттрий-90, для проведения анализа требуется около 14 дней. Существуют и современные методы анализа образцов на содержание радионуклида Sr-90, которые допускают получение результатов в относительно короткие сроки, но для их проведения требуется специальное оборудование. Учитывая зависимость различных методов анализа от конкретного оборудования большинство научных институтов разрабатывают свои методики для определения содержания радионуклида Sr-90 в образцах почвы исходя от наличия тех или иных приборов в своих лабораториях. Нами была проведена работа по разработке более быстрого способа определения содержания радионуклида Sr-90 исходя от оборудования, присутствующего в лабораториях заведений производящих совместную работу [11].

Отбор проб почвы производились согласно ГОСТ Р 54041-2010 Почвы. Метод определения стронция-90.

Из проб почвы массой 3 кг методом квартования отбирали по 2 образцов массой по 100 грамм. Одна из них использовалась для приготовления счетного образца по методике O'z O'U 0794:2019 ФР.1.40.2018.30080 15.11.2019 г (Методика измерений удельной активности цезия-137 и стронция-90 с применением радиохимического концентрирования в пробах пищевой продукции, почвы, других объектов окружающей среды и биопробах с помощью спектрометра-радиометра гамма-, бета- и альфа-излучения МКГБ-01 «РАДЭК»). Вторая из них обрабатывалась следующим образом:

1. Образец почвы массой 100 грамм промывали 2 Н раствором HCl объемом 500 мл. В полученный раствор добавляли 0,1 грамм соли Sr(NO₃)₂. К полученному раствору приливали 1 М раствор аммиака до достижения pH=9.

2. Производилась фильтрация осадка. В полученный фильтрат добавляли (NH₄)₂CO₃ или Na₂CO₃ для осаждения щелочноземельных элементов.

3. Для исключения ошибок из-за ионов бария, полученный осадок растворяли в 2 Н уксусной кислоте и затем добавлением 0,5 %-ного раствора K₂Cr₂O₇ осаждался барий.

4. Для исключения ошибок из-за ионов кальция в полученный раствор приливали 0,1 М-ный раствор (NH₄)₂SO₄. Затем отделяли выпавший осадок фильтрованием.

5. В полученный раствор добавляли 10 % раствор Na₂CO₃ для осаждения стронция. Полученный осадок отделяли фильтрованием далее высушивали его.

Для измерения бета-активности образцов использовали Спектрометр-радиометр МКГБ-01 оснащенный блоком детектирования бета-излучения БДЕБ-60. Перед измерением активности бета активности обработанных проб производилась подготовка радиометра к работе согласно правилам эксплуатации данного прибора и измерялась фоновая бета активность помещения для получения более точных результатов воспользовавшись встроенной функцией программы «ASW» которая позволяют проводить различные расчеты с помощью спектрометра-радиометра МКГБ-01 «РАДЭК». Как стандартный образец проверки блока детектирования бета-излучения использовался источник ⁹⁰Sr-⁹⁰Y из комплекта градуировочных источников прилагающегося к прибору.

После данных этапов обработки активность полученного счетного образца измерялась в блоке детектирования бета-излучения БДЕБ-60 который оснащен с пластмассовым сцинтиллятором Ø60x12 мм Спектрометра-радиометра МКГБ-01 в течении 1 часа. Активность в величине Bq/kg получали путем использования программы «ASW» которая прилагалась к спектрометру-радиометру и способна рассчитывать активность в величине Bq/kg при введении массы самого образца.

Анализ и результаты. Проведя анализ почв возле озера Арнасай мы получили следующие результаты:

Таблица 2.

Активность радионуклида стронций-90 в образцах почвы

№ пробы	Удельная активность радионуклида Sr-90	
	Измеренная по методике O'z O'U 0794:2019 ФР.1.40.2018.30080.	Измеренная после подготовки счетных образцов по предложенной нами методике
1	2,2 Бк/кг	2,0 Бк/кг
2	2,3 Бк/кг	2,2 Бк/кг
3	2,1 Бк/кг	1,9 Бк/кг
4	1,7 Бк/кг	1,5 Бк/кг
5	1,9 Бк/кг	1,7 Бк/кг

Содержание стронция в почве возле места постройки АЭС не превышает нормы, установленные в СанПиН № 0366-19 а также в НРБ-2006. Полученные результаты можно использовать как эталонные для сравнения с дальнейшими результатами.

Точность результатов, полученные при обработке проб предложенным нам способом было равно 90% по сравнению с методикой O'z O'U 0794:2019 ФР.1.40.2018.30080.

Вывод. Измерена удельная активность радионуклида ⁹⁰Sr в образцах почвы, взятых возле озера Арнасай. Установлено, что удельная активность радионуклида ⁹⁰Sr в образцах почвы, взятых возле озера Арнасай не превышает установленную в НРБ-2006 предельную удельную активность для данного радионуклида в помещениях или на рабочем месте.

Разработан более упрощенный способ определения содержания радионуклида стронция-90 в образцах почвы. Недостаток разработанного упрощенного метода в том, что он уступает по своей точности измерения содержания ⁹⁰Sr в образцах почвы методу предложенному компанией «РАДЭК». Его преимуществом является относительно короткое время затрачиваемое на подготовку счетных образцов для последующего выполнения измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yangi O'zbekistonda erkin va farovon yashaylik. (O'zbekiston Respublikasi Prezidenti Shavkat Mirziyoyevning Oliy Majlisga Murojaatnomasi hamda O'zbekiston Yoshlari forumida so'zlagan nutqidan iqtiboslar). Nashriyot uyi tasvir. 23.02.2017. 28 – bet.
2. Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Кононенко Л.И., Бельтюкова С.В. Аналитическая химия стронция. –Москва.: Издательство «НАУКА», 1978. –7 с.

3. Udo Ch Gerstmann., Vlasta Tschöpp. Determination of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ in wheat grains, soil, and deposition samples by TBP extraction and Cerenkov counting // Radiocarbon. Arizona, 2006. – Vol 48 – №2, Pages 197-204
4. Terence O'Brien, Lawrence Jassin, E. Philips Horwitz, Daniel McAlister. The Rapid Determination of Strontium-89 and Strontium-90 in Environmental Samples. // MARC IX: Conference. – Kailua-Kona, 2012 – P. 1-95.
5. Андриященко А.Ю., Беликов К.Н., Шевцов Н.И. Применение Na-морденита и гидроксилпатита в сорбционно-сцинтиляционном определении Sr-90 // Методы объекты химического анализа. – Киев, 2011. – том 6, – № 3. С 143-148.
6. Takeshi Ohno, Mitsumi Hirono, Shinichiro Kakuta, Shuhei Sakata. Determination of strontium 90 in environmental samples by triple quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples // Journal of Analytical Atom Spectroscopy. United Kingdom 2018 – Volume 33. Issue 6, P 1081-1085.
7. J.Feuerstein, S.F.Boulyga, P.Galler, G.Stingader, T.Prohaska. Determination of (90)Sr in soil samples using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS) // Journal of Environmental Radioactivity. 2008 Nov;99(11):1764-9. doi: 10.1016/j.jenvrad.2008.07.002. Epub 2008 Aug 28. PMID: 18760512.
8. Yukihiko Satou, Keisuke Sueki, Kimikazu Sasa, Tetsuya Matsunaka, Tsotomu Takahashi, Nao Shibayama, Daiki Izumu, Norikazu Kinoshita, Hiroyuki Matsuzaki. Technological developments for strontium-90 determination using AMS. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 15 October 2015. Volume 361. ISSN 0168-583X, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.04.032>. Pages 233-236.
9. Turkington G., Gamage K., A.A. and Graham J.. Detection of Strontium-90, a Review and the Potential for Direct In Situ Detection. In: IEEE Nuclear Science Symposium, Sydney, Australia, 10-17 Nov 2018, ISBN 978138684948 (doi: 10.1109/NSSMIC.2018.8824504)
10. Raymond B. Randolph. Determination of strontium-90 and strontium-89 by Cerenkov and liquid-scintillation counting. // The International Journal of Applied Radiation and Isotopes. Volume 26, Issue 1, 1975, Pages 9-16. ISSN 0020-708X.
11. Бахур А. Е., Мануилова Л.И., Зуев Д.М., Иванова Т.М., Трухина Т.П. Стронций-90 в почвах: радиохимические и инструментальные методы определения // Аппаратура и новости радиационных измерений. – Москва, 2003. – №1. – С. 20-28



UDK 541.64:547.47:544.421:544.723

Iroda G‘ULOMOVA,
O‘zbekiston Milliy universiteti katta o‘qituvchisi
E-mail: iroda_8586@mail.ru

ToshFarMI dosenti S.M.Xazratqulova taqrizi asosida

RADIKAL POLYMERIZATION OF ACRYLIC POLYMERS BASED ON CITRIC ACID

Annotation

The article synthesizes new monomers based on citric acid – acrylamido-N-methylene citric acid (AA-N-MLK) and acrylamido-N-citric acid (AA-N-LC). The structure of the obtained monomers was identified using various physical and chemical research methods. By studying the radical polymerization of monomers in aqueous solutions, the general equations of the rate of their polymerization are derived. The effect of the pH value of the medium and the ionic strength of the solution on the polymerization rate of monomers is shown.

Keywords: citric acid, acrylamido-N-methylene-citric acid (AA-N-MCA), acrylamido-N-citric acid (AA-N-CA), radical polymerization, initiator, reaction rate, activation energy.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация

В статье синтезированы новые мономеры на основе лимонной кислоты- акриламидо-N-метилена лимонная (AA-N-МЛК) и акриламидо-N-лимонная кислоты (AA-N-ЛК). Структуру полученных мономеров идентифицировали с помощью различных физических и химических методов исследования. Изучением радикальной полимеризации мономеров в водных растворах выведены общие уравнения скорости их полимеризации. Показано влияние значения pH-среды и ионной силы раствора на скорость полимеризации мономеров.

Ключевые слова: лимонная кислота, акриламидо-N-метилена-лимонная кислота (AA-N-МЛК), акриламидо-N-лимонная кислота (AA-N-ЛК), радикальная полимеризация, инициатор, скорость реакции, активация энергия.

LIMON KISLOTI ASOSIDAGI AKRIL POLIMERLARNING RADIKAL POLIMERLANISHI

Annotatsiya

Maqolada limon kislotasi asosida yangi monomerlar-akrilamido-N-metilen-limon (AA-N-MLK) va akrilamido-N-limon kislotalari (AA-N-LK) sintez qilingan. Olingan monomerlarning identifikatsiyasi turli fizikaviy va kimyoviy tadqiqot usullari yordamida amalga oshirilgan. Monomerlarning radikal polimerlanishi suvli eritmalarda o‘rganilib, ularning polimerlanish tezligining umumiy tenglamalari keltirib chiqarilgan. Monomerlarning polimerlanishi tezligiga eritma rN qiymati va ion kuchi ta’siri ko‘rsatib berilgan.

Kalit so‘zlar: limon kislotasi, akrilamido-N-metilen limon kislotasi, akrilamido-N-limon kislotasi, radikal polimerlanish, initsiator, reaksiya tezligi, faollanish energiyasi.

Kirish. Bugungi kunda jahonda keng miqyosdagi ilmiy va amaliy masalalarni hal qilishda funksional polimerlardan foydalanish, ayniqsa gidrofil xususiyatli funksional polimerlarni sintez qilish va ularning fizik-kimyoviy xossalarini tekshirish bo‘yicha keng ko‘lamli izlanishlar olib borilmoqda. Ushbu polimerlar tibbiyotda, farmakologiyada, biotexnologiyada, qishloq xo‘jaligida, to‘qimachilik sanoatida, atrof-muhit muhofazasida muvaffaqiyatli qo‘llanilmoqda. Funksional polimerlar stimulsezgir tizimlar yaratishda, biotexnologiya va nanotexnologiya sohalarida ham katta istiqbolga ega bo‘lib, ular biologik faol moddalarni immobilizatsiya qilish va ular asosida prolongatsiyalangan ta’sirga ega bo‘lgan terapevtik tizimlar yaratishda alohida ahamiyat kasb etadi [1; 2; 3; 4; 5].

Shuning uchun ham hozirda tabiiy birikmalar asosida yangi sun‘iy polimerlar olishga e’tibor katta. Jumladan, tadqiqotchilar tomonidan [6; 7] tabiiy oksikislotalar asosida yangi vinil monomerlari sintez qilinib, ular asosida polimerlar olingan. Olingan polimerlar bir qator o‘ziga xos xususiyatlarga ega bo‘lgan, masalan, glikol, sut kislotalari asosidagi karboksil guruhi tutgan polimerlar kam zaharli ekanligi ko‘rsatib berilgan, sinovlarda ushbu polimerlarni turli dorivor moddalarni immobilizatsiya qilish uchun juda istiqbolli ekanligi ko‘rsatib berilgan. Barcha olingan sun‘iy polimerlar yuqori bo‘kish qobiliyatiga, hamda stimulsezgirlikni namoyon qilishi ko‘rsatib berilgan. Yuqorida keltilgan natijalarni hisobga olgan holda, ushbu ishda karboksil guruhlari tutgan yana bir oksikislota limon kislotasi asosida yangi vinil monomerlari sintez qilishni maqsad qilindi. Chunki bunday monomerlar asosida olingan polimerlar ham gidrofil guruhlarga tutganligi sababli suvda eruvchanlik, reaksiyon qobiliyatli karboksil guruhlari hisobiga esa turli organik va noorganik birikmalarni o‘ziga bog‘lash hamda stimulsezgirlik qobiliyatini namoyon qilishi kerak degan faraz ilgari surildi.

Ekspperimental qism. Akrilamido-N-metilen limon kislotasi (AA-N-MLK) sintezi: Ikki og‘izli kolbaga 7,1 g (0,1 mol) akrilamid, 22,8 ml (0,1 mol) formalin, 1,92 g (0,1 mol) limon kislotasi va 0,03g (0,002 mol) gidroxinon solindi va aralashma ustiga 100 ml distillangan suv qo‘shib barcha komponentlar to‘liq erib ketgunicha aralashtirildi. Reaksiya kislotali muhitda borgan uchun eritmaga uning rN-qiymati 2-3 oralig‘ida bo‘lgunicha konsentrlangan xlorid kislotasi tomchilab qo‘shiladi. Reaksiya 333 K da 3 soat davomida aralashtirilib turilgan holatda olib borildi. Olingan mahsulot haydalganda parchalanib ketishi aniqlandi. Shuning uchun reaksiya mahsuloti avval dietil efiri bilan ekstraksiya qilib ajratib olindi. So‘ngra bir necha marotaba xloroformda yuvish orqali qo‘shimcha mahsulotlardan tozalandi. Mahsulotning tozaligi yupqa qatlamli xromatografiya usuli

bilan tekshirildi. Mahsulotning tozaligi tekshirilgandan so'ng uning unumi aniqlandi. Mahsulotning hosil bo'lish unumi 65 % ni tashkil etdi. Monomer o'ziga xos hidga ega bo'lgan sarg'ish rangli, qovushqoq suyuqlik.

Akrilamido-N-limon kislotasi (AA-N-LK) sintezi: Ikki og'izli kolbaga 7,1 g (0,1mol) akrilamid, 1,92 g (0,1mol) limon kislotasi va 0,03 g (0,002 mol) gidroksinon solindi va aralashtirildi va aralashma ustiga 100 ml distillangan suv qo'shib barcha komponentlar to'liq erib ketgunicha aralashtirildi. Reaksiya kislotali muhitda borgani uchun eritmaga uning rN-qiyamati 2-3 oralig'ida bo'lgunicha konsentrlangan xlorid kislotasi tomchilab qo'shiladi. Reaksiya 333 K da 3 soat davomida aralashtirilib turilgan holatda olib borildi. Olingan mahsulot haydalganda parchalanib ketishi aniqlandi. Shuning uchun reaksiya mahsuloti avval dietil efiri bilan ekstraksiya qilib ajratib olindi. So'ngra bir necha marotaba xloroformda yuvish orqali qo'shimcha mahsulotlardan tozalandi. Mahsulotning tozaligi yupqa qatlamli xromatografiya usuli bilan tekshirildi. Mahsulotning tozaligi tekshirilgandan so'ng uning unumi aniqlandi. Mahsulotning hosil bo'lish unumi 70 % ni tashkil etdi. Monomer o'ziga xos hidga ega bo'lgan shaffof rangli, qovushqoq suyuqlik.

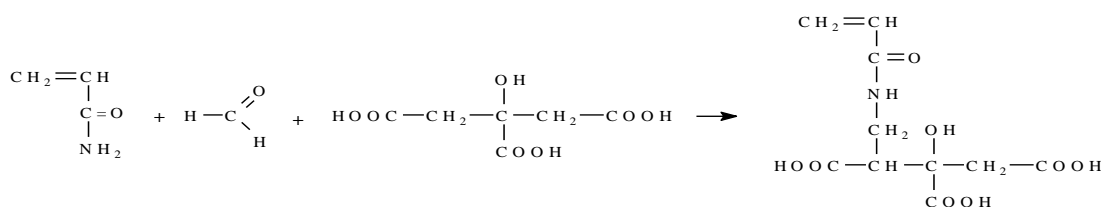
Polimerlar sintezi. Olingan monomerlarning polimerlanishi shisha ampulalarda suvli eritmalarda amalga oshirildi. Ampulalar kerakli miqdordagi dastlabki reagentlar bilan to'lg'izilib, vakuum qurilmasida 10-3 mm.sim.ust., bosimgacha gazsizlantirildi, og'zi kavsharlendi va 333 K haroratda termostatga qo'yildi. Monomer konsentratsiyasi 5% va initsiator konsentratsiyasi 0,1% ni tashkil etdi. Initsiator sifatida azoizomoykislotasining dinitirilidan foydalanildi. Hosil bo'lgan polimerlar izopropil spirtida cho'ktirilib, vakuumli qurilmada o'zgarmas massagacha quritildi.

Polimerlanish kinetikasi. Radikal polimerlanishi kinetikasi monomerlarning suvli eritmalarda dilatometrik usul, ya'ni reaksiyon aralashma hajmining o'zgarishini aniqlash yordamida o'rganildi. Radikal polimerlanish initsiatori sifatida azoizomoy kislotasining dinitirilidan (AIKD) foydalanildi. Radikal polimerlanish kinetikasida dilatometrning diametri qo'yidagi tenglama bilan aniqlanadi:

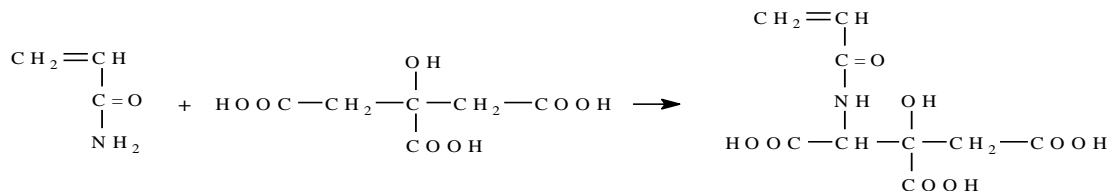
$$D^2 = 4P/\pi\rho h$$

Bu yerda : P-simob og'irligi; h- simob balandligi, sm ; ρ -simob zichligi, g/sm³

Olingan natijalar va ularning tahlili. Limon kislotasi asosida sintez qilingan birinchi vinil monomeri akrilamido-N-metilen-limon kislotasi (AA-N-MLK) bo'lib, ushbu monomer Mannix reaksiyasi asosida sintez kilindi [8. B. 370]. Sintez qilingan ikkinchi monomer esa akrilamido-N-limon kislotasi (AA-N-LK) bo'lib, u Mixael reaksiyasi asosida sintez qilindi. Qo'yida limon kislotasi asosida sintez qilingan yangi monomerlarning struktura formulalari keltirilgan:



Akrilamido-N-metilen-limon kislotasi (AA-N-MLK)



Akrilamido-N- limon kislotasi (AA-N-LK)

Hosil bo'lgan monomerlarning struktura formulasidan ko'rinib turibdiki, ushbu monomerlar bir biriga juda o'xshash bo'lib, AA-N-MLKsi AA-N-LKdan faqat bitta ortiqcha metilen guruhi mavjudligi bilan farqlanib turibdi.

AA-N-MLK, suvda, spirtida, efirda, dioksan va boshqa qutbli erituvchilarda eriydigan, qutbsiz erituvchilar va uglevodorodlarda erimaydigan quyuq shaffof suyuqlik. AA-N-LKning tashqi ko'rinishi ham AA-N-MLKnikiga o'xshash bo'lib, u ham suv va bir qator qutbli erituvchilarda yaxshi eriydi, qutbsiz erituvchilar va uglevodorodlarda erimaydi. Monomerlar molekularlari orasida kuchli vodorod bog'lar mavjud bo'lgani uchun ham juda qovushqoq, ularni haydash yo'li bilan tozalab bo'lmaydi, chunki ular hatto vakuumda ham haydash jarayonida parchalana boshlaydi. Shuning uchun xam ularni turli erituvchilarda (dietil efiri va xloroform) bir necha marotaba ekstraksiya qilish usuli bilan tozalandi. Olingan moddalarning tozaligi yupqa qatlamli xromatografiya usuli bilan tekshirildi. Monomerning hosil bo'lish unumining samaradorligi dastlabki reagentlar nisbatiga bog'liq bo'lib, dastlabki komponentlarning ekvimolyar nisbatlarida monomerning hosil bo'lish unumi eng yuqori (65-70%) bo'lishi kuzatildi [8; 9; 10; 11].

Sintez qilingan monomerlarning kimyoviy element va kimyoviy analizi natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

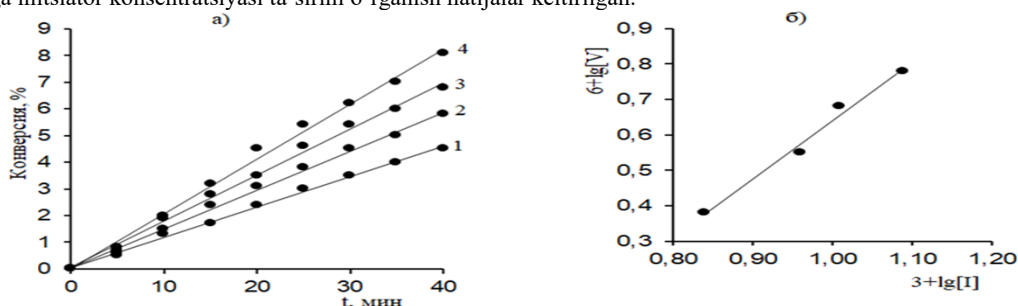
Akrilamido-N-metilen- limon va akrilamido- N-limon kislotalarining kimyoviy element va kimyoviy analiz natijalari

Monomer	Brom soni, g		Kislota soni, mg		Element tarkibi, %					
	amal	naz	amal	naz	C		H		N	
					amal	naz	amal	naz	amal	naz
AA-N-MLK	56,2	58,2	617,1	610,9	44,65	43,63	4,82	4,72	5,15	5,10
AA-N-LK	63,4	61,3	648,5	643,7	42,27	41,37	4,32	4,21	5,45	5,36

Jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, moddalarning brom va kislota sonlari nazariy hisoblarga juda yaqin bo'lib, xatolik darajasi $\pm 5\%$ dan ortiq emas.

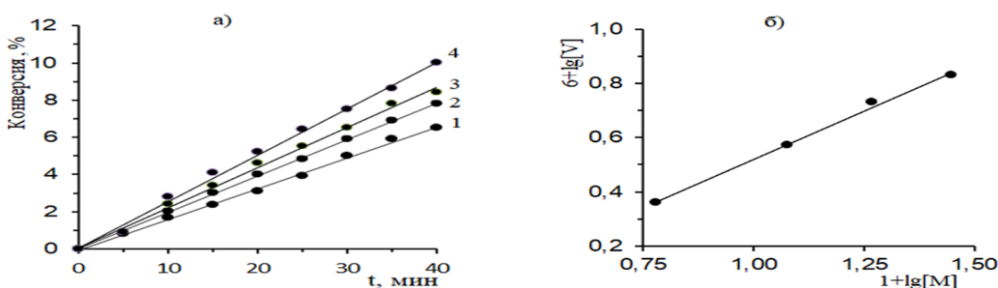
Sintez qilingan monomerlarni xromato-mass-spektrlari olinib, ular ham tahlil qilindi.

AA-N-MLK va AA-N-LK ning radikal polimerlanish kinetikasini tadqiq qilish suvli eritmalarida, 333 K haroratda, azoizomoy kislotasining dinitrilidan (AIKD) initsiator sifatida foydalanib amalga oshirildi. 3-rasmda AA-N-LK ning polimerlanish kinetikasiga initsiator konsentratsiyasi ta'sirini o'rganish natijalar keltirilgan.



1-rasm. AA-N-LK konversiyasining reaksiya davomiyligi (a) va monomerning polimerlanish tezligini initsiator konsentratsiyasiga bog'liqligi (b). 1, 2, 3, 4- initsiator konsentratsiyalari mutanosib holda 6×10^{-3} ; $4,8 \times 10^{-3}$; $3,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$ mol/l. $[M]=0,38$ mol/l, $T=333$ K.

1-rasmdan ko'rinib turibdiki, monomerning suvli eritmada polimerlanish tezligi initsiator konsentratsiyasi ortishi bilan ortib bormoqda. Tadqiqotlar AA-N-MLK ning radikal polimerlanishida ham initsiator bo'yicha polimerlanish reaksiyasi tartibi 0,5 ga tengligini ko'rsatdi. 2-rasmda AA-N-LKning reaksiyon aralashmadagi konsentratsiyasini uning polimerlanish kinetikasiga ta'siri keltirilgan.



2-rasm. AA-N-LK konversiyasining reaksiya davomiyligi (a) va monomerning polimerlanish tezligini uning konsentratsiyasiga bog'liqligi (b). 1,2,3,4-monomer konsentratsiyasi mutanosib holda 0,23, 0,38, 0,54, 0,69 mol/l. $[I]=6 \times 10^{-3}$ mol/l, $T=333$ K.

2-rasmda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, reaksiyon aralashmada AA-N-LKning konsentratsiyasi ko'payishi bilan uning polimerlanish tezligi ham ortib bormoqda. AA-N-LK konsentratsiyasining polimerlanish tezligiga logarifmik bog'liqlik grafigi asosida jarayonning monomer bo'yicha reaksiya tartibi $1,5 \pm 0,05$ ga teng ekanligi aniklandi. Xuddi shunday natijalar AA-N-MLKning polimerlanish kinetikasini o'rganishda ham olindi. AA-N-MLK va AA-N-LKning radikal polimerlanishida monomer bo'yicha reaksiya tartibining nazariy bir qiymatidan yuqori ekanligini ularning reaksiyon aralashmada karbon kislotalarga xos assotsiatsiyalangan holatda ekanligi bilan tushuntirish mumkin. Tadqiqotlar natijasida monomerlarni radikal polimerlanish tezligining umumiy tenglamalari keltirib chiqarilib, ular bir xil ko'rinishga ega ekanligi aniqlandi:

$$V_n = K_m \cdot [I]^{0,5} \times [M]^{1,5}$$

AA-N-MLK va AA-N-LK radikal polimerlanishi turli haroratlarda ham o'rganilib, jarayonning ba'zi bir kinetik va termodinamik parametrlari qiymatlari aniqlandi (2- va 3-jadvallar).

2-jadval

AA-N-LKning suvli eritmalarida radikal polimerlanishining ba'zi bir kinetik parametrlari qiymatlari
($[M]=0,38$ mol/l, $[I]=6 \cdot 10^{-3}$ mol/l.)

T, K	$V \cdot 10^6$, mol/l·c	$K_m \cdot 10^4$	E , KJ/mol	$(E_p - 1/2 E_o)$, KJ/mol
323	2,34	1,3	86,6	22,6
333	6,50	3,6		
343	17,10	9,5		

3- jadval

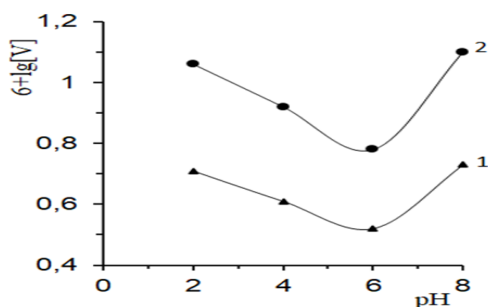
AA-N-MLKning suvli eritmalarida radikal polimerlanishining ba'zi bir kinetik parametrlari qiymatlari.
($[M]=0,38$ mоль/l, $[I]=6 \cdot 10^{-3}$ mоль/l.)

T, K	$V \cdot 10^6$, mol/l·c	$K_m \cdot 10^4$	E , KJ/mol	$(E_p - 1/2 E_o)$, KJ/mol
323	1,04	0,6	94,9	30,9
333	3,20	1,8		
343	9,91	5,5		

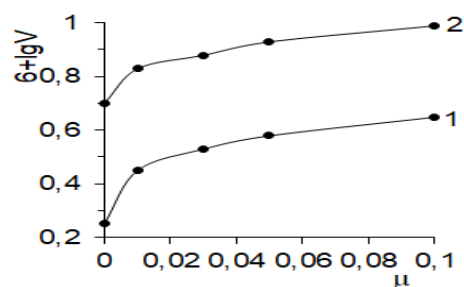
2- va 3-jadvallarda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, AA-N-LKning suvli eritmalarida radikal polimerlanish tezligi AA-N-MLK ga qaraganda kattaroq qiymatga ega, jarayonining umumiy faollanish energiyasi ham nisbatan kichikroq qiymatga ega. AA-N-MLK ikkinchi monomerdan tarkibida faqat metilen guruhi mavjudligi bilan bir-biridan farqlanadi. Shuning

uchun ham monomerlarning reaksiyon qobiliyatidagi farqi va tuzilishi orasidagi bog'liqlikni aniqlash maqsadida ularning elektronlarning strukturasi HyperChem 8 programmasi yordamida PM3 yarim empirik metodi yordamida hisoblandi.

AA-N-MLK va AA-N-LK tarkiblarida bir nechtdan karboksil guruhlar mavjud bo'lgani uchun ham, shubhasiz ularning radikal polimerlanish tezligiga eritmada ushbu guruhlarining ionlanish holatini o'zgartiruvchi turli omillar o'z ta'sirini ko'rsatadi. Shuning uchun ham monomerlarning polimerlanish kinetikasiga suvli eritmaning rN qiymati va ion kuchi ta'siri o'rganildi.



3-rasm. AA-N-MLK (1) va AA-N-MLK (2) radikal polimerlanish tezligini eritma pH qiymatiga bog'liqligi



4-rasm. AA-N-MLK (1) va AA-N-MLK (2) radikal polimerlanish tezligini eritma eritma ion kuchiga bog'liqligi

Natijada har ikki monomer uchun ham polimerlanish tezligini reaksiyon aralashma rN qiymatiga bog'liqlik egri chiziqlari ekstremal xarakterga ega bo'lib (6-rasm), ushbu egrilarning minimum qiymatlari neytral muhitlarga to'g'ri kelishi aniqlandi, ushbu holat V.A.Kabanovning "ion juftliklar" nazariyasi bilan tushuntirildi. Reaksiyon eritmaga qo'yimolekulyar ionlar kiritilishi bilan monomerlarning polimerlanish tezligini ortishi (7-rasm) sababi esa, ularning o'sayotgan makromolekula va monomer molekulasining manfiy zaryadlangan karboksil guruhlar orasidagi o'zaro elektrostatik itarish kuchlarini ekananlashi bilan tushuntirildi.

Xulosa. Limon kislotasi asosida yangi monomerlar -akrilamido-N-metilen-limon va akrilamido-N-limon kislotalari sintez qilinib, ular asosida suvda eriydigan va bo'kadigan reaksiyon qobiliyatli polimerlar olindi. Akrilamido-N-metilen-limon va akrilamido-N-limon kislotalarining suvli eritmalarida radikal polimerlanish jarayonini kinetikasi tadqiq qilinib, ularning polimerlanish umumiy tenglamasi keltirib chiqarildi. Jarayonning faollanish energiyalari hisoblab topildi.

Monomerlarning polimerlanish jarayoniga eritma muhiti pH -qiymati, ion kuchi kabi faktorlarning ta'siri o'rganildi.

ADABIYOTLAR

1. Maitz M.F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine // *Biosurface and Biotribology*, 2015. –Vol.1. Issue 3. – Pp. 161–176.
2. Slaughter B.V., Khurshid S.S., Fisher O.Z., A.Khademhosseini. Hydrogels in Regenerative Medicine // *Advanced Materials*, 2009. –Vol. 21. – No 4. – Pp. 3307–3329.
3. Ulery B.D., Nair L.S., Laurenci C.T. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011. –Vol.21. – No 49. – Pp. 832 – 864.
4. Stein R.S Environmental aspects of polymer science and engineering // *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2015. –Vol. 31(4). Pp. 355–362.
5. Roy D., Brooks W.L.A., Sumerlin B.S. New directions in thermoresponsive polymers // *Chemical Society Reviews*, 2013. – Vol. 42. – No 17. Pp. 7214–7243.
6. Хазраткулова С.М. Радикальная полимеризация N-замещённых акриламидов природных оксикислот. Автореф. дисс... докт. философ.(PhD) хим. наук. – Ташкент, 2017. – 43 с.
7. Махкамов М.А. Синтез и свойства pH-чувствительных полимеров на основе гликолевой кислоты. Дисс... канд. хим. наук. – Ташкент, 2008. – 122 с.
8. Марч Дж. Органическая химия. В 4-х томах. Т.2. / Перевод с английского. М.А.Родкина. – Москва: Мир, 1987. – 504 с.
9. Pierre Talet, Val-de-Marne, Robert Behar. Acrylamido-N-Glycolic acid and methylol derivative // *United States Patent Office*. Paris France, Patent Jan. 14, 1969. – 422 p.
10. Препаративная органическая химия. / Под ред. Абрамова В.А. и Цветкова Н.Ф. – Москва: Химия, 1964. – 908 с.
11. Махкамов М.А., Атаханов А. А, Мухамедиев М. Г, Мусаев У.Н. К синтезу ненасыщенных производных природных оксикислот // *Химия природных соединений*, 2001. *Специальный выпуск*. – С.8–9.



Gulandom DALIMOVA,
O‘zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d
E-mail: dalimova@list.ru

O‘zbekiston Milliy Universiteti dosenti, k.f.n. S.A. Maulyanov taqrizi ostida

KIMYOVIY EKOLOGIYA KURSIDA «YASHIL KIMYO PRINSIPLARI»NI O‘QITISH, I

Annotasiya

Maqolada Tabiiy fiziologik faol birikmalar kimyosi yo‘nalishi uchun ishlab chiqilgan yangi o‘quv kursi – Kimyoviy ekologiya kursida “yashil kimyo” prinsiplarini o‘qitishning o‘ziga xos taraflari, uslubiy yondoshishlari, ushbu prinsiplarning mazmuni va ahamiyati ko‘rib chiqilgan.

Kalit so‘zlar: yashil kimyo, yashil kimyo prinsiplari, kimyoviy ekologiya, atrof-muhitning ifloslanishi, atrof-muhit muhofazasi, xom ashyo zahiralari, biotexnologiya, kimyo sanoati, pestisidlar, fosfororganik birikmalar.

TEACHING “PRINCIPLES OF GREEN CHEMISTRY” IN THE COURSE OF CHEMICAL ECOLOGY, I

Annotation

The article discusses specific aspects, methodological approaches, content and significance of the principles of “Green Chemistry” in a new educational course Chemical ecology, developed for the field of chemistry of natural physiologically active compounds.

Key words: green chemistry, principles of green chemistry, chemical ecology, environmental pollution, environmental protection, raw materials, biotechnology, chemical industry, pesticides, organophosphorus compounds.

ПРЕПОДАВАНИЕ “ПРИНЦИПОВ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ” В КУРСЕ ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ, I

Аннотация

В статье рассматриваются конкретные аспекты, методические подходы, содержание и значение принципов «зеленой химии» в новом учебном курсе Химическая экология, разработанном для образовательного направления химия природных физиологически активных соединений.

Ключевые слова: зеленая химия, принципы зеленой химии, химическая экология, загрязнение окружающей среды, охрана окружающей среды, сырьевые ресурсы, биотехнология, химическая промышленность, пестициды, фосфорорганические соединения.

Kirish. Hozirgi zamon jamiyatida kimyo sanoatiga negativ munosabat mavjud. Chunki nisbatan yaqin vaqtlargacha inson faoliyatining masshtabi atrof-muhitning dinamik muvozanatiga ahamiyatli ta'sir ko'rsatmas edi. Lekin, ishlab chiqarishning intensiv rivojlanishi natijasida ushbu faoliyat borgan sari yuqori xavf tug'dirmoqda.

«Yashil kimyo» (Green Chemistry) – XX-asrning 90-yillarida vujudga kelgan ilmiy yo‘nalish bo‘lib, unga atrof-muhitga ijobiy ta'sir etuvchi kimyoviy jarayonlarni har qanday mukammallashtirish kiritiladi [1,2]. Jahondagi ko‘pchilik mamlakatlar laboratoriyalarida ishlab chiqilayotgan kimyoviy reaksiya va jarayonlarning yangi sxemalari ko‘p tonnajli kimyo sanoatining atrof-muhitga ta'sirini kardinal kamaytirishga qaratmoqda. Odatda sanoatchilar agressiv muhitdan (erituvchi va reagentlar) foydalanishda ishchilarning ushbu moddalar bilan kontaktini kamaytirishga intilishar edi. «Yashil kimyo» yo‘nalishi esa butunlay boshqa strategiyani ko‘zda tutadi – kimyoviy reaksiya va jarayonlarni olib borishda dastlabki materiallar va jarayonlar sxemasini har taraflama o‘ylab, shunday tanlash kerakki, zararli moddalar umuman ishlatilmasin. Shunday qilib, «Yashil kimyo» - o‘ziga xos «san'at» bo‘lib, nafaqat kerakli moddani olishga, balki uni atrof-muhitga zarar yetkazmasdan olishga imkon beradi. Hozirgi davrga kelib «Yashil kimyo»ning tarafdorlari soni O‘zbekistonda ham ortib bormoqda. Bunga misol tariqasida 2011 yil mart oyida Samarqand davlat Universiteti o‘tkazgan «Yashil kimyo barqaror rivojlanish maqsadida» deb nomlangan respublika ilmiy-amaliy konferensiyasini keltirish mumkin [3,4]. Yuqorida keltirilganlarni hisobga olgan holda «yashil kimyo» mavzularini oliy ta'lim talabalari uchun ishlab chiqish dolzarb masala ekanligini ta'kidlash lozim.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. «Yashil kimyo» - kimyoda yangicha fikrlash, yangi konsepsiya, kimyoning yangi «tili» demakdir [5]. Uning vazifasi – zararli chiqindilarsiz, yoki ularning miqdorini minimallashtirgan holda yangi texnologiyalarni yaratishdan iborat. Respublikamizda kimyo sanoati rivojlangan sohalaridan hisoblansada, biroq, sanoat aksariyat sovet davrida rivojlangan bo‘lib, u davrda ekologiya masalalari hozirgidek o‘tkir tus olmagan edi. Tabiatni muhofaza qilish nafaqat MDH mamlakatlarida [6], balki O‘zbekistonda ham o‘zining to‘liq yechimini topmagan muhim dolzarb masaladir. «Yashil kimyo» g‘oyasi respublikamiz kimyogar-tadqiqotchilari, muhandislari uchun hech qachon begona bo‘lmagan bo‘lsada, biroq, uning prinsiplarini mutaxassislarining izlanishlarida qo‘llanilishini tahlil qilish va uni baholash maqsadga muvofiq tarzda o‘tkazilmagan.

Ekologik ta'limda «yashil kimyo» prinsiplariga asoslangan yangi yondoshishni shakllantirish uchun «Yashil kimyo» innovasion ta'lim dasturini ishlab chiqish kerak bo‘ladi. «Yashil kimyo» kursining mavzularini ishlab chiqish va ularni o‘qitish masalalari hozirgi pedagogik ta'limning eng dolzarb masalalaridan biridir [7]. Ushbu ishning maqsadi «Kimyoviy ekologiya» kursida talabalarga notanish bo‘lgan «yashil kimyo prinsiplari»ning ma'ruza matnini va uni o‘qitish metodikasini ishlab chiqishdan iborat. Shu vaqtgacha ushbu yo‘nalish bo‘yicha ta'lim dasturlari ishlab chiqilgan sanoqli holatlarni aytish mumkin [5, 8]. «Yashil kimyo» kursini o‘qitish masalalarini konseptual muhokama qilishni hisobga olish kerak. Bu degan so‘z, ushbu kursni

alohida va majburiy tarzda emas, balki tanlab, boshqa kurslar bilan birgalikda, masalan, «kimyoviy ekologiya», «sanoat ekologiyasi», «organik kimyo», «analitik kimyo», «bioorganik kimyo» kurslari tarkibida o'qitish tavsiya etiladi.

Kursning ma'ruzalari tarkibiga hozirgi zamonaviy kimyo sanoati, uglevodorod xom ashyosi manba'larining cheklanganligi, kimyoviy mahsulot ishlab chiqarishda «yashil kimyo»ning tutgan o'rni, «yashil kimyo» va ekologiyaning o'zaro bog'liq taraflariga tegishli mavzular kiritilishi kerak. Quyidagi ma'ruza matni - qator adabiyotlarni tahlil qilish natijasida yakuniy ko'rinishga keltirilgan. Ma'ruzani «Kimyoviy ekologiya» fanining ma'ruzalari qatorida kimyo va biologiya yo'nalishlari talabalari uchun o'qish tavsiya etiladi.

Yashil kimyo va uning prinsiplari (ma'ruza matni)

Reja:

- 1.«Yashil kimyo» yo'nalishi haqida tushuncha.
- 2.«Yashil kimyo» prinsiplari – ishlab chiqilishi tarixi va mohiyati.
- 3.«Yashil kimyo» prinsiplarining amalda qo'llanishi.

Tayanch so'zlar: «Yashil kimyo», «Yashil kimyo» prinsiplari, kimyoviy ekologiya, atrof-muhitning ifloslanishi, biotexnologiya, superkritik suyuqliklar, ionli suyuqliklar.

1.«Yashil kimyo» yo'nalishi haqida tushuncha. Xom ashyo zahiralarni oqilona ishlatish, energiyani iqtisod etish, atrof-muhitni muhofaza qilish, texnologik avariylarning oldini olish va bo'lishi mumkin bo'lgan xavf-xatarlarni boshqarish – maxsus bilim va ko'nikmalarga ega bo'lgan ma'lumotli mutaxassislarning ushbu jarayonlarda faol ishtirok etishini talab etadi. Shuning uchun hozirgi davrdagi ta'limning maqsadi mas'ul insonlar bo'lib yetishuvchi va global hayotiy qadriyatlarga ega bo'lgan mutaxassislarni tayyorlash bo'lishi kerak. Bunda tadqiqotchi-kimyogar, pedagog-kimyogar va muhandis-kimyogarlarning alohida o'rnini ko'rsatib o'tish joiz, chunki atrof-muhit muhofazasi va «yashil kimyo» jamiyatning barqaror rivojlanishga o'tishida real yordam berishi mumkin.

XX-asrning 90-yillarida vujudga kelgan «Yashil kimyo» (Green Chemistry) ilmiy yo'nalishi atrof-muhitga ijobiy ta'sir etuvchi kimyoviy jarayonlarni har qanday mukammallashtirishni o'rganadi. Ko'pchilik mamlakatlar laboratoriyalarida ishlab chiqilayotgan kimyoviy reaksiya va jarayonlarning yangi sxemalari ko'p tonnajli kimyo sanoatining atrof-muhitga ta'sirini kardinal kamaytirishga qaratilmoqda. «Yashil kimyo»da kimyoviy reaksiya va jarayonlarni olib borishda dastlabki materiallar va jarayonlar sxemasi zararli moddalar umuman ishlatilmasligini ko'zda tutgan strategiyaga suyanadi.

2.«Yashil kimyo» prinsiplari – ishlab chiqilishi tarixi va mohiyati. 1998-yilda P.T.Anastas va Dj.S.Uorner o'zlarining «Yashil kimyo: nazariya va amaliyot» (Green Chemistry: Theory and Practice) [1] nomli kitobida «Yashil kimyo»ning 12 prinsipini keltirganlar:

- 1.Chiqindilarni qayta ishlagandan ko'ra, yo'qotishlarning oldini olish kerak;
- 2.Sintez usullarini shunday tanlash kerakki, jarayonda ishlatilgan barcha materiallar maksimal darajada oxirgi mahsulot tarkibiga kirsin;
- 3.Sintez usullarini shunday tanlash kerakki, ishlatilayotgan va sintez bo'layotgan moddalar inson va atrof-muhit uchun iloji boricha zararsiz bo'lsin;
- 4.Yangi kimyoviy mahsulotlar yaratayotganda ilgari erishilgan ish samarasini saqlab qolishga intilish kerak, bunda zaharlilik kamayib borishi zarur;
- 5.Erituvchi va yordamchi moddalarni yaxshisi umuman ishlatmaslik kerak, agar buning imkoni bo'lmasa, ularning ishlatilishi zararsiz bo'lishi lozim;
- 6.Energiya sarfi, mahsulot qiymatini hisobga olib, atrof-muhit temperaturasiga va bosimiga yaqin temperatura va bosimda sintez olib borish kerak;
- 7.Texnik va iqtisodiy jihatdan foydali bo'lgan har bir holatda dastlabki va sarf etiluvchi moddalar qayta tiklanuvchi xom ashyodan bo'lishi zarur;
8. Imkon qadar oraliq mahsulotlarning hosil bo'lishiga yo'l qo'yimaslik kerak;
- 9.Har doim selektiv katalitik jarayonlarni afzal deb bilish kerak;
10. Kimyoviy modda ishlatilgandan so'ng atrof-muhitda qolib ketmasligi, xavfsiz mahsulotlarga ajralishi lozim;
11. Xavfli moddalar hosil bo'lishini analitik usullar orqali kuzatib borish kerak;
12. Ishlatiladigan moddalarni minimal xavfi (portlash, yong'in, gaz va suyuq moddalarning uchib va oqib ketishi) hisobga olingan holda tanlash kerak.

Ushbu prinsiplarning mohiyati - sintez qilinishi, ajratib olinishi, yoki biror texnologik jarayon yordamida hosil qilinishi zarur bo'lgan mahsulotni olish va undan foydalanishda atrof-muhitga va inson salomatligiga zarar yetkazmaslikdan iborat. Bunday ko'rsatkichlarga erishish qiyin, va ba'zan texnologik jarayonlarni tubdan o'zgartirilishini talab qiladi. Biroq, yillar o'tib, mana shu prinsiplar amal qilinishi shart bo'ladigan qoidalar darajasiga yetadi.

3.«Yashil kimyo» prinsiplarini amalda qo'llash. O'tgan 100 yil davomida kimyo sanoati mislsiz rivojlanib, organik sintez mahsulotlari yiliga millionlab tonnani tashkil etadi. Yashil texnologiyalar ba'zi sohalarda yaxshi rivojlangan (masalan, metall nanozarrachalar), biroq, boshqa sohalarda ushbu texnologiyalar hozirgacha rivojlanish boshidadir (masalan, to'qimalar injeneriyasi uchun biomateriallar ishlab chiqish). Yashil sintezning ba'zi aspektlari bo'yicha bir nechta monografiyalar [9, 10] va tahliliy maqolalar [11, 12] chop etilgan.

Yashil kimyoning umumiy sintez usullari

Fizik-kimyoviy usullar. Xavfli erituvchilar qo'llashni talab qilmaydigan, sintez jarayonlarini tezlashtiruvchi quyidagi fizik usullar hozirgi davrda ko'rib chiqilmada: mexanosintez, mikroto'qlinli reaksiyalar, gidrotermal (sol'votermal) reaksiyalar, ul'tratovush ta'siridagi sintez, yordamchi jarayonlar, reaksiyon sistemani UB nur bilan nurlantirish, magnit maydoni ta'siridagi sintez.

Mexanokimyoviy sintez. Kimyoviy reaksiyalar sferik tegirmonda olib borilishi natijasida mexanik energiya bilan boshqarilishi mumkin [13], bu usul, noorganik qattiq jismlarni qayta ishlash jarayonlarida qo'llanadigan klassik usulga qo'shimcha sifatida, organik kimyoda ham keng qo'llanadi [14]. Ushbu reaksiyalar erituvchisiz va xona temperaturasida amalga oshadi. Mexanokimyoviy sintezga misol sifatida polimerlar, aminokislota va peptidlar, koordinasion birikmalar, «sellyuloza-plastik» kompozitlari sintezi, asimmetrik organik reaksiyalar, hamda supramolekulyar kimyoviy reaksiyalarni keltirish mumkin.

Mikroto'qinli nurlanish. Ham organik, ham noorganik sintezda mikroto'qinli nurlanish yashil issiqlik manba'i bo'lib dipolyar qutblanishga asoslangan. Hozirda mikroto'qinli nurlanish sintetik kimyoning an'anaviy instrumentiga aylangan [15]. Ul'tra yuqori chastotali energiya ionizatsiyaga olib kelmaydigan nurlanish bo'lib, birikmalarning molekulyar tuzilishiga ta'sir o'tkazmaydi. Ushbu nurlanishning moddalarga ta'siri ularning dielektrik o'tkazuvchanligiga bog'liq, shuning uchun metanol, aseton, suv kabi moddalar ul'tra yuqori chastotali nurlanish ta'sirida tez isiydi.

Fotokataliz. UB nurlanish ta'sirida o'tadigan fotokimyoviy reaksiyalar organik sintezda reagentlarning reaksiya qobiliyatiga ta'sir qila oluvchi elektron qo'zg'aluvchanlikka asoslangan [16]. Fotokataliz singlet kislorod hosil bo'lishi va uning fotooksidatsiyada ishtirokini (molekulyar kislorodning molekula tarkibiga qo'shilishi), fotokimyoviy jarayonlarning fermentativ kataliz bilan birgalikda borishini, uzluksiz oqimlar yoki ularni optimallashtirish uchun mikroreaktorlarni qo'llashni o'z ichiga oladi. Misol sifatida furan hosilalarining fotooksidlanishi natijasida azot saqlagan murakkab geterosikllarni sintez qilish reaksiyalarini keltirish mumkin. Fermentativ asimmetrik oksidlanish va ftororganik moddalarni sintez qilish esa fotooksidlanish jarayonlari ta'sirida yengillashadi [17].

Gidrotermal (sol'votermal) sintez. Suvda o'tadigan gidrotermal reaksiyalar "yashil kimyo" maqsadlariga mos keladi, ekologik toza va turli materiallarni (kukunlar, plyonkalar, seolitlar, qimmatbaho toshlar, nanokristallar va boshqalar) ishlab chiqarishda keng qo'llanadi. Bu usul reagentlarning ortiqcha sarf bo'lishining oldini oladi va reaksiyani yuqori unum bilan olib borish imkonini beradi [18].

Ul'tratovush yordamidagi sintez (sonokimyoviy sintez) – faqat eritmalarda o'tadi, chunki kavitatsiya faqat suyuqlikda sodir bo'ladi. Bu usul akustik kavitatsiya asosida ishlaydi, ya'ni suyuqlikda hosil bo'ladigan pufaklarning o'sishi va yorilishi natijasida hosil bo'ladigan lokal bosim (1000 atm) va temperatura (5000°K) kimyoviy bog'larning energiyasiga ta'sir etmaydi. Bunday sharoitlarda erkin radikallar va H₂O₂ ning hosil bo'lishidan tashqari, kimyoviy reaksiyalar boshlanishi va kuchlanib ketishi kuzatiladi. Ul'tratovush ta'siridagi sintez [19] va funksional materiallarni tayyorlash [33] – "yashil kimyo" sohasiga mos klassik yutuqlardandir [20], chunki ushbu jarayonlar uchun ko'p miqdorda energiya va xavfli kimyoviy moddalardan foydalanish talab etilmaydi. Masalan, ul'tra tovush ta'sir ettirilganda grafitni olmosga aylantirish mumkin.

ADABIYOTLAR

1. P.T.Anastas, J.C.Warner. Green Chemistry: Theory and Practice / New York: Oxford University Press. – 1998. – P.30.
2. Ryoji Noyori. Pursuing practical elegance in chemical synthesis // Chemical Communications. – 2005. – 14. – P.1807–1811.
3. Бобоёров Д., Мухаммаджонова Г.М., Далимова Г.Н. Разработка образовательной программы «Зеленая химия - химия в интересах устойчивого развития» // Материалы I Респ. конф. с межд. участием «Зеленая химия» - в интересах устойчивого развития, Самарканд, 2012. - 26-28 марта, С.505-507.
4. Бозорова Д., Джуманова З.К., Далимова Г.Н. Концепция современного направления «зеленая химия» в контексте исследований сорбционных свойств технических лигнинов и их производных // Материалы I Респ. конф. с межд. участием «Зеленая химия» - в интересах устойчивого развития, Самарканд, 2012. - 26-28 марта, С.14-16.
5. Савицкая Т.А., Леонтьев А.П., Кимленко И.М., Гриншпан Д.Д., Драшар П., Лам Т.Д., Лан Ф.Т. Преподавание зеленой химии: взгляд из Беларуси через призму мировых тенденций // Журнал Белорусс. гос. университета. Химия. – 2022. - №2. - С.83-94.
6. Тарасова Н.П., Макарова А.С., Вавилов С.Ю., Варламова С.Н., Щукина М.Ю. Зелёная химия и российская промышленность // Вестник Российской Академии Наук. - 2013. - том 83. - №12. - С.1-8.
7. Xaliknazarova N.Z., Suyunov S.A., Kurbanova A.D. "Yashil kimyo" goyalarini oqitishda ekologik yondashish // Academic Research in Educational Sciences. – 2022. – V.3. - №4. – P.1133-1139.
8. Луинин В.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В. Инновационные образовательные программы в области химии. Научно-образовательный центр. «Химия в интересах устойчивого развития – зеленая химия» / М.: Изд-во МГУ. - 2007. – 117С.
9. Sheldon RA, Isabel Arends UH. Green chemistry and catalysis / Weinheim, Germany. – Wiley-VCH. - 2007.
10. Zhang L, Gong C, Bin D. Green chemistry and technologies / Berlin, Germany. - Walter de Gruyter GmbH & Co KG. - 2018.
11. Makone S.S., Niwadange S.N. Green chemistry alternatives for sustainable development in organic synthesis // Green Chem. – 2016. – P.113–115.
12. Hossein J., Ensieh G.L., Roshanak R-M., Thomas W. A review of using green chemistry methods for biomaterials in tissue engineering // Int. J. Nanomedicine 2018. – 13. – P.5953–5969.
13. Ranu B., Stolle A. Ball milling towards Green synthesis: applications, projects, challenges / Johnson Matthey Technol Rev. – 2016. – 60. – P.148–150.
14. Margetic D., Štrukil V. Mechanochemical organic synthesis, 1st edn. / The Netherlands. - Amsterdam. - 2016. - Elsevier. – 371P.
15. Ravichandran S., Karthikeyan E. Microwave synthesis — a potential tool for green chemistry // Int. J. Chem.Tech. Res. – 2011. – 3. – P.466–470.
16. Glasing J., Champagne P., Cunningham M.F. Current opinion in Green and sustainable chemistry graft modification of chitosan, cellulose and alginate using reversible deactivation radical polymerization (RDRP) // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. - 2016. – 2. – P.15–21.
17. Ardila Arias A.N., Arriola E., Reyes Calle J., Berrio Mesa E., Fuentes Zurita G. Mineralización de etilenglicol por fotofenton asistido con ferrioxalato // Rev. Int. Contam. Ambient. – 2016. – 32. – P.213–226.
18. Xu Y., Ren B., Wang R., Zhang L., Jiao T. Facile preparation of rod-like MnO nanomixtures via hydrothermal approach and highly efficient removal of methylene blue for wastewater treatment // Nanomaterials. – 2019. - 9. – P.10.
19. Mason T.J. 2000 Ultrasound in synthetic organic chemistry // Chem. Soc. Rev. – 2000. – 26. – P.443–451.
20. Puri S., Kaur B., Parmar A., Kumar H. Applications of ultrasound in organic synthesis — a Green approach // Curr. Org. Chem. – 2013. – 17. – P.1790–1828.



UDK:541.64.678.58.002.61

Baxtiyor YODGOROV,
Chirchiq davlat pedagogika universitetining kimyo kafedrasida katta o'qituvchisi
Kamariddin KOMILOV,
Chirchiq davlat pedagogika universiteti kimyo kafedrasida dotsenti, t.f.n.
E-mail: qkomil65@mail.ru
G'afurjon MUHAMEDOV,
Chirchiq davlat pedagogika universiteti rektori, prof.,k.f.d

O'zMU k.f.d I.Sh.Yuldashev taqrizi asosida

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫЕ ЭМУЛЬСИИ ИЗ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И КОМПОЗИТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Аннотация

В данной статье анализируются получение водные эмульсии из нестехиометричных интерполимерных комплексов (ППК) на основе карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-KMЦ) и изучение их состав и свойства, и применение как поглощающая элемента воды и улучшающая соле обменного процесса почвы. Показано что по результатам исследований установлено, что при поливах хлопчатника через противofiltrационный экран из ППК, созданный на поверхности почвы, глубинная фильтрация воды ниже расчетного слоя, уменьшается на 30–35 % от поливных норм.

Ключевые слова: полимер - полимерные комплекс (ППК), карбамидоформальдегидная олигомер (КФО), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-KMЦ), поглощающая элемент, соле обмен.

PREPARATION OF AQUEOUS EMULSIONS FROM NONSTOICHIOMETRIC INTERPOLYMER COMPLEXES AND COMPOSITES AND THEIR APPLICATION

Annotation

This article analyzes the preparation of aqueous emulsions from nonstoichiometric interpolymer complexes (NIPCS) based on urea-formaldehyde oligomers (CFO) and the sodium salt of carboxymethylcellulose (Na-CMC) and the study of their composition and properties, and their use as an absorbing element of water and improving the salt exchange process of the soil. It is shown that according to the research results, it was found that when watering cotton through an anti-filtration screen made of NPC created on the soil surface, deep water filtration below the calculated layer decreases by 30-35% of irrigation norms.

Key words: nonstoichiometric interpolymer complex (IPC), urea-formaldehyde oligomer (CFO), sodium salt of carboxymethylcellulose (Na-CMC), absorbing element, salt exchange.

OLISH SUV EMULSIYALARI STOKIYOMETRIK BO'LMAGAN INTERPOLIMERIK KOMPLEKSLAR VA KOMPOZITLARDAN VA ULARDAN FOYDALANISH

Аннотация

Ushbu maqolada karbamid-formaldegid oligomerlari (KFO) va karboksimetilseluloz natriy tuzi (Na-KMC) asosida stokiometrik bo'lmagan interpolimer komplekslaridan (NIPK) suv emulsiyalarini olish va ularning tarkibini o'rganish tahlil qilinadi va xususiyatlari va suvning yutuvchi elementi sifatida qo'llanilishi va tuproqning metabolik jarayonining tuzini yaxshilaydi. Tadqiqot natijalariga ko'ra, tuproq yuzasida yaratilgan NIPK filtrlashga qarshi ekran orqali paxtani sug'orishda, hisoblangan qatlam ostidagi suvning chuqur filtratsiyasi sug'orish stavkalarining 30-35% ga kamayishi aniqlandi.

Kalit so'zlar: stokiometrik bo'lmagan interpolimer kompleksi (IPK), karbamidformaldegid oligomeri (KFO), karboksimetilseluloz natriy tuzi (Na-KMC), elementni yutuvchi, tuz almashinuvi.

Kirish. So'nggi yillarda karboksimetil tsellyuloza (CMC) va azot o'z ichiga olgan polimerlarga asoslangan interpolimerik komplekslar yangi materiallar sifatida tobora keng qo'llanilmoqda, bu ularning kimyosi va tuzilish kinetikasi o'rganishga qiziqishni oldindan belgilab beradi. Ushbu pozitsiyalardan eng istiqbolli mahsulotlar KMC va karbamid-formaldegid qatroni (MFS) asosida, KMC\MFS tarkibiy qismlarining nisbati bilan, ya'ni ortiqcha MFS asosida olingan mahsulotlar bo'lib, ular hozirda o'rganilmagan. Shuningdek, kompleksni yaxshilash usullaridan biri IPC xususiyati ularning turli xil plomba moddalarini kiritish orqali fizik modifikatsiyasi bo'lib, bu xalq xo'jaligi uchun ushbu interpolimerik kompozitsion materiallardan foydalanishda muhim bo'lgan kuch, qattqlik, issiqlikka chidamlilik, suvga chidamlilik va boshqa bir qator xususiyatlarni oshirishga imkon beradi [1].

Strukturaviy polimerlar va boshqa meliorantlar tuproqlarning agrofizik xususiyatlarini va birinchi navbatda ularning tuzilishini yaxshilaydi. Natijada, tuproqlarning suv o'tkazuvchanligi oshadi, ularning aeratsiyasi, eroziyaga qarshi va deflyatsiyaga qarshi qarshilik, mikroflora uchun maqbul sharoitlar yaratiladi va o'simliklar uchun mavjud bo'lgan ozuqa moddalarining tarkibi oshadi. Bularning barchasi tuproq unumdorligining oshishiga, hosilning hosildorligiga, eroziya va deflyatsiyaning pasayishiga olib keladi

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Jahon amaliyotida eroziya, deflyatsiya va xavfli erlarning sirtini mustahkamlash, shuningdek eroziya jarayonlarini kamaytirish va tuproqni yuvish uchun interpolimer komplekslari (IPK) muvaffaqiyatli

qo'llanilmoqda [2]. Dispers tizimlarning polimer tuzilishi sohasidagi zamonaviy yutuqlar IPKni tuproqning samarali tarkibiy tuzilishi sifatida tavsiya etishga imkon beradi. IPKning strukturaviy ta'siri uning tarkibiy qismlarining tuproq zarralariga yuqori yaqinligi bilan bog'liq bo'lib, bu ularning tuproq zarralari yuzasida optimal adsorbsiyasini va katta shamol va suvga chidamli agregatlar hosil bo'lishi bilan bog'lovchi ta'sirini ta'minlaydi. IPCni qo'llash texnologiyasi polimer bog'lovchilarni qo'llashning ikkita usulidan foydalanishni o'z ichiga oladi: yomg'irlatish – IPC suv-tuz eritmalarini tuproq yuzasiga bir vaqtning o'zida qo'llash, so'ngra tuzni suv bilan yuvish [3] va ikki tarkibli eritma – qarama-qarshi zaryadlangan polielektrolitlarning suvli eritmalari tuproq yuzasiga ketma-ket qo'llaniladi [4]. Qo'llash usulidan qat'i nazar, tuproqni IPK eritmasi bilan ishlov berish natijasida tuproq zarralari yuzasida atmosfera hodisalariga, shamol o'tkazuvchanligiga va suvning eroziv ta'siriga chidamli havо o'tkazuvchan polimer-tuproq qobig'i hosil bo'ladi.

IPC sirtini qayta ishlash tuproqning makrostrukturaviy holatini, uning suv va havо rejimlarini yaxshilaydi, shuningdek o'simlik va mikrobiotaning o'sishi va rivojlanishiga yordam beradi. IPC yordamida ozgina tuzilgan tuproqlarning sirtini mahkamlash qishloq xo'jaligi aylanmasiga past mahsuldor tuproqlarni kiritish imkonini beradi.

Bugungi kunda tuproqlarni polimer kompozitlari bilan tuzish sohasida tabiiy polimerlar ishtirokida IPK qo'llaniladi. Yuqori agregatsiya qobiliyati, uzoq muddatli ta'sir, toksik bo'lmagan, biomsoslashuv va biodegradatsiya – bu biopoli - o'lchovli komplekslarning asosiy afzalliklari bo'lib, ularni tuproqni mustahkamlovchi tarkibiy tuzilmalar orasida birinchi o'ringa olib chiqadi.

Agroekologik va meliorativ muammolarni hal qilish uchun ishlatiladigan turli xil tabiiy polimerlardan kation tipidagi tabiiy polielektrolit – xitosan (HTZ) qiziqish uyg'otadi. Jahon amaliyotida XTZ va uning komplekslari eroziv va deflyatsion xavfli erlar yuzasini mustahkamlash uchun tuproqning tarkibiy tuzilishi sifatida muvaffaqiyatli qo'llanilmoqda [5, 6, 7]. Biroq, adabiy manbalar tahlili shuni ko'rsatdiki, poliakril kislotasi (PAK) bilan XTZ IPK va uning tuproq tuzilishi sifatida ishlatilishi haqida ma'lumotlar juda cheklangan [8, 9].

Ushbu ishda strukturaviy holati buzilgan tuproqning oziq qatlamining tuzilishini yaxshilash, uning eroziyaga qarshi chidamliligini oshirish, shuningdek agrofizik xususiyatlarini yaxshilash uchun polianion polikompleks – Na-KMC bilan birgalikda NIPK:F(fosfogips) gumusli erutmadagi emulsiyasi ishlatilgan.

Ishning maqsadi – NIPK:F aralashmasining suvli emulsiyasini hosil qilish qonuniyatlarini o'rganish. Olingan emulsiyasini tuproqning oziq qatlamini suvga bo'lgan ehtiyojini kamaytirish va tuproda suv-tuz muvozanatini yaxshilash, qo'llanilganda uning siqilish xususiyatlarini va eroziyaga qarshi ta'sirini o'rganishdan iborat.

Tadqiqot metodologiyasi. Laboratoriya tadqiqotlari obyektini Buxoro viloyati Romitan tumanidagi fermer xo'jaliklarining sho'rlangan tuprog'i bo'ldi. Viloyat iqlimi kontinental va yarim quruq. O'rtacha yillik harorat 17,1 °C, issiq davr 300 kun davom etadi, yiliga 150-200 mm yog'in yog'adi. Ushbu tuproqlarda namlikni to'plash va saqlash bo'yicha chora-tadbirlarni amalga oshirishda va mineral va organik o'g'itlarni qo'llashda turli xil ekinlarni, asosan don (paxta, bug'doy, makkajo'xori, arpa) muvaffaqiyatli etishtirish mumkin. Tuproq tuzilishini tahlil qilish quruq va ho'l elakdan o'tkazish usullari bilan amalga oshirildi. Tuproqning agrokimyoviy ko'rsatkichlarini aniqlash: gigroskopik namlik, namlik sig'imi, dolzarb va metabolik kislotalilik, suv o'tkazuvchanligi, almashinadigan fosfor va ammoniy miqdori, gumus miqdori [10] ga muvofiq amalga oshirildi.

NIPK:F suvli emulsiyasini tadqiqot qilinishi. NIPK ni sintez qilish Chirchiq davlat pedagogika universitetining "Interpolimer kompleks va kompozit material" (IPK-KM) ilmiy-tadqiqot laboratoriyasida adabiyotlarda mavjud bo'lgan metodika asosida sintez qilindi. F – Olmaliq shahridagi "Ammofos-Maksam" OAU chiqitxonasidan olingan namunalar asosida foydalanildi. 0,1 molyarli NIPK+F aralashmasini eritmasi emulsiyasi tayyorlandi va laboratoriya tajribalari IPK-KM tajriba markazida amalga oshirildi. Bunda NIPK suvning fil'trlanishini oldini olsa, fosfogips tuproqning sho'rlanishini kamayishiga ijobiy ta'sir ko'rsatfidi va bu olib borilgan laboratoriya tajribalari asosida tasdiqlandi.

NIPK+F eritmasiga qishloq xo'jaligi ekinlari agrotexnologiyasi bo'yicha ko'rsatilgan belgilangan me'yorlar miqdorida mineral (azot, fosfor, kaliy) qo'shilishi bilan[9]. IPK polimer birikmalarining keng sinfidir, ular nafaqat olingan materiallarning fizik-kimyoviy xususiyatlarini nozik sozlash zarur bo'lgan[10,11] sohalarda, balki qishloq xo'jaligi va suv xo'jaligida ham amaliy qo'llanilishini topadi. Qishloq xo'jaligida KMC (karboksimetilseluloz) + KFO (karbamido-formaldegid qatroni) asosida IPK dan foydalanish katta ahamiyatga ega, chunki polikomplekslar yuqori mahkamlash qobiliyatlarini tufayli har qanday ma'lum polimerlarga nisbatan eng muhim ustunlikka ega. Ulardan foydalanishning texnologik va iqtisodiy foydalari bir qator agrofizik va melioratsiya muammolarini hal qilishda paydo bo'ladi [12,13]. Tadqiqot natijalariga ko'ra, paxtani tuproq yuzasida hosil bo'lgan IPK filtrlashga qarshi ekran orqali sug'orishda suvning hisoblangan qatlam ostidagi chuqur fil'tratsiyasi sug'orish me'yorlarining 30-35% ga kamayishi aniqlandi[14].

Tahlil va natijalar. IPK va NIPK sintezi dastlabki makromolekulyar komponentlarni aralashtirish usuli bilan amalga oshirildi. Dastlabki polimerlarning ekvimolyar eritmalari-suvda eriydigan KFS(0,1 M suv eritmasida) va CMC IPK (suv): KMS ning mol nisbatlarida aralashtirildi: 1 : 1,1; 1 : 1,2; 1 : 1,3; 1 : 1,4; 1 : 1,5 xona haroratida [15, 16].

IPK : KMS tuzilishi va tarkibi: fizik-kimyoviy usullarni o'rganish kombinatsiyasi bilan o'rganildi[17]. Eksperimental ma'lumotlar kompleksning xossasi-tarkibi bog'liqligi grafiklari shaklida taqdim etildi. NIPK kompozitsiyalari egri chiziqdagi egilish yoki ekstremum nuqtalari bilan aniqlandi.

Polimerlar va NIPKning IQ spektrlari 400 dan 4000 sm^{-1} gacha bo'lgan hududda ATR-pristavka bilan jihozlangan Cary 660 Agilent (USA) IQ–Furye spektrometrida qayd etilgan.

IPK eritmalarining reologik xususiyatlarini o'rganish Rheolabqc, Anton Paar (Austria) aylanma viskozimetrida o'tkazildi. Polimerlar konsentratsiyasi 0,01 M bo'lgan IPK eritmalari reoviskozimetr stakaniga o'tkazildi va 1 dan 100 s^{-1} gacha bo'lgan kesish tezligida va 600 o'lchov nuqtalarida dinamik yopishqoqlikni o'lchadi.

Polimer plyonkalar polimer substratda asl polimerlar va IPK eritmalaridan erituvchini xona haroratida va normal atmosfera bosimida bug'lash orqali olingan.

IPK pardalar(plyonkalar)ning mexanik xususiyatlarini o'rganish xona haroratida TAXT plus Texture analyser (Stable Micro Systems, UK) qurilmasida P/5S yordamida 0,1 mm/s tezlikda siqish rejimida o'tkazildi.

IPK tuproqning sirt qatlamini qayta ishlash ikki eritmali usulda, suyultirilgan polimer eritmalarini tuproq yuzasiga buzadigan amallar shishasi yordamida ketma-ket qo'llash orqali amalga oshirildi. Tuproq yuzasiga marta purkaladi 0,01 M IPK eritmasi (0,1 M suvda) qo'llanildi, IPK so'rilganidan so'ng, 0,01 M NIPK eritmasi ishlov beriladigan tuproq yuzasiga teng ravishda sepildi. Polimerlar eritmalari mol nisbatida [IPK] : [KMC] = 1 : 1,1-1,5. Tov tuzilishini olish uchun Petri idishiga 0,25–

0,5 mm tuproq fraksiyasi 1,5 sm qatlam bilan quyildi, polimerlar va iPC bilan ishlov berish quyidagi variantlarda uch marta takrorlandi:

1. Nazorat (distillangan suv bilan ishlov berilgan tuproq).
2. Suvda eriydigan IPK bilan ishlov berilgan tuproq (havoli - quruq tuproq massasining 0,02%).
3. Suvda eruvchan KMS bilan ishlov berilgan tuproq (havoli-quruq tuproq massasining 0,01%).
4. IPK bilan ishlov berilgan tuproq (havoli-quruq tuproq massasining 0,01%, havoli-quruq tuproq nisbati [IPK] : [KMC]

= 1 : 1,1-1,5).

Olingan strukturalar xona haroratida 3 kun davomida quritilgan, keyin P5/S nasadka yordamida 0,01 mm/s tezlikda siqish rejimida TEXT texture analyser (Stable Micro Systems, UK) qurilmasi yordamida mexanik kuch sinovlari o'tkazildi.

Bizning tadqiqotimizda IPK: KMS va NIPK+F birinchi marta tuproq tuzilishini hosil qiluvchi vosita sifatida ishlatilgan. Shu munosabat bilan, birinchi bosqichda ipkni olish jarayonini amalga oshirish kerak edi : NIPK+F, uning tuzilishini o'rganish va tarkibini aniqlash.

NIPK+F eritmasiga qishloq xo'jaligi ekinlari agrotexnologiyasi bo'yicha ko'rsatmalarda ko'rsatilgan belgilangan me'yorlar miqdorida minerallar (azot, fosfor, kaliy) qo'shilishi bilan[17] IPK polimer birikmalarining keng sinfidir, ular nafaqat olingan materiallarning fizik-kimyoviy xususiyatlarini nozik sozlash zarur bo'lgan[18] sohalarda, balki qishloq xo'jaligi va suv xo'jaligida ham amaliy qo'llanilishini topadi.

Biz taklif qilayotgan yangi NIPK - neytral va ozgina ishqoriy muhitda eruvchanligi, shuningdek saqlash paytida eritmalarning uzoq muddatli barqarorligi tufayli NIPK (KFS+IPK) asosidagi polimer kompleksi KFS va KMC ni o'z ichiga olgan eritmalarni bitta idishda tayyorlashga imkon beradi. Bundan tashqari, IPK quruq shaklda (kukun shaklida) ham olinishi mumkin, u suvda yaxshi eriydi va saqlash va tashish uchun qulaydir. NIPK(KFS+IPK) plyonkasining suvga chidamliligini oshirish uchun tuproqqa qo'llanilishidan oldin pH eritmasi 1,5 - 2 gacha kamayadi, so'ngra tuproqda suvda eriydigan NIPK hosil bo'ladi. Amaliy nuqta nazardan, PPKni qishloq va suv xo'jaliklarida qo'llash juda katta ahamiyatga ega, chunki polikomplekslar eroziyaga qarshi yuqori mahkamlash xususiyatlari tufayli har qanday ma'lum polimerlarga nisbatan eng muhim ustunlikka ega.

Shu munosabat bilan Chirchiq davlat pedagogika universitetining (ChDPU) "Kimyo" kafedrasida o'qituvchilari va doktorantlari tomonidan tuproqning oziq qatlami ostida ekran yaratish uchun NIPK+F asosida olingiz suvli emulsiya yordamida 35-40 sm chuqurlikda polimer qatlam hosil bo'lishini ta'minlaydigan agregat ishlab chiqildi. Jihoz qator traktoriga osilgan o'rnatilgan shudgor moslamasidan iborat. Shudgor moslamasining har bir pichog'ining pastki qismida diametri 15 mm bo'lgan quvurlar payvandlanadi, 2-3 purkagich o'rnatilgan. PPK ning suvli eritmasi orqali beriladi yuqori bosimli shlanglar traktorga o'rnatilgan idishga ulangan. 2022-2023 yillarda biz Buxoro viloyati fermer xo'jaliklari dalalarida, engil tuproqli tuproqlarda alohida tajribalar o'tkazdik. Tajriba uchastkasining maydoni 1 gektar, nazorat uchastkasining maydoni 1 gektarni tashkil etdi.

Xulosa va takliflar. Tadqiqot natijalarini tahlil qilish shamol va suv eroziyasiga moyil bo'lgan tuzilmasiz haydaladigan ochiq kashtan tuproqlarini birlashtirish uchun NIPK : F ning suvli emulsiyasidan foydalanish imkoniyatini ko'rsatadi. IPK yordamida tuproqlarning polimer tuzilishi tuproq tuzilishini sezilarli darajada yaxshilaydi, tuproqqa eroziyaga qarshi qarshilik ko'rsatadi, tuproqning agrokimyoviy ko'rsatkichlarini yaxshilaydi va natijada uning unumdorligini oshiradi. IPCni tuproqni tarkibiy shakllantirish vositasi sifatida qo'llash natijalari ularning turli qishloq xo'jaligi tuproqlarida samaradorligini yanada o'rganish va o'simlik mahsulotlarining o'sishi, rivojlanishi va hosildorligini oshirish uchun qulay shart-sharoitlarni yaratish uchun qiziqish uyg'otadi.

Shuni ta'kidlash kerakki, tuproqni sug'orish rejimlarini sirdagi filtrga qarshi ekran bilan o'rganish bo'yicha tajribalar natijalarini taqqoslashda tavsiya etilgan variant kamroq mehnat zichligi va yuqori samaradorligi bilan ajralib turadi.

O'sish davrida fenologik kuzatuvlar o'tkazildi. Tajriba variantlari va nazorati bo'yicha paxta ekish 2022-2023 yillarda mos ravishda 10 va 15 aprel kunlari amalga oshirildi.

Kuzatuvlaridan ma'lum bo'lishicha, tajriba uchastkasining barcha variantlarida barcha ko'rsatkichlar bo'yicha nazorat maydoni ma'lumotlaridan ustun turadi va paxta xomashyosining hosildorligi nazoratga qaraganda 8,0 ts/ga yuqori bo'lgan.

ADABIYOTLAR

1. Ахмедов А.М. Физико-химические свойства интерполимерных композиционных материалов// "Экономика и социум" 2023. №6(109).
2. Мусабаева Б.Х., Кливенко А.Н., Касымова Ж.С., Оразжанова Л.К. Применение интерполимерных комплексов в экологических целях // Химический журн. Казахстана. 2018. № 4. С. 187–204.
3. Zezin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. Polymeric stabilizers for protection of soil and ground against wind and water erosion // Adv. Coll. Interf. Sci. 2015. V. 226. P. 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.06.006>
4. Изумрудов В.А., Мусабаева Б.Х., Касымова Ж.С., Кливенко А.Н., Оразжанова Л.К. Интерполиэлектrolитные комплексы: достижения и перспективы // Успехи химии. 2019. Т. 88(10). С. 1046–1062.
5. Касымова Ж.С., Оразжанова Л.К., Кливенко А.Н., Мусабаева Б.Х., Асержанов Д.К. Получение и свойства интерполимерных комплексов, способных к структурообразованию почв // Журн. Прикладной химии. 2019. Т. 92(2). С. 208–217.
6. Aguilar R., Nakamatsu J., Ramirez E., Elgegren M., Ayarza J., Kim S., Pando M.A., Ortega-San-Martin L. The potential use of chitosan as a biopolymer additive for enhanced mechanical properties and water resistance of earthen construction // Construction and Building Materials. 2016. V. 114. P. 625–637. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.218>.
7. Hataf N., Ghadir P., Ranjbar N. Investigation of soil stabilization using chitosan biopolymer // J. Cleaner Production. 2018. V. 170. P. 1493–1500. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.256>.
8. Gümüsoğlu T., Ari G.A., Deligöz H. Investigation of salt addition and acid treatment effects on the transport properties of ionically cross-linked polyelectrolyte complex membranes based on chitosan and polyacrylic acid // J. Membrane Sci. 2011. V. 376 (1–2). P. 25–34.
9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.040>

10. Zakharova L.Ya., Vasilieva E.A., Gaynanova G.A., Mirgorodskaya A.B., Ibragimova A.R., Salnikov V.V., Uchegbu I.F., Kononov A.I., Zuev Yu.F. The polyacrylic acid/ modified chitosan capsules with tunable release of small hydrophobic probe and drug // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. V. 471. P. 93–100.
11. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.016>
12. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 272 с.
13. Комилов К.У. Нестехиометричные интерполимерные комплексы на основе мочевино - формальдегидной смолы и дисперсных наполнителей. // Дисс... к.т.н., Ташкент. ТИХТ, 2005. С. 100.
14. Хафизов М.М., Комилов Қ.Ў., Мухамедов Ғ.И., Мирзиёев Ш.М. Композицион материал.//Дастлабки патент. 1999 й. Бюл.№3.
15. Мухамедов А., Усманов Х., Комилов Қ.Ў. Суғориш сувини тежаща кимёвий мелиорантларнинг роли.//АГРО ИЛМ. 2013й.Т. №4. 55 б.
16. Mukhamedov G.I., Allayev J., Kurbanova A.Dj., Komilov K.U. Obtaining and application of composite materials based on polymer-polymer complexes and phosphogypse.// *Society and innovations*. 2021. №4. Pade 114-120.
17. Касымова Ж.С., Оразжанова Л.К., Кливенко А.Н., Мусабаева Б.Х., Асержанов Д.К. Получение и свойства интерполимерных комплексов, способных к структурообразованию почв // *Журн. Прикладной химии*. 2019. Т. 92(2). С. 208–217.
18. Kassymova Zh.S., Orazzhanova L.K., Bayakhmetova B.B., Gaisina B.S., Kassenova N.B., Yelemessova G.T. Preparation of interpolymer complexes of chitosan and sodium alginate // *Bulletin University Karaganda-Chemistry*. 2019. V. 93(1). P. 17–24. <https://doi.org/10.31489/2019Ch1/17-24>
19. Mukhamedov G.I., Xafizov M.M., Inagamov S.Ya. Interpolymer complexes. Structure, properties, application. LAP Lambert Academic Publishing, 2018. 200 p.
20. Mukhamedov G.I., Komilov K.U., Kurbanova A.Dj. New Technology of Cotton Sowing.// *Psychology and education*. 2021. 58(2): Pade 296-303.



УДК: 541.49+546.791.6

Холида ЖАББОРОВА,
Докторант ИОИХ АН РЎз
E-mail: Jabborova0707@gmail.com

Сардор МУРОДОВ,
Студент химического факультета Национального университета Узбекистана
Шахло ДАМИНОВА,
профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н.

Рецензент PhD С.Рахимов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛ ИОНА С 2-АМИНО-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Аннотация

Синтезированы и исследованы комплексные соединения уранил-иона с 2-амино-1-метилбензимидазолом (МAB) и диэтилдитиокарбаматом (DEDTK). Состав и строение полученных комплексных соединений установлены методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, ИК-, Раман-спектроскопии, дифференциально-термическим анализом. Установлена зависимость состава, структуры и свойств комплексных соединений от природы комплексообразователя и способов координации лиганда.

Ключевые слова: комплексное соединение, диэтилдитиокарбамат натрия, 2-амино-1-метилбензимидазол, состав, структура, свойства.

URANIL IONINING 2-AMINO-1-METILBENZIMIDAZOL BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI VA TADQIQOTI

Uranil ionining 2-amino-1-metilbenzimidazol (MAB) va dietilditiokarbamat (DEDTK) bilan kompleks birikmalari sintez qilindi va o'rganildi. Hosil bo'lgan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishi energo- dispersion analizli skanerlovchi elektron mikroskop, IQ, Raman- spektroskopiya, differensial termik tahlillar yordamida aniqlandi. Kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalaring kompleks hosil qiluvchining tabiatiga va ligandlarni koordinatsiyalanish usullariga bog'liqligi aniqlandi. **Kalit so'zlar:** Kompleks birikma, natriy dietilditiokarbamat, 2-amino-1-metilbenzimidazol, tarkibi, tuzilishi, xossa.

SYNTHESIS AND STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS OF URANYL ION WITH 2-AMINO-1-METHYLBENZIMIDAZOLE

Annotation

Complex compounds of uranyl ion with 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAB) and diethyldithiocarbamate (DEDTK) were synthesized and studied. The composition and structure of the resulting complex compounds were established using scanning electron microscopy with energy dispersive analysis, IR and Raman spectroscopy, and differential thermal analysis. The dependence of the composition, structure and properties of complex compounds on the nature of the complexing agent and methods of ligand coordination has been established.

Keywords: Complex compound, sodium diethyldithiocarbamate, 2-amino-1-methylbenzimidazole, composition, structure, properties.

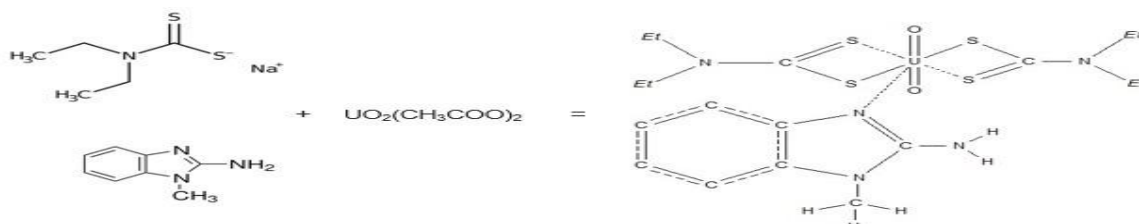
Введение. Современное развитие координационной химии характеризуется увеличением использования комплексных соединений металлов с бидентатными полифункциональными органическими соединениями для разделения, концентрирования и количественного определения различных элементов. Успешное решение химических задач возможно при достаточно полной информации об оптимальных условиях образования комплексов [1]. За последнее десятилетие наблюдалось двукратное увеличение числа структурно охарактеризованных соединений урана. Одной из основных причин возобновления интереса к соединениям урана является их удивительная структурная универсальность. Безусловно, наиболее стабильной формой урана в большинстве условий переработки и окружающей среды является ион уранила $[UO_2]^{2+}$. В степенях окисления +III или +IV обычно встречаются восьми- или девятикоординационные окружения урана. Однако оксосоединения урана в степени окисления +VI образуют примерно линейные трехатомные ионы уранила UO_2^{2+} . Хотя этот катион может связывать дополнительные лиганды, расположенные перпендикулярно оси уранила, с образованием пяти-, шести-, семи- и восьмикординационных металлцентров, семикординация особенно преобладает для оксосоединений шестивалентного урана [2-4]. В зависимости от стерических требований, вызванных отталкиванием лиганд-лиганд, более слабыми связями и, обычно, пониженной стабилизацией кристаллического поля, гептакоординированные урановые центры могут иметь пентагональную бипирамидальную, закрытую октаэдрическую и закрытую тригонально-призматическую координационную геометрию. Структурные исследования уранильных соединений с одномерной топологией или многомерным каркасом довольно редко [5].

В данной работе изучено влияние лигандов, содержащие разные донорные атомы для изучения координационной геометрии металла.

Цель работы – синтезировать новое смешаннолигандное координационное соединение урана, содержащее диэтилдитиокарбомат-ион (DEDTK) и 2-амино-1-метил-1Н-бензимидазол (МAB), изучить их строение и свойства путем определения отношения между составом, структурой, свойствами.

Объекты и методы исследования. Для получения комплексов использовали $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, диэтилдитиокарбомат натрия (L^1), а также 2-амино-1-метил-1Н-бензимидазол (L^2). В качестве растворителей использовали 96 % этанол. Используемые в работе органические реагенты и растворители очищали и высушивали известными методами [6].

Соединение $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2(\text{L}^2)]$ синтезировано по следующей методике: в колбе снабженной обратным холодильником и магнитной мешалкой при постоянном перемешивании при 40-50 °С нагревали реакционную смесь, содержащую этанольный раствор 0,001 моль уранилцетата и этанольный раствор 0,002 моль лиганда L^1 . Через полчаса к смеси по каплям добавляли этанольный раствор 0,001 моль лиганда L^2 . Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов, после реакционную смесь отфильтровали и оставили для кристаллизации. Через несколько дней выпавший светло-жёлтый осадок промывали несколько раз этиловым спиртом и сушили при комнатной температуре. Выход основного продукта составил 72%.



В качестве методов исследования комплексного соединения использовались методы SEM-EDX (Zeiss EVO MA 10, Carl Zeiss, Германия), термический анализ (Thermo Scientific GC1310 combined Tsq 9000_TA), ИК - (Perkin-Elmer, США) и раман спектроскопию (Horiba MacroRam).

Результаты и обсуждение. В настоящее время для определения количества элементов в синтезированных комплексах широко используется сканирующий электронный микроскоп SEM-EDS (рис.1) [7]. SEM микрофотографии показывают о том, что синтезированный комплекс имеет хорошо сформированную аморфную структуру, что подтверждают и полученные данные энергодисперсионного анализа. Пики, приписываемые урану, четко отличаются от соответствующих пиков, приписываемых другим элементам. На основании данных SEM и энергодисперсионного анализа можно заключить, что комплексообразование ионов металлов с органическими лигандами приводит к изменению микроструктуры лигандов.

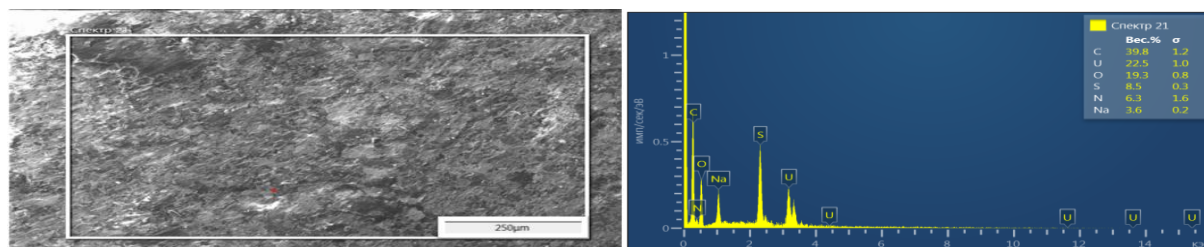


Рис. 1. Микроструктура и элементный анализ SEM-EDS комплексного соединения $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2(\text{L}^2)]$

Инфракрасная спектроскопия один из подходов, широко используемый для исследования комплексных соединений. Получены и проанализированы ИК-Фурье-спектры разнолигандных комплексных соединений уранил-иона и МAB с целью определения свойств координационных центров лигандов по отношению к центральному атому [8]. Для сравнения анализировали ИК-спектры органических лигандов МAB и DEDTK. FTIR-спектры комплексных соединений представлены на рис.2. В ИК-спектре лиганда МAB в области 3452–3200 cm^{-1} наблюдаются симметричные (ν_s) и асимметричные (ν_{as}) валентные колебания группы νNH_2 . Деформационные колебания δNH_2 дают незначительную интенсивность в диапазоне 1615–1655 cm^{-1} для экзоаминогруппы, а для эндоаминогруппы проявляются полосы в диапазоне 1537 cm^{-1} . Широкая полоса в области 3087–3034 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям группы νCH , а полосы в области 1595–1540 cm^{-1} принадлежат группам $\nu\text{C}=\text{N}$ гетероароматической системы [9]. Ассиметричное и симметричное валентные колебания ($\text{C}=\text{N}$) группы обнаружены при 1082 cm^{-1} и 1025 cm^{-1} . Полосы, наблюдаемые между 1144 и 1280 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям группы ($\text{C}-\text{C}-\text{H}$). Кроме того, асимметричное валентное колебание $\text{C}=\text{C}$ проявляется при 1348 cm^{-1} . Замещенная фенильная группа демонстрирует кольцевые колебания при 1485–1454 cm^{-1} и 740–725 cm^{-1} .

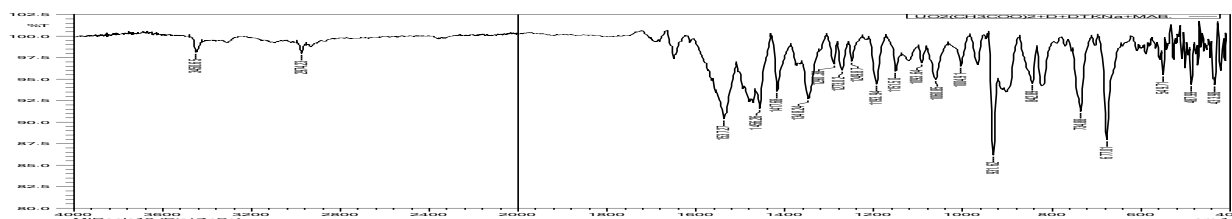
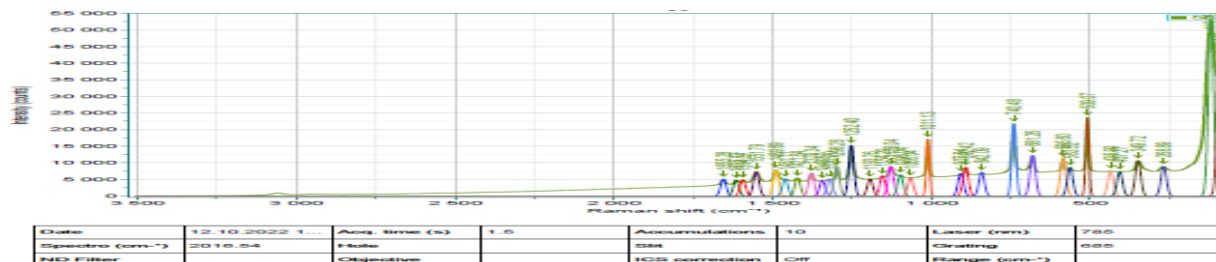


Рис. 2. ИК-спектр комплексного соединения $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2(\text{L}^2)]$

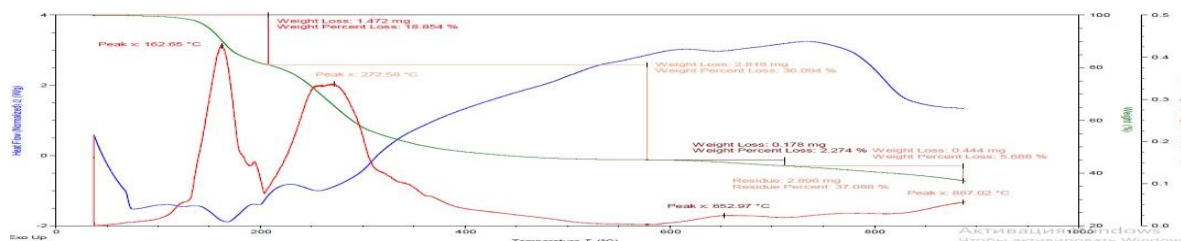
В ИК спектре лиганда DEDTK при 2974 cm^{-1} проявляется полоса, которая относится к валентным колебаниям связи (C-H). Асимметричное валентное колебание связи C-N наблюдается в спектре при 1060 cm^{-1} , связи Na-S наблюдаются в области $420\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ и $747\text{-}764 \text{ cm}^{-1}$ проявляется полоса, которая относится к валентным колебаниям связи (C-S). При комплексообразовании связь C-S группы смещается в низкочастотную область при 735 cm^{-1} за счет образования связи U-S.

При анализе Раман-спектров полученного комплексного соединения наблюдались валентные колебания группы $\nu(\text{UO}_2)$ при 931 cm^{-1} , $\nu(\text{U-S})$ 350 cm^{-1} и (U-N) 509 cm^{-1} (рис.3).

Термогравиметрический анализ (ТГА) лигандов и их комплексов применяют для получения информации о термической стабильности комплексов и принятия решения о том, находятся ли молекулы воды во внутренней или внешней координационной сфере комплекса [10-12]. Для установления термической стабильности синтезированного комплексного соединения был проведен дифференциально-термический анализ. Полученная дериватограмма представлена на рис.4. Анализ динамической кривой термогравиметрии показывает, что кривая ДТА проходит преимущественно в 4-х интенсивных диапазонах температур разложения.

Рис. 3. КР-спектр комплексного соединения $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2(\text{L}^2)]$

Диапазон первого разложения соответствует температуре $120\text{-}200^\circ\text{C}$, второго - $200\text{-}450^\circ\text{C}$, третьего - $550\text{-}750^\circ\text{C}$ и область четвертого разложения соответствует температуре $800\text{-}1000^\circ\text{C}$. Анализ показывает, что первый интервал разложения комплекса происходит более интенсивно. Потеря массы в этом диапазоне составляет 18,85% и при этом выделяется L^1 органический лиганд. Характер экзотермического эффекта при 272.58°C обусловлен интенсивным разложением органического лиганда L^2 , при этом потеря масса составляет 36,1%. Согласно кривой ТГ, полученное промежуточное соединение при 653°C представляет собой металл сульфид. Экзотермический эффект следующем этапе масса увеличивается за счет частичного окисления урана. Общая потеря массы в интервале температур $20\text{-}1000^\circ\text{C}$ по кривой ТГ составляет 62,91%. Остаточная часть оксида уранила составляет 37,09%. Исследование термических свойств комплекса подтвердило отсутствие молекул координационной и кристаллизационной воды.

Рис.4. Дериватограмма комплексного соединения $[\text{UO}_2(\text{L}^1)_2(\text{L}^2)]$

Заключение. На основании данных элементного, термического анализ, ИК-, Раман-спектроскопических изучений лигандов и комплексов можно сделать вывод, что лиганд L^2 при синтезе комплекса с уранил ионом координируется монодентантно через атом гетероциклического азота, а второй лиганд L^1 бидентантно координируется к металлу двумя атомами серы с образованием четырехчленного хелатного цикла и предполагается образование комплексов состава $1:2:1 (\text{M}:\text{L}^1:\text{L}^2)$.

ЛИТЕРАТУРА

- Hernandez A., Chakraborty I., Ortega G. and Christopher J.D. Crystal structure of a trigonal polymorph of aquadioxidobis(pentane-2,4-dionato- $k^2\text{O},\text{O}$)-uranium(VI) // Acta Cryst. -2022. E78. -P.40–43
- Khedr A.M. and Saad F.A. Synthesis, structural characterization, and antimicrobial efficiency of sulfadiazine azo-azomethine dyes and their bi-homonuclear uranyl complexes for chemotherapeutic use // Turkish Journal of Chemistry. - 2015. -V.39. -N2. -P. 267–280.
- Doris M., Lin H., Andrew E.J., John Y.G., Turner P., Zsolt V., Lorenzo F., Thomas F., Klaus M. Raman spectroscopy of uranium compounds and the use of multivariate analysis for visualization and classification // Forensic Science International. -2015. -V.251 -P.61–68.
- Sessler J.L., Melfi P.J., and Pantos G.D., Uranium complexes of multidentate N-donor ligands // Coordination chemistry reviews. -2006. -V.250. -N7-8. -P. 816–843.
- El-Sonbati A.Z., Diab M.A., Morgan S., Seyam H.A. Supramolecular structures for determination and identification of the bond lengths in novel uranyl complexes from their infrared spectra // Journal of Molecular Structure. -2017. -V1154. - P.354-365.

6. Chakraborty I. S., Dinda I. S., Bhattacharyya R. and Mukherjee A.K. Syntheses, spectroscopic and X-ray structure analyses of two dioxouranium (VI) complexes: supramolecular framework built from O–H . . O, C–H . . O and stacking interactions. // *Z. Kristallogr.* -2006. -V.221. -P. 606–611.
7. Enriquez A.E., Scott B.L., Neu M.P. Uranium (III)/(IV) nitrile adducts including $U_{14}(NCP_h)_4$, a synthetically useful Uranium (IV) complex // *Inorg. Chem.* -2005. -V.44. -P. 7403–7413.
8. Oldham W.J., Scott B.L., Abney K.D., Smith W.H., Costa D.A. Chloroheptakis (dimethyl sulfoxide) uranium (IV) trichloride // *Acta Cryst. C58.* -2002. m139–m140.
9. Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch., Sharipov X.T. IR spectroscopic study of transition metals with impregnated sorbents based on Porolas // *Uzbekistan chem. journal.* -2016. -N6. -P.3-9
10. Gordon H.J., Iain M., Mark J.S., Helen M.S., Collison D., Helliwell M. and McKinney J.D. The structural and spectroscopic characterisation of three actinyl complexes with coordinated and uncoordinated perrhenate: $[UO_2(ReO_4)_2(TPPO)_3]$, $[{(UO_2)(TPPO)_3}_2(-2-O_2)]ReO_4$ and $[NpO_2(TPPO)_4]ReO_4$ // *Dalton Trans* 2004, 734-740.
11. Kannan S., Chetty K.V., Venugopal V., Drew G.B. Extraction and coordination studies of the unexplored bifunctional ligand carbamoyl methyl sulfoxide (CMSO) with uranium (VI) and cerium (III) nitrates. Synthesis and structures of $[UO_2(NO_3)_2(PhSOCH_2CONiBu_2)]$ and $[Ce(NO_3)_3(PhSOCH_2CONBu_2)_2]$ // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* -2004. -V.21. -P. 3604–3610.
12. Gatto C.C., Lang E.S., Jagst A., Abram U. Dioxouranium(VI) complexes with 2,6-acetylpyridinebenzoylhydrazones and -semicarbazones // *Inorganica chimica acta.* -2004. -V.357. -P. 4349–4644.



Абдугани ЖОНУЗОКОВ,

Ассистент Экономико-педагогический университет

E-mail: abdigani667@gmail.com

Арслонназар ХУСЕНОВ,

док. хим. наук, проф., Ташкентский химико-технологический институт

Бекзод ЗОКИРОВ,

кон. хим. наук, доц., Ташкентский химико-технологический институт

Ганнар РАХМАНБЕРДИЕВ

док. хим. наук, проф., Ташкентский химико-технологический институт

По основы рецензией доктор технических наук, профессор И.Адилов

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИНУЛИНА СОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОТНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Аннотация

В настоящем исследовании синтезированы производные инулина содержащие в структуре кислотные -COOH группы. Для получения производных инулина первоначально было проведено галогенирование полисахарида с помощью хлористого тионила. Получены образцы с различным содержанием хлора и доказана их строение. На следующем этапе изучены некоторые особенности химической модификации аланина хлорсодержащими производными инулина. Найдены условия реакции, позволяющие получить образцы производных инулина с различными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: полисахариды, инулин, галогенирование, тионил хлорид, химическое строение, аланин.

KISLOTALI FUNKSIONAL GURUHLAR TUTGAN INULIN HOSILALARI SINTEZI

Аннотация

Ushbu ishda inulinni kislotali -COOH guruhi tutgan hosilalari sintez qilindi. Inulinni hosilalarini olish uchun birinchi bosqichda polisaxarid tionil xlorid yordamida galogenizatsiyaga uchratildi. Tarkibida turli xlor saqlagan namunalar olindi va ularni kimyoviy tuzilishi isbotlandi. Keyingi bosqichda alaninni inulin xlor tutgan hosilalari ishtirokida kimyoviy modifikatsiyasi amalga oshirildi va reaksiyaning ba'zi ayniyatlari o'rganildi. Turli fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'lgan inulin hosilalarini olishni reaksiya sharoitlari aniqlandi.

Kalit so'zlar: polisaxaridlar, inulin, tionil xlorid, kimyoviy tuzilish, alanin.

SYNTHESIS OF INULIN DERIVATIVES CONTAINING ACID FUNCTIONAL GROUPS

Annotation

In this study, inulin derivatives containing acidic -COOH groups in their structure were synthesized. To obtain inulin derivatives, the polysaccharide was initially halogenated using thionyl chloride. Samples with different chlorine contents were obtained and their structure was proven. At the next stage, some features of the chemical modification of alanine with chlorine-containing inulin derivatives were studied. Reaction conditions have been found that make it possible to obtain samples of inulin derivatives with different physicochemical properties.

Key words: polysaccharides, inulin, halogenation, thionyl chloride, chemical structure, alanine.

Введение. Одним из интенсивно развивающихся направлений химии высокомолекулярных соединений является химическая модификация природных полимеров, осуществляемые с целью получения макромолекулярных веществ, обладающих биологической активностью [1-3]. Большой интерес, в частности, представляет использование для таких целей природный полимер – инулин. В настоящее время на основе инулина синтезированы как нерастворимые, так и растворимые в воде биологически активные полимерные производные [4,5]. Уникальность инулина объясняется тем, что этот полисахарид имеет относительно низкую молекулярную массу (5000-8000 Да), что исключает проведения дополнительного гидролиза макромолекулярной цепи, доступен, биосовместим и легко подвергается различным химическим модификациям. По этим причинам, в общей проблеме химической модификации полисахаридов, синтез биологически активных производных инулина является одним из наиболее интересных и перспективных направлений.

Известно, что использование низкомолекулярных агентов для получения новых функциональных производных полисахаридов требует, как правило, предварительной модификации биополимерных матриц [6-8]. К числу таких способов относится галогенирование полисахаридов. В настоящее время использование хлорсодержащих производных полисахаридов представляется весьма перспективным подходом для получения новых макромолекулярных производных [9-11]. Это связано с тем, что присутствие атомов хлора в макромолекулярной цепи полисахаридов, обеспечивает возможность проведения химической фиксации низкомолекулярных соединений, содержащих в структуре первичные аминогруппы. При этом изменяя условия реакции можно получать целевые продукты с широким диапазоном физико-химических свойств.

Учитывая актуальность вышесказанного, целью настоящей работы было проведение химической модификации аланина хлорпроизводными инулина.

Материалы и методы. Для исследования использовали: инулин, выделенный из топинамбура сорта «Мужиза», тионилхлорид (SOCl_2) марки х.ч., гидроксид аммония марки х.ч. (содержание NH_3 28,0-30,0%), диметилформамид (ДМФ) ГОСТ 20289-74, L-аланин марки х.ч.

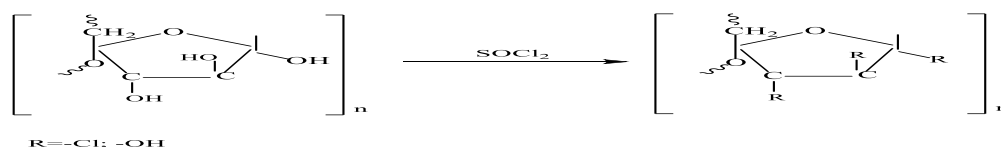
Получение хлоринулина. 1 г инулина помещали в трехгорлую колбу, снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и заливали 40 мл диметилформамида. В реакционную смесь, нагретую до требуемой температуры, медленно при перемешивании вводили 6,6 мл хлористого тионила (при соотношении инулин: $\text{SOCl}_2=1:3-25$) перегнанного при $78,8^\circ\text{C}$. По окончании реакции хлоринулин высаживали из раствора в воду со льдом. Выпавший осадок промывали водой до нейтральной реакции в фильтрате, а затем заливали 200 мл 0,5%-ного раствора NH_3 оставляли на 1 час. После обработки аммиаком хлоринулин отфильтровывали, промывали водой до отсутствия реакции на Cl^- затем ацетоном и сушили при $65-70^\circ\text{C}$. Определение хлора в синтезированных продуктах вычисляли методом титрования [12].

Химическая модификация аланина хлорпроизводными инулина. Для установления предельного связывания аланина с хлоринулином, проведена серия экспериментов при различных условиях. Модификацию аланина проводили в водной среде по следующей методике: к водному раствору хлоринулина с различным содержанием атомов хлора добавляли аланин при молярном соотношении хлоринулин:аланин=1:3. Раствор оставляли перемешиваться на 3-12 часов при температуре $25-90^\circ\text{C}$. Далее целевой раствор подвергали диализу в течение 24 часов (с пятикратной сменой диализной воды) в мешках с пределом пропускания по белку 3000 Да. Продукты реакции отделяли путем сублимационной сушки. Анализ образцов проводили по содержанию азота методом Кельдаля.

Для изучения химического строения образцов снимали ИК-спектры в области длин волн $400-4000\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr (3 мг образца/300 мг KBr). Рентгенографический анализ проводили на порошковом дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Japan).

Для определения значения pKa 50 мг образца растворяли в воде, затем к раствору добавляли 0,1 н раствор NaOH до pH 11,0. После этого при постоянном перемешивании раствор титровали, добавляя аликвоты 0,1 н раствора HCl . Расчет pKa проводили по значению pH , при котором находилась середина плато на кривые титрования.

Результаты и их обсуждение. Реакция между спиртами и хлористым тионилем в зависимости от условий реакции может привести к получению продуктов с различными характеристиками. Общая схема синтеза хлоринулина выглядит следующим образом:



В процессе исследования были получены образцы с различным содержанием хлора в полимерной цепи инулина. Количественное содержание хлора и степень замещения синтезированных продуктов реакции представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние концентрации хлористого тионила в растворе ДМФ на состав продуктов реакции

Количество хлористого тионила		Состав хлоринулина		Поведение инулина в процессе реакции
Молей на элементарное звено макромолекулы инулина	Концентрация в растворе ДМФ, %	% хлора	значение γ	
3	4,4	0,64	2,5	не изменяется
6	8,8	6,05	28	частично набухает
15	22	9,11	48	набухает с растворением
20	35	8,83	46	набухает с растворением
25	44	5,50	26	частично набухает

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, при повышении концентрации хлорирующего реагента в растворе до 22% от веса раствора происходит закономерное повышение содержания хлора в препарате хлоринулина. При таком составе реакционной смеси (22% хлористого тионила) имеет место максимальное набухание инулина, что естественно приводит, наряду с повышением концентрации хлорирующего реагента в растворе, к увеличению степени замещения (γ) препарата хлоринулина. Дальнейшее повышение содержания хлористого тионила в реакционной смеси обуславливает постепенное понижение степени набухания инулина и, соответственно, замедление диффузии реагентов внутрь полисахарида и снижение скорости реакции хлорирования.

При исследовании исходного инулина методом ИК-спектроскопии были обнаружены полосы поглощения в области 3430 см^{-1} ($-\text{OH}$), 1650 см^{-1} ($-\text{C}-\text{C}-$), 1470 см^{-1} ($-\text{CH}_2-$) и 860 см^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-\text{H}$). В отличие от исходного инулина хлорированный инулин содержал полосу поглощения в области 774 см^{-1} , которая относится к колебанию хорошо $-\text{C}-\text{Cl}$. Это свидетельствует о протекании галогенирования инулина хлористым тионилем (рис.1).

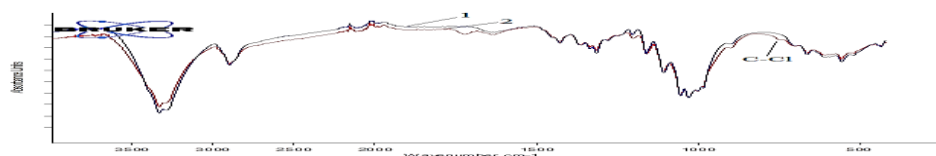


Рис.1. ИК-спектры инулина (1) и хлоринулина со степенью замещения 48 моль% (2)

Методом рентгеноструктурного анализа обосновано, что галогенирование инулина хлористым тионилем в среде диметилформамида способствует резкому изменению морфологического строения инулина (рис.2). Так, из рис.2 видно, что исходный инулин содержит интенсивную полосу поглощения в области 20° и 23° . Однако, замещение гидроксильных групп на атомы хлора приводит к изменению кристалличности инулина. При этом с возрастанием

степени замещения хлорированного инулина от 26 до 48 моль% происходит закономерное снижение интенсивности в области 20° и 23°. Это свидетельствует о протекании аморфизации инулина в процессе галогенирования.

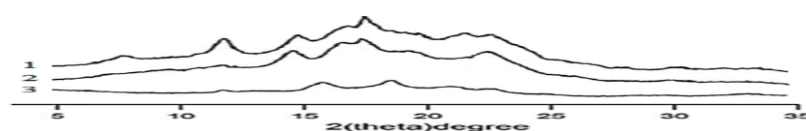


Рис.2. Рентгенограммы инулина (1) и хлоринулина со степенью замещения 26 моль% (2) и 48 моль% (3)

Как видно из данных приведенных в таблице 2, содержание хлора, температура, продолжительность реакции, концентрация аланина, оказывает непосредственное влияние на состав и выход конечных продуктов. Так, из данных таблицы следует, что с увеличением температуры и времени реакции происходит закономерное возрастание степени замещения целевых продуктов. При этом получить образцы с предельной степенью замещения удается при температуре 70°C и продолжительности времени реакции 10 часов. Дальнейшее повышение температуры и времени реакции приводит к уменьшению выхода продуктов, что можно пояснить происходящей частичной деструкцией полимерной цепи инулина.

Также из таблицы 2 можно увидеть, что все полученные соединения проявляют кислотные свойства и их значение рКа находится в пределе 3,5-5,8. Полная схема химической модификации аланина хлорпроизводными инулина выглядит следующим образом:

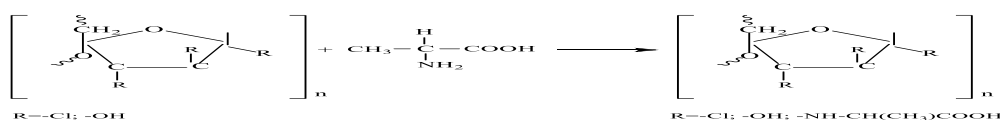


Таблица 2

№	Температура реакционной среды, °C	Содержание азота, %	Время, час	Степень замещения	Цвет образца	Выход, %	Значение рКа
Весовое содержание хлора в образце 6,05%							
1	25	0,6	3	7	Кремевый	87,2	5,8
2	50	1,4	5	12	Желтый	85,0	5,5
3	60	2,0	5	16	Желтый	82,3	5,0
4	70	2,8	10	20	Темно-желтый	80,6	4,7
5	70	3,1	10	23	Темно-желтый	76,5	4,4
6	90	2,5	12	18	Коричневый	74,0	5,2
Весовое содержание хлора в образце 9,11%							
7	70	4,6	5	30	Желтый	72,3	4,1
8	70	5,0	10	35	Темно-желтый	70,5	3,8
9	70	5,3	10	41	Темно-желтый	68,2	3,5
10	80	4,8	12	33	Коричневый	65,0	3,7

Влияние некоторых условий реакции на характеристики целевых продуктов

В ИК-спектрах исследованных образцов с различным содержанием аланина по сравнению с исходным хлоринулином содержалось колебание ионизированной группы -COO⁻ в области 1630-1642 см⁻¹ доказывающее о присутствии кислотной группы придающей полимерной цепи кислотные свойства.

Вывод. Таким образом, в результате проведенных исследований впервые разработаны методы присоединения аланина к макромолекулам хлорированного инулина. Найдены условия реакции, позволяющие получать продукты с широким диапазоном физико-химических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

- Zhu L., Kumar V., Banker G.S. Examination of Aqueous Oxidized Cellulose Dispersions as a Potential Drug Carrier. I. Preparation and Characterization of Oxidized Cellulose Phenylpropanolamine Complexes // AAPS PharmSciTech. 2004. V.5(4). P.138-144.
- Dyatlov V.A., Gumnikova V.I., Grebeneva T.A., Kruppa I.S., Rustamov I.R., Kireev V.V., Maleev V.I. Study of the chemical structure of dialdehydecaboxymethyl cellulose produced by periodate oxidation under different conditions // Plasticheskie Massy. 2013. №8. P. 6-12
- Сюткин В.Н., Николаев А.Г., Сажин С.А., Попов В.М., Заморянский А.А. Азотсодержащие производные диальдегидцеллюлозы. 2. Синтез производных диальдегидцеллюлозы с азотистыми гетероциклами // Химия растительного сырья. 2000. №1. С.5-25.
- Khusenov A.Sh., Rakhmanberdiev G.R., Rakhimov D.A., Malikova Kh. physicochemical properties of inulin from MUZHIZ variety of Jerusalem Artichoke. Chemistry of Natural Compounds. 2016. V.52. №6. P. 1078-1080.
- Guo Z., Li Q., Wang G., Dong F., Zhou H., Zhang J. Synthesis, characterization, and antifungal activity of novel inulin derivatives with chlorinated benzene // Carbohydrate Polymers. 2014.V.99. P.469-473.
- Сюткин В.Н., Николаев А.Г., Сажин С.А., Попов В.М., Заморянский А.А. Азотсодержащие производные диальдегидцеллюлозы. 1. Диальдегидцеллюлоза высокой степени окисления // Химия растительного сырья. 1999. №2. С.91-102.
- Nonsuwan P., Matsugamic A., Hayashic F., Hyond S., Matsumura K. Controlling the degradation of an oxidized dextran-based hydrogel independent of the mechanical properties // Carbohydrate Polymers. 2019. V.204. P. 131-141.
- Рахманбердиев Г.Р., Ибрагимова К.С. Модификация инулина йодной кислотой // Химия и химическая технология. 2020. №2. С.57-60.
- Furuhata K., Sheng Chang H., Aoki N., Sakamoto M. Chlorination of cellulose with N-chlorosuccinimide-triphenylphosphine under homogeneous conditions in lithium chloride-N,N-dimethylacetamide // Carbohydrate Research. 1992. V.230. P.151-164.
- Крылова Р.Г., Усов А.И., Шашков А.С. Новый синтез хлордезоксипроизводных целлюлозы и установление их строения по спектрам ¹³C ЯМР // Биоорганическая химия. Т.7(10). С.586-1593.
- Xu D., Li B., Tate C., Edgar K.J. Studies on regioselective acylation of cellulose with bulky acid chlorides // Cellulose. 2011. V.18(2). P.405-419.
- Калинина С.Л., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. -М., 1984. 296 с.



УДК: 546.732:546.742

Муқаддас ЖУМАНИЯЗОВА,
И.о.доцент кафедры химии УрГУ
E-mail: jumaniyazova.muqaddas76@gmail.com
Мавлуда ИБРАГИМОВА,
Ст.науч.сотрудник ИОНХ АНРУз
Сабохат САДИКОВА,
И.о.доцент кафедры химии УрГУ

На основе рецензии доцента кафедры химии УрГУ Р.Куязова

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НИКОТИНАМИДНОГО КОМПЛЕКСА ФОРМИАТА КОБАЛЬТА

Аннотация

В статье приведен новый метод синтеза никотинамидного комплексного соединения формиата кобальта (II), а также результаты исследования структуры комплекса. Соединение состоит из нейтральных комплексов октаэдрического строения, внутреннюю сферу которого составляют две молекулы воды, две молекулы никотинамида и две формиатные группы.

Ключевые слова: комплекс, структура, координация, рентгеноструктурный анализ.

KOBALT FORMIATNING NIKOTINAMIDLI KOMPLEKSINING SINTEZI VA TUZILISHI

Annotatsiya

Maqolada kobalt (II) formiatning nikotinamidli kompleks birikmasi sintezining yangi metodi hamda kompleksning tuzilishini o'rganish natijalari keltirilgan. Birikma oktaedrik tuzilishli neytral komplekslardan iborat bo'lib, uning ichki sferasini ikki molekula suv, ikki molekula nikotinamid va ikkita formiat guruhlarini tashkil etadilar.

Kalit so'zlar: kompleks, struktura, koordinirlanish, rentgenstrukturaviy analiz.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NICOTINAMIDE COMPLEX OF COBALT FORMIATE

Annotation

The article presents a new method for the synthesis of the nicotinamide complex compound of cobalt (II) formate, as well as the results of studying the structure of the complex. The compound consists of neutral complexes with an octahedral structure, the inner sphere of which consists of two water molecules, two nicotinamide molecules and two formate groups.

Keywords: complex, structure, coordination, X-ray diffraction analysis

Введение. В настоящее время актуальны исследования в области координационных соединений переходных металлов с производными пиридина. Большинство из них связаны с изучением их биологической активности [1]. Получение и определение свойств комплексных соединений микроэлементов с органическими лигандами, содержащими кислород, серу, азот имеет важное практическое значение. В настоящее время применение таких металлокомплексных соединений в качестве стимуляторов в сельском хозяйстве, биологически активных веществ в медицине, антиоксидантов способствует достижению высокой степени производительности.

Никотинамид участвует в жизненных процессах человеческого организма, он входит в состав витамина В₁₂, используется в получении лекарственных препаратов [2]. Кроме того, на основе никотинамида могут быть синтезированы металлокомплексы с более высокой биологической активностью [3].

Целью нашей работы являются синтез и изучение строения комплекса никотинамида с формиатом кобальта (II). Кобальт как микроэлемент необходим всем живым организмам.

Литературный обзор. Изучены [4] ИК-спектры поглощения комплексных соединений никотинамида с хлоридами редкоземельных металлов. Определен характер координации никотинамида и высказано предположение о строении новых соединений. С целью определения способа координации никотинамида и выяснения влияния природы металлов, а также ацидолиганда на строение соединений авторами работы изучены ИК-спектры поглощения (в области 400 – 4000 см⁻¹) новых комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с никотинамидом типа LnCl₃·3C₆H₆N₂O·3H₂O (Ln = Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺), LnCl₃·3C₆H₆N₂O·6H₂O (Ln = Gd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺). В ИК-спектрах поглощения никотинамидных комплексов хлоридов редкоземельных элементов наблюдается смещение валентного колебания ν(C=O) в низкочастотную область от 1698 см⁻¹ до 1658 см⁻¹, а валентные колебания кольца смещения не испытывают. Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям ν(C–N) смещены в сторону больших частот от 1340 см⁻¹ до 1402 см⁻¹, что свидетельствует о повышении кратности связи C–N и ослаблении связи C = O.

Полосы деформационных колебаний δ(NH₂)-группы несколько смещены в область низких частот от 1619 см⁻¹ до 1608 см⁻¹, что объясняется упрочнением связи C–N. Это свидетельствует о том, что координация никотинамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы.

Методы исследования. ИК спектр синтезированного комплекса записывали в области 400 – 4000 см⁻¹ на спектрометре IRTraser–100 фирмы «Shimadzu».

Термогравиметрические исследования проводились в дифференциально-сканирующем калориметре STA – 409PG LUXX NEITZSH (Германия) в интервале температур 20 – 500 °С.

Параметры элементарной ячейки определены на дифрактометре CCD Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction) с использованием CuK α -излучения (T=290 K). Поправка на излучение проведена по программе SADABS [5].

Структура расшифрована прямым методом в рамках комплекса программ SHELX-97 [6]. Расчеты по уточнению структур выполнены по программе SHELXL-2014/8 [7]. Все атомы, кроме атомов водорода, уточнены методом наименьших квадратов по F² в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода установлены геометрически и уточнены с фиксированными параметрами изотропного смещения.

Структура полученного соединения депонирована в Кембриджский банк структурных данных, CCDC № 2081143.

Результаты исследования и обсуждение. Синтез никотиамидного комплекса формиата кобальта (II) проводили растворением никотинамида в муравьинокислом водном растворе формиата кобальта (II). Мольное соотношение реагентов 1:3. Через 3–4 недели из раствора выпадают призматические кристаллы. Содержание металла в комплексе определяли комплексонометрическим титрованием [8] (найдено 14,23%, вычислено 13,73%).

Проведен ИК-спектроскопический анализ полученного соединения, который показал значительное смещение характеристических частот поглощения в сравнении с ИК спектром исходных веществ [9].

Таблица 1. Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК спектрах никотинамида и никотиамидного комплекса формиата кобальта (II)

Отнесение	NC ₅ H ₄ CONH ₂	Co(HCOO) ₂	Комплексное соединение
ν (NH ₂)	3366		3165,19
ν (CH)	3059		1693,50
ν (CO)	1681		1668,43
δ (NH ₂)	1619		1587,42
ν_c	1593		1485,19
ν_{as} δ (CCN)	1486		1438,90
ν (CH), δ (CCN)	1395		1203,58
ν (CC)	970		966,34
δ (CH)	703		692,44
δ (CO), δ (CCC)	604		657,73
ν_{as} (COO)		1579	1573,91
ν_s (COO)		1378	1357,89
ν (CO) (формиат)		1095	1103,92
δ (OCO)		762	758,02
ν (CoO)		574	551,64

Сдвиг полосы поглощения групп NH₂ и CO в коротковолновую область, а полосы деформационных поглощений CNC – в длинноволновую указывает на координацию никотинамида через гетероциклический атом азота. Полоса поглощения валентных колебаний группы NH₂ перекрывается полосой поглощения координированной воды (3479,58 – 3307,92) и её сдвиг наблюдать не удаётся.

Для установления состава синтезированного соединения был проведен также термогравиметрический анализ [10].

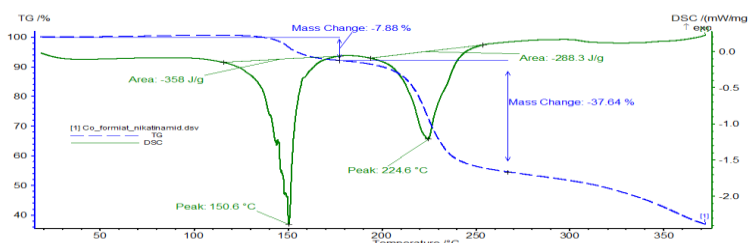


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК Co(HCOO)₂·2NC₅H₄CONH₂·2H₂O

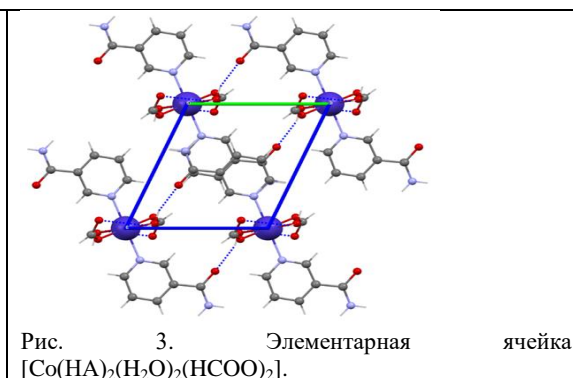
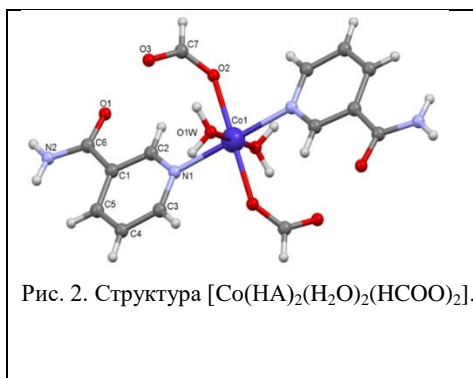
Кривые ТГ показывают, что при нагревании соединения до 500 °C происходит уменьшение массы в две стадии. На первой стадии при 150,6 °C масса вещества уменьшается на 7,8 %, что соответствует отщеплению двух молекул воды (вычисленное значение 8,4 %). При температуре 224,6 °C отщепляется никотинамид, уменьшение массы при этом на 37,64 % соответствует отщеплению двух молекул никотинамида (вычислено 34,7 %).

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов полученного комплексного соединения. Кристаллографические характеристики и уточнение структуры приведены в таблице 2.

Структура соединения состоит из нейтральных комплексов (КЧ = 6), в составе которых атом кобальта связан с двумя молекулами никотинамида через гетероатомы азота, двумя молекулами воды и двумя монодентатными формиатными ионами.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры Co(HCOO)₂·2NC₅H₄CONH₂·2H₂O

Эмпирическая формула	C ₁₄ H ₁₈ Co N ₄ O ₈
Молекулярная масса	429,25
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	P-1 (№ 2)
a, Å	7,2857(4)
b, Å	7,4540(6)
c, Å	8,7274(7)
α , град.	110,165(7)
β , град.	100,586(6)
γ , град.	96,345(5)
V, Å ³	429,51(6)
T, K	293
Z	1
$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	1,66
Излучение, Å	CuK α , 1,54184
μ (CuK α), мм ⁻¹	8,334
F(000)	221
Область углов, θ , град.	5,6 – 75,8



Координационный полиэдр атома кобальта – искаженный октаэдр с транс-расположением гетероатомов азота молекул никотинамида. Между молекулами никотинамида и формиатными ионами, а также между молекулами никотинамида и молекулами воды в комплексе реализуются внутрикомплексные водородные связи. Молекулы воды и ионы формиата расположены в экваториальной плоскости, а молекулы никотинамида координированы к центральному атому аксиально.

Длины связи (см. табл. 3) между металлом и никотинамидом (2,177 Å для $\text{Co}-\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$ и 2,117 Å для $\text{Ni}-\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$) несколько больше связей металла с водой (2,105 Å для $\text{Co}-\text{OH}_2$ и 2,085 Å для $\text{Ni}-\text{OH}_2$) и формиатными группами (2,091 Å для $\text{Co}-\text{OCHO}$ и 2,0639 Å для $\text{Ni}-\text{OCHO}$), это указывает на то, что никотинамид связан с атомом-комплексообразователем менее прочно.

Таблица 3. Длины связей (d) в соединении $[\text{Co}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2]$ (I).

Связь	d , Å	Связь	d , Å
$\text{Co}_1-\text{O}_{1\text{W}}$	2,105(2)	N_2-C_6	1,328(3)
Co_1-O_2	2,091(2)	C_1-C_5	1,393(4)
Co_1-N_1	2,177(2)	C_1-C_2	1,397(3)
$\text{Co}_1-\text{O}_{1\text{W}_a}$	2,105(2)	C_1-C_6	1,496(3)
$\text{Co}_1-\text{O}_{2_a}$	2,091(2)	$\text{N}_2-\text{H}_{2\text{A}}$	0,8600
$\text{Co}_1-\text{N}_{1_a}$	2,177(2)	$\text{N}_2-\text{H}_{2\text{B}}$	0,8600
O_1-C_6	1,239(3)	C_3-C_4	1,385(3)
O_2-C_7	1,251(4)	C_4-C_5	1,382(4)
O_2-C_7	1,228(4)	C_2-H_2	0,9300
N_1-C_2	1,341(3)	C_3-H_3	0,9300
N_1-C_3	1,342(4)	C_4-H_4	0,9300

Валентные углы (см. табл. 4) между атомом металла и лигандами отличаются от идеальных углов, характерных для октаэдра, что указывает на небольшое искажение октаэдрической структуры. Однако отклонение значений углов от идеальных небольшое, это означает, что комплексы являются высокоспиновыми, т.е. никотинамид является лигандом слабого поля. Координированные молекулы не претерпевают значительных изменений при координации.

Таблица 4. Валентные углы (ω) в соединении $[\text{Co}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2]$ (I).

Угол	ω , град	Угол	ω , град
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{O}_2$	84,21(9)	$\text{C}_2-\text{C}_1-\text{C}_6$	118,2(2)
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{N}_1$	86,29(9)	$\text{C}_5-\text{C}_1-\text{C}_6$	123,6(2)
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{O}_{1\text{W}_a}$	180,00	$\text{N}_1-\text{C}_1-\text{C}_1$	123,0(2)
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{O}_{2_a}$	95,80(9)	$\text{C}_6-\text{N}_2-\text{H}_{2\text{A}}$	120,00
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{N}_{1_a}$	93,72(9)	$\text{C}_6-\text{N}_2-\text{H}_{2\text{B}}$	120,00
$\text{O}_2-\text{Co}_1-\text{N}_1$	92,75(8)	$\text{H}_{2\text{A}}-\text{N}_2-\text{H}_{2\text{B}}$	120,00
$\text{O}_{1\text{W}_a}-\text{Co}_1-\text{O}_2$	95,80(9)	$\text{N}_1-\text{C}_1-\text{C}_4$	123,0(3)
$\text{O}_2-\text{Co}_1-\text{O}_{2_a}$	180,00	$\text{C}_3-\text{C}_1-\text{C}_5$	119,1(3)
$\text{O}_2-\text{Co}_1-\text{N}_{1_a}$	87,25(8)	$\text{C}_1-\text{C}_3-\text{C}_4$	118,8(2)
$\text{O}_{1\text{W}_a}-\text{Co}_1-\text{N}_1$	93,72(9)	$\text{N}_2-\text{C}_6-\text{C}_1$	118,3(2)
$\text{O}_{2_a}-\text{Co}_1-\text{N}_1$	87,25(8)	$\text{O}_1-\text{C}_6-\text{N}_2$	121,7(2)
$\text{N}_1-\text{Co}_1-\text{N}_{1_a}$	180,00	$\text{O}_1-\text{C}_6-\text{C}_1$	120,0(2)
$\text{O}_{1\text{W}_a}-\text{Co}_1-\text{O}_{2_a}$	84,21(9)	$\text{O}_2-\text{C}_7-\text{O}_2$	129,1(3)
$\text{O}_{1\text{W}_a}-\text{Co}_1-\text{N}_{1_a}$	86,29(9)	$\text{N}_1-\text{C}_2-\text{H}_2$	119,00
$\text{O}_{2_a}-\text{Co}_1-\text{N}_{1_a}$	92,75(8)	$\text{C}_1-\text{C}_2-\text{H}_2$	118,00
$\text{Co}_1-\text{O}_2-\text{C}_7$	134,48(18)	$\text{N}_1-\text{C}_2-\text{H}_3$	119,00
$\text{Co}_1-\text{N}_1-\text{C}_2$	120,79(18)	$\text{C}_1-\text{C}_3-\text{H}_3$	118,00
$\text{Co}_1-\text{N}_1-\text{C}_3$	121,35(19)	$\text{C}_3-\text{C}_4-\text{H}_4$	120,00
$\text{C}_2-\text{N}_1-\text{C}_1$	117,8(2)	$\text{C}_5-\text{C}_4-\text{H}_4$	120,00
$\text{H}_{1\text{WA}}-\text{O}_{1\text{W}}-\text{H}_{1\text{WB}}$	104,00	$\text{C}_1-\text{C}_5-\text{H}_5$	121,00
$\text{Co}_1-\text{O}_{1\text{W}}-\text{H}_{1\text{WA}}$	110,00	$\text{C}_4-\text{C}_5-\text{H}_5$	121,00
$\text{Co}_1-\text{O}_{1\text{W}}-\text{H}_{1\text{WB}}$	110,00	$\text{O}_2-\text{C}_7-\text{H}_7$	115,00
$\text{C}_2-\text{C}_1-\text{C}_5$	118,3(2)	$\text{O}_2-\text{C}_7-\text{H}_7$	115,00

Существуют методы оценки характера химической связи металл – лиганд, основанные на геометрических характеристиках комплекса. Известно [11], что в случае чисто ковалентной связи оптимальное перекрытие между металлом и sp^2 -гибризированной орбиталью атома лиганда происходит тогда, когда угол, образованный металлом и лигандом, близок к 120° и катион металла лежит в плоскости амидного лиганда. Для чисто ионной связи оптимальное взаимодействие происходит в том случае, если расположение атома металла совпадает с направлением дипольного момента лиганда, когда угол между металлом и лигандом равен 154° и расстояние между атомом металла и атомом лиганда, через который происходит координация, близко к 2,5 Å. Сравнивая результаты, определения углов ($\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{N}_1$ 86,29(9); $\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{N}_{1_a}$ 93,72(9); $\text{O}_2-\text{Co}_1-\text{N}_1$ 92,75(8); $\text{O}_2-\text{Co}_1-\text{N}_{1_a}$ 87,25(8)) в структуре никотинамидных комплексов формиатов кобальта и никеля с этими предельными значениями можно сделать вывод о преимущественной ковалентной связи металл–никотинамид в полученных комплексах.

Таблица 5. Геометрические параметры внутри- и межмолекулярных водородных связей в структуре комплексного соединения

A-H...B	Расстояния, Å			Угол АНВ, град
	A-H	H...B	A...B	
O _{1W} -H _{1WA} ...O ₂	0,8500	1,9900	2,756(3)	150,00
O _{1W} -H _{1WB} ...O ₁	0,8500	2,0100	2,821(3)	157,00
N ₂ -H _{2A} ...O ₁	0,8600	2,1100	2,956(3)	169,00
N ₂ -H _{2B} ...O ₂	0,8600	2,0700	2,916(4)	167,00
C ₂ -H ₂ ...O ₁	0,9300	2,4600	2,785(3)	101,00
C ₃ -H ₃ ...O ₂	0,9300	2,4800	3,017(3)	117,00
C ₅ -H ₅ ...O ₃	0,9300	2,3600	3,246(4)	159,00

Соединение I характеризуется четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке (рис. 3) и большим числом водородных связей в структуре.

Комплексы в кристаллической решетке объединены водородными связями между атомом кислорода карбонильной группы молекулы никотинамида и атомом водорода молекулы воды, образуя в пространстве слои, в которых никотинамидные фрагменты соседних комплексов располагаются с перпендикулярным поворотом относительно друг друга. При этом каждый комплекс связан с двумя другими комплексами.

Таким образом, синтезировано комплексное соединение формиата кобальта (II) с никотинамидом, структура которого ранее не изучена. Состав и строение полученного соединения изучены методами ИК спектроскопии, ДТА и РСА, на основе данных использованных методов анализа выведена координационная формула $[\text{Co}(\text{HCOO})_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цинцадзе Г., Цинцадзе М. // Вісн. Київ. Нац. Ун – ту ім. Т.Шевченка. 2007. № 44. С. 35.
2. Puchonova M., Mazur M., Ruzichkova Z., Valigura D., Moncol J. // J. Mol. Struc. V. 1181. 2019. P.373. doi.org/10.1016/j.arabjic.2011.07.016
3. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир. 1983. С. 413.
4. Осмонова С.С., Сулайманкулов К.С., Байдинов Т.Б., Орозбаева Н.О. О способе координации молекул никотинамида в комплексах редкоземельных элементов. // Наука и новые технологии. – 2013. – № 4. – С. 149 – 152.
5. G.M. Sheldrick Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Goettingen, Goettingen, 1996.
6. G.M. Sheldrick Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr., 2008, A64, 112 – 122.
7. G.M. Sheldrick Acta Crystallogr., Sect. C: Structural Chemistry, 2015, C71, 3 – 8.
8. Иванов В.М., Рудометкина Т.Ф. Применение этилендиаминтетраацетата натрия в химическом анализе // Методическая разработка. Москва, МГУ им.М.В.Ломоносова. 2019. С. 29 – 40.
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений // Справочные материалы. – Москва. МГУ им. Ломоносова. – 2012. 55 с. – С. 28.
10. Shishido S., Shunsuho V., Masuda K., Voshio-Nippon Kagasi Kaishi N. Thermogravimetric analysis of various metallic formates. – 1971. – Vol. 2. – P. 309 – 312.
11. Семенов В.Н., Карнушина В.А., Овечкина Н.М. Синтез тиомочевинно-ацетатных координационных соединений свинца // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. – 2016. – № 1. – С. 25 – 29.



УДК:547

Нигора ЗУЛЯРОВА,

ст. преподаватель Ташкентского химико-технологического института

E-mail: n.zulyarova@mail.ru

Ойгул БОБОКУЛОВА,

доцент Ташкентского химико-технологического института

Илхам УСМАНОВ,

профессор Шахрисабзкий филиал Ташкентского химико-технологического института

Кимё технология институту аналитик ва физик-коллоид кимё кафедраси профессор Д.Хандамов тақризи асосида

MARKAZIY QIZILQUM FOSFORITLARI BOYITISH CHIQINDISINI NITRAT KISLOTA BILAN QAYTA ISHLASH TEXNOLOGIYASI

Аннотация

Markaziy Qizilqum fosforitlari boyitish chiqindisini bir texnologik siklda suyuq azot-kaltsiyli o'g'itlar va o'g'itli pretsipitagaqayta ishlash hamda donador kaltsiy nitrat va suyuq azot-kaltsiyli o'g'itlarga qayta ishlashning optimal texnologik ko'rsatkichlari haqida ma'lumotlar berilgan.

Kalit so'zlar: fosforitlarni boyitish chiqindilari, nitrat kislotasi, suyuq o'g'itlar, cho'kma, donador kalsiy nitrat, texnologik sxema.

ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДА ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Аннотация

Приводятся сведения по азотнокислотной переработке отхода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов на жидкие азотно-кальциевые удобрения и удобрительный преципитат в одном технологическом цикле и оптимальные технологические параметры переработки жидких азотно-кальциевых удобрений в гранулированный нитрат кальция.

Ключевые слова: отход обогащения фосфорита, азотная кислота, жидкие удобрения, преципитат, гранулированный нитрат кальция, технологическая схема.

TECHNOLOGY OF NITRIC ACID PROCESSING OF WASTE ENRICHMENT OF PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYL KUM

Annotation

Information is provided on nitric acid processing of phosphorite enrichment waste from the Central Kyzylkum region into liquid nitrogen-calcium fertilizers and fertilizer precipitate in one technological cycle and optimal technological parameters for processing liquid nitrogen-calcium fertilizers into granular calcium nitrate.

Key words: phosphorite enrichment waste, nitric acid, liquid fertilizers, precipitate, granulated calcium nitrate, technological scheme.

Введение. Более половины орошаемых земель Узбекистана подвержены засолению, в следствии чего их производительность в 1,5-2,5 раза ниже, чем незасоленных почв [1]. Засоление ухудшает и технологические качества хлопка-сырца. Наиболее эффективным способом повышения солеустойчивости сельхозкультур является применение нитрата кальция [2].

Кальций занимает особое место в поддержании равновесия элементов в тканях растений при засолении. При увеличении в тканях хлопчатника концентрации алюминия, магния, натрия, хлора и др. элементов недостаточность кальция усугубляется [3]. Потребность в кальции для высших растений настолько сильно выражена, что часто проявляется еще на стадии прорастания. Проростки начинают страдать раньше, чем исчерпываются запасы семени, чем обусловлена замочка семян в растворах нитрата кальция, которая способствует также увеличению всхожести семян.

Установлено также, что обеспеченность хлопчатника кальцием в значительной мере снижает токсическое действие ионов засоления на рост, развитие и урожайность. Если учесть, что площадь засоленных земель превышает 60% и потребность агрохимического комплекса Узбекистана в нитрате кальция составляет более 300 тысяч тонн в год, а его производство в республике отсутствует это ставит проблему выпуска нитрата кальция в разряд актуальнейших.

В Республике, в результате реализации конкретных широкомасштабных мер, достигнуты высокие результаты научных исследований по развитию технологии переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов и обеспечению агропромышленного комплекса фосфорсодержащими удобрениями. В третьем направлении новой стратегии развития Узбекистана на 2022-2026 годы в качестве важных задач определено «...продолжение реализации промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики, увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте и увеличение объема промышленного производства в 1,4 раза...» [4]. В этом аспекте важное значение имеет разработка рациональной, экономически эффективной технологии переработки НФС и ММ с получением различных видов жидких и гранулированных азотных и фосфорных удобрений.

Нитрат кальция является побочным продуктом производств сложных азотно-фосфорных удобрений, получаемых азотнокислотным разложением богатого по фосфору апатитового сырья. Из-за наличия в его составе четырех молекул воды нитрат кальция обладает плохими физико-химическими свойствами. Улучшению физико-химических и

механических свойств тетрагидрата нитрата кальция посвящено множество работ [5-7]. Но ни один из разработанных способов не нашел промышленного применения. В промышленных условиях выпускаются жидкие азотно-кальциевые удобрения (ЖАКУ) на основе кальцийсодержащих отходов водоочистки в незначительных объемах, из-за ограниченности количества кальцийсодержащих отходов в весенне-летний период [8].

Методы. Для увеличения объемов выпуска ЖАКУ и снижения себестоимости единицы азота в удобрении в качестве кальцийсодержащего сырья использовали кальцийсодержащий отход обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК) минерализованную массу (ММ). ММ масса имеет состав (масс. %): P_2O_5 -12,86; CaO – 42,80; MgO – 0,80; Fe_2O_3 – 1,37; Al_2O_3 – 1,17; CO_2 – 12,81; SO_3 – 2,00; F- 1,85 с кальциевым модулем 3,17, н.о. – 11,89 и представляет собой частицы размером менее 7 мм. Для проведения исследований по разложению ММ азотной кислотой использовали измельченную до -1 мм фракцию. Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами [9-11].

Результаты и обсуждение. На первом этапе провели декарбонизацию ММ 57% азотной кислотой из расчета 100% на содержание CO_2 . Обработку ММ проводили на установке, имитирующей форреактор. ММ быстро обрабатывали в цилиндрической части форреактора азотной кислотой и смывали водой через конусную часть в реактор разложения. Количество воды рассчитывали на образование 40% раствора азотной кислоты на разложение при общей норме 57% кислоты 105% на полное разложение ММ. В реактор одновременно вводили оставшуюся часть азотной кислоты и выдерживали при перемешивании в течение 30 минут. По истечению заданного времени азотнокислотную пульпу переносили в реактор для аммонизации газообразным аммиаком.

Технологические параметры разложения ММ азотной кислотой были выбраны из установленных ранее исследований по разложению фосфоритов азотной кислотой [12-14]. Концентрация азотной кислоты 40% выбрана из соображения получения пульпы в реакторе разложения с плотностью 1,55-1,56 т/м³. Это способствует снижению пенообразования и интенсификации процесса получения азотнокислотной пульпы.

В результате аммонизации азотнокислотной пульпы до pH 6,5-7 и последующей фильтрации получено два вида удобрений – жидкое азотно-кальциевое (ЖАКУ) и фосфорсодержащее – удобрительный преципитат (УП) в одном технологическом цикле. Принципиальная технологическая схема переработки ММ с получением ЖАКУ и УП приведена на рисунке 1.

В таблице 1 приведен состав твердой фазы после аммонизации кислой пульпы в зависимости от pH. Из таблицы видно, что с повышением pH

Таблица 1

Химический состав твердой фазы

№	pH	Химический состав, масс. %				$P_2O_{5\text{усв.}}$ $P_2O_{5\text{общ.}}$ %	$CaO_{\text{усв.}}$ $CaO_{\text{общ.}}$ %
		$P_2O_{5\text{общ.}}$	$CaO_{\text{общ.}}$	$P_2O_{5\text{усв.}}$	$CaO_{\text{усв.}}$		
1	3	19,95	32,12	14,13	23,88	70,83	74,34
2	5,2	20,23	33,65	14,71	30,21	72,71	89,78
3	7,2	21,29	34,26	15,56	31,42	73,08	91,71

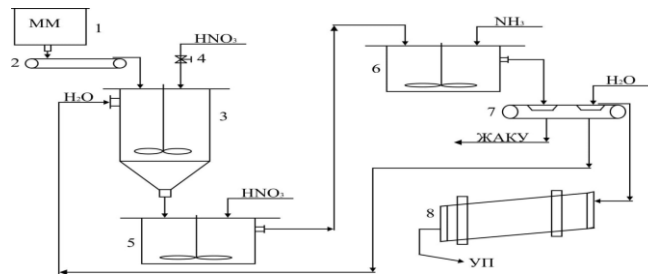


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки ММ с получением ЖАКУ и удобрительного преципитата

увеличивается содержание всех форм P_2O_5 и CaO. УП при pH 7,2 содержит 21,29% $P_2O_{5\text{общ.}}$, 15,56% $P_2O_{5\text{усв.}}$, 34,26% $CaO_{\text{общ.}}$ и 31,42% $CaO_{\text{усв.}}$.

Жидкая фаза представлена нитратами кальция, аммония и содержит 8% азота и 49,4% нитрата кальция.

ЖАКУ при всех своих преимуществах над гранулированными удобрениями являются сезонными, что ограничивает их выпуск в осенне-зимний период. Для устранения данного недостатка проведены исследования по получению гранулированных удобрений на основе ЖАКУ.

Получение гранулированного азотно-кальциевого удобрения на основе ЖАКУ позволит не только увеличить выпуск дешевых азотных удобрений для засоленных и слабо засоленных почв, но и осуществлять переработку отходов обогащения фосфоритов круглогодично, количество которых превышает 14 млн. тонн [15].

Исследования по получению гранулированного нитрата кальция проводили на опытной установке, состоявший из реактора с обогревом, насосом и аппарата барабан-гранулятор-сушилка (БГС) диаметром 0,8 м, длиной 3 м, углом наклона 3° и производительностью 50 кг продукта в час. В качестве раствора нитрата кальция использовали ЖАКУ, полученное разложением ММ 40% азотной кислотой при норме 105% от стехиометрии, аммонизированное до pH 7 и плотностью 1,55 – 1,65 г/см³.

Раствор ЖАКУ упаривали в обогреваемом реакторе до содержания влаги 15-20%, вводили 5-7% ММ от массы плава, перемешивали и насосом подавали на пневматические форсунки аппарата БГС. В качестве подушки использовали мелкую фракцию нитроаммофоса.

Установлены оптимальные технологические параметры работы аппарата БГС: температура топочных газов на входе 350-400 °С, на выходе 110-115 °С, температура в слое продукта 105-110 °С.

При температуре ниже 350 °С продукт содержит влагу и комкуется в огромные глыбы и прилипает к стенкам БГС.

При температуре топочных газов на входе 350-400°C процесс протекает нормально, без всяких затруднений, с хорошей завесой. В результате образуются гранулы размером 2-4 мм, доля которых превышает 95%. Доля мелкой (менее 2 мм) фракции не превышает 4%.

Полученный гранулированный товарный продукт характеризуется следующими показателями качества: массовая доля нитрата кальция в пересчете на CaO 32-33,3%, массовая доля общего азота 14-15%, массовая доля аммиачного азота 0,9-1,05%, массовая доля воды 0,4-0,6%, массовая доля нерастворимого остатка не более 0,5%, прочность гранул 8-9 мПа, рассыпчатость 100%, насыпной вес без уплотнения 1,08 т/м³, с уплотнением 1,15 т/м³. Полученный гранулированный нитрат кальция не слеживается, сохраняет 100% сыпучесть через 1 год хранения.

Выводы. Таким образом проведенные исследования позволили найти техническое решение позволяющее разделить азотнокислотную пульпу на основе ММ – отхода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов, получить два вида удобрений в виде ЖАКУ и УП, установить возможность грануляции ЖАКУ в аппаратах БГС с получением нитрата кальция с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Н.Набиев, Р.Г.Осичкина, С.Т.Тухтаев. Сульфат калия с микроэлементами. Изд-во «ФАН», 1988, 164 с.
2. Р.А.Азимов. Физиологическая роль кальция в солеустойчивости хлопчатника. Ташкент, «ФАН», 1973. 204 с.
3. Б.М.Беглов, Ш.С.Намазов, А.Т.Дадаходжаев, Г.И.Ибрагимов. Нитрат кальция. Его свойства, получение и применение в сельском хозяйстве. Ташкент, «Мехнат», 2001, 280 с.
4. Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года УП-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы»
5. Авт. свид. № 929616 (SU). Способ получения не слеживающегося нитрата кальция. Л.Е.Кондратьевская, Р.А.Азимов, В.М.Беглов, В.В.Бутов и др. Оpubл. 23.05.1982. Бюл. № 19.
6. Авт. свид. № 1502551 (SU). Способ получения неслеживающегося нитрата кальция. М.Н.Набиев, К.Г.Садыков, Р.А.Азимов, А.М.Амирова, С.МТаджиев и др. Оpubл. 23.08.1989. Бюл. № 31.
7. Справочник азотчика. Изд. 2-ое, переработанное. М. Химия, 1987. С. 202-204.
8. Патент № 05606 (UZ). Способ получения жидкого азотно-кальциевого удобрения. Х.Ч.Мирзакулов, И.И.Усманов, С.А.Халмуминов, Г.Э.Меликулова. Оpubл. 29.06.2018. Бюл. № 6.
9. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.И. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. - М. Химия, 1974. – 218 с.
10. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. -М.: Госхимиздат. 1982. - 352 с.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. - М.: Химия. 1970. - 360 с.
12. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. 1 Гольдинов А.Л., Копылев Б.А., Абрамов О.Б., Димитревский Б.А. -Л.: Химия, 1982. - 207 с.
13. Набиев М.Н. Азотно-кислотная переработка фосфатов. – Ташкент.: ФАН, 1976, 818 с.
14. Дмитриевский Б.А. Физико-химические и технологические основы азотно-кислотной переработки фосфатного сырья. – Дисс. ... докт. техн. наук. – Л., 1980, 126 с.
15. Кахаров Э.М., Сейтназаров А.Р., Мирсалимова С.Р., Намазов Ш.С. Механическая активация фосфоритной руды в присутствии азотных солей. Труды республиканской НПК., Ташкент, 2022. – С. 69-71.



UDK:54.05.331.1+541.65.428(5u)ya7

Kurbonkul KARIMKULOV,
Bojxona qo'mitasining Bojxona instituti professori, texnika fanlari doktori
E-mail: karimkulov@mail.ru
Ikromjon UZAQOV,
Toshkent davlat texnika universiteti Olmaliq filiali katta o'qituvchisi

Bojxona qo'mitasi boshqarma boshlig'i, PhD R. Murzayev taqrizi ostida

CHOY ASSORTIMENT TURLARI, KIMYOVIY TARKIBI VA TIF TN BO'YICHA TASNIFLASH USULLARI

Annotatsiya

Tadqiqot ishida choy turlari tahlil qilindi ularning kimyoviy tarkibi o'rganildi hamda TIF TN bo'yicha tasniflash me'zonlari ishlab chiqildi va bojxona amaliyotiga tavsiya etildi. O'rganilgan choy mahsulotlari tarkibida, B 2 vitamin miqdori meyor talablaridan kam ekanligi, yangi bazi bir namunalar tarkibida efir moylarining miqdori belgilangan meyordan 1,5 barobar ko'p ekanligi aniqlandi.

Kalit so'zlar, choy, qora va kok choy assortimentlari, efir moyi, tasniflash, Tovarlar nomenkulatortasi, kimyoviy tarkibi, vitaminlar.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ВИДЫ ЧАЙНОГО АССОРТИМЕНТА И МЕТОДЫ КЛАССИФИКАЦИИ ПО ТИФ ТН

Аннотация

В данной работе исследована химический состав и проанализирована сорта чая, а также разработаны и рекомендованы для таможенной практики критерии классификации ТИФ ТН. В составе чайной продукции количество витамина В₂ оказалась меньше требуемой нормы, т.е. было выявлена количество эфирных масел в некоторых образцах оказалось больше предусмотренных норм в 1,5 раза.

Ключевые слова: чай, assortimenty черного и зеленого чая, эфирное масло, классификация, товарная номенклатура, химический состав, витамины.

TYPES OF TEA ASSORTMENT, CHEMICAL COMPOSITION AND METHODS OF CLASSIFICATION BY TYPH TN

Annotation

In the research work, types of tea were analyzed, their chemical composition was studied, and classification criteria according to TIF TN were developed and recommended for customs practice. It was established that the amount of vitamin B₂ in the studied tea products is less than the standard, that is, the amount of essential oils in some samples is more than the standard, that is, 1.5 times more.

Key words- tea, black and green tea assortments, essential oil, classification, nomenclature of goods, chemical composition, vitamins.

Choy (Thea) - 1) choydoshlar oilasiga mansub ko'p yillik doim yashil butalar yoki daraxtlar turkumi. Vatani — Janubiy Osiyo. Xitoy, Hindiston, Indoneziya, Shri Lanka, Keniya, Argentina asosiy choy yetishtiruvchi mamlakatlar qatorida turadi. Jahon bo'yicha ekin maydoni 2291 mingga, hosildorligi 1254 kg/ga, yalpi hosili 2872 ming t (1999). ikki turi bor. Xitoyning (T.sinensis; Jan. Sharqiy Osiyoning tog'li hududida tarqalgan) butasimon, bo'yi 1 - 3 m, sershox, bargining uzunligi 10 sm gacha, shakli ponasimon chuzinchoq

Buyuk Britaniyada an'anaviy ingliz tushlik va kechki ovqat o'rtasidagi tanaffus haddan tashqari uzoq deb qaror qilgan Bredford gertsogining imzosi bilan 1840 yildan beri choy marosimi majburiy milliy marosimga aylantirildi. Mahalliy vaqt bilan soat 17.00 da u yerda "fyff o klok" deb nomlangan butun Buyuk Britaniya choy stolida o'tirishadi; Statistika ko'ra, 200 million stakan choy britaniyaliklar tomonidan bir kunda ichiladi (o'rtacha har biri 4,5 stakan). Bu ular ishlatadigan suyuqlikning yarmi.

Xitoyning eng mashhur qora choyi (turlari, nomlari):

1. Anhui Qihong.
2. Dianxon.
3. Tsimen Xuncha.
4. Isin Xuncha.
5. Laosong Xiaozhong.

Qora choy: tarkibi, xususiyatlari, turlari va markalari

Qora choyning tarkibi va kaloriya tarkibi. Ichimlikning foydali xususiyatlari va mumkin bo'lgan kontrendikatsiyasi. Qanday qilib to'g'ri choyni tanlash va qora choyni qanday tayyorlash mumkin? Foydalanish xususiyatlari.

Qora choy, mubolag'asiz, yer yuzidagi eng mashhur ichimlikdir. Hatto qahva ham, insoniyat uni juda sevadi, faqat ikkinchi o'rinda! Hisob -kitoblarga ko'ra, har kuni 2 milliarddan ortiq chashka tinchlantiruvchi, tetiklantiruvchi, iliqlantiruvchi va ilhomlantiruvchi ichimlikni iste'mol qiladi

QORA CHOY TURLARIGA KO'RA KALORIYA TARKIBI

1-Jadval

Qora choyning kaloriya tarkibi jadvalda keltirilgan	
Ichimlik turi	100 ml uchun energiya qiymati, kkal
Shakar yoki boshqa qo'shimchalarsiz qora choy	0-1
Bergamot, oregano, yalpiz, smorodina barglari, kekik bilan qora choy	2-3
Qora choy rezavorlar bilan (asal, smorodina, malina)	3-4
Limonli qora choy (1-2 bo'lak)	4-5
Tabiiy asalli qora choy (1 choy qoshiq)	25
Sutli kam yog'li qora choy (3 osh qoshiq)	35
Shakar bilan qora choy (2 osh qoshiq)	65
Quyultirilgan sutli qora choy (2 osh qoshiq)	80

Masalan, qora choy tarkibida A, B1, B2, B15, C, K, P, PP vitaminlari mavjud bo'lib, ularning har biri organizmda o'z vazifasini bajaradi. Ba'zilar asab tizimiga foydali ta'sir ko'rsatadi, boshqalari gematopoez jarayonlarida ishtirok etadi, boshqalari buyrak usti bezlarining faoliyatini tartibga soladi, xolesterin darajasini pasaytiradi, ozuqa moddalarining so'rilishiga yordam beradi. Albatta, bitta chashka o'z-o'zidan sizning farovonligingizga ta'sir qilmaydi, lekin shifobaxsh ichimlikdan muntazam foydalanish tanani tobora ko'proq vitaminlar bilan ta'minlashga imkon beradi.

Achitilgan choy barglarida polifenollarning - antitumor ta'siriga ega moddalarning mavjudligi. Bu mavzu bo'yicha qiziq tadqiqotlardan biriga misol qilib, biz Xitoyning Fujzyan provintsiyasidagi "choy Makk" sida ayollarning sog'lig'ini kuzatish natijalarini keltirishimiz mumkin, bu shuni ko'rsatdiki, bu erda yashovchi ayollarning qurbon bo'lish ehtimoli uch baravar kam. boshqa ayollarga qaraganda ko'krak bezi saratoni. Albatta, xushbo'y ichimlikni onkologiyani davosi deb bilmaslik kerak, lekin uni yoqimli va oson oldini olish vositasi sifatida ishlatish o'rinli.

Choyning foydali xususiyatlari - eng foydali choyning TOP-8 turlari

Ko'pchilik o'z hayotlarini bir chashka choysiz tasavvur qilmaydi. Ba'zi mamlakatlarda bu ichimlik an'anaviy hisoblanadi, masalan, haqiqiy muxlislar inglizlardir. Statistik ma'lumotlarga ko'ra, bir kishi yiliga taxminan 650 litr ichimliklar ichadi.

Choy uchun tananing foydalari

O'z lazzatlarida va o'zida turli xil navlar mavjud. Ularning ko'pchiligida antibakterial va yallig'lanishga qarshi ta'sirga ega bo'lgan hazm qilish tizimi va efir moylari uchun muhim bo'lgan tanin mavjud. Qizig'i shundaki, choydani foydasi bormi, ichimlik tarkibida muhim alkaloidlar mavjudligi aytiladi. Aminokislotalar, pektinlar, vitaminlar va minerallar bor.

Yashil choyning foydali xususiyatlari

Bu 4 ming yil davomida iste'mol qilinadigan eng mashhur choylardan biridir. Ko'p odamlar, bir butadan, qora, qizil va boshqa choy kabi barglarni to'plashayotganini bilishmaydi. Barcha shoxchalar qayta ishlash turiga kiradi. Tana uchun yashil choyni ishlatish, barglarning fermentatsiyalanishi va ho'llanishi mumkin emasligi sababli, ular muhim moddalarning maksimal miqdorini saqlab qoladilar.

1. Biologik faollikni oshiradi, chunki u vitaminlarni o'z ichiga oladi.
2. Bu asab tizimining muammolarini mukammal darajada oldini olish, shuningdek diqqatni jamlashga yordam beradi.
3. Choyning foydali xususiyatlari qon aylanish tizimining holatini normalashtirish bilan bog'liq, chunki tomirlarning devorlari mustahkamlanadi. Gipertenziv bemorlarga bosimni pasaytirish tavsiya etiladi.
4. Emissiya tizimining ishlashiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

Qizil choy yaxshi

Agar siz o'ng qizil choyni sinashni istasangiz, unda siz o'simlik o'sib, Xitoyda qadoqlanganligini ko'rsatadigan paketlarni qidirishingiz kerak. Qizil choyning foydali xususiyatlari qadim zamonlardan buyon ma'lum bo'lib, u butun dunyoga mashhur bo'lib kelgan. Polisakkaridlar, kislotalar, aminokislotalar, pektinlar, efir moylari, vitaminlar va minerallarni o'z ichiga olganligi sababli, bu navning boy kimyoviy tarkibi mavjud.

1. Og'irligi kamayib ketishiga yordam beradigan metabolik jarayonlarning tezlashishiga yordam beradi.

2. Buyrakni yaxshilaydigan diuretik ta'sirga ega va ortiqcha suyuqlik tanasini tozalaydi.

3. Bu umumiy sog'liq uchun muhim bo'lgan tanadan toksinlarni olib tashlaydi.

4. Tonik ta'sirga ega va asabiy taranglikni bartaraf qiladi.

Puer choyi - foydali xususiyatlar

Xitoyda eng mashhur ichimliklar butun dunyo bo'ylab tarqalgan Puer. Ishlab chiqarish jarayonida choy barglari to'liq fermentatsiyaga uchraydi, bu uning ajoyib fazilatlarini aniqlaydi. To'g'ri qaynatilgan Puer tuxum ta'mini aylantiradi va asal va orkide eslatmani his qiladi. Aralashirilgan ba'zi navlarda choy barglari va xrizantema qo'shilgan.

Ovqat hazm qilish tizimining holatiga ijobiy ta'sir qiladi, bu esa kolik va hatto gastrit bilan bartaraf etishga yordam beradi.

1. Askorbin kislota mavjudligini hisobga olsak, ichimliklar immunitet tizimini mustahkamlaydi va sovuqni pasaytirish xavfini kamaytiradi.

2. Bachadonli choyning foydali xususiyatlari asab tizimining faoliyatini barqarorlashtiradi, ruhiy holatni yaxshilaydi va yomon kayfiyatni engishga yordam beradi.

3. Ichki yallig'lanish jarayonlarini bartaraf qilish, antibakterial ta'sirga ega.

Qalina bilan choy - foyda

Kalina gilamlari slavyanlar uchun an'anaviy davolanadi va ular nafaqat oshxona maqsadlari uchun, balki xalq retseptlarida ham qo'llaniladi. Ularning noyob kompozitsiyasi mavjud bo'lib, ularga ko'plab kasalliklarni davolash va oldini olish uchun ulardan foydalanish imkoniyatini beradi va ular shuningdek organizmning himoya funksiyalarini kuchaytiradi, bu esa virus va bakteriyalarning salbiy ta'siriga qarshi turishga yordam beradi. Qadim zamonlardan beri ma'lum bo'lgan foydali xossalari kalina bo'lgan choy bilan muntazam ravishda ichishga ruxsat beriladi.

1. Tarkibi immunitet tizimini mustahkamlovchi ko'plab S vitamini o'z ichiga oladi. Sovuq mavsumda ichimlik ichish tavsiya etiladi.

2. Taninlarning mavjudligi tufayli viburnum oshqozon tizimiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

3. Gilamlar gipertenziv bemorlar uchun foydalidir, chunki ular bosimni pasaytirishga yordam beradi.

2- jadval.

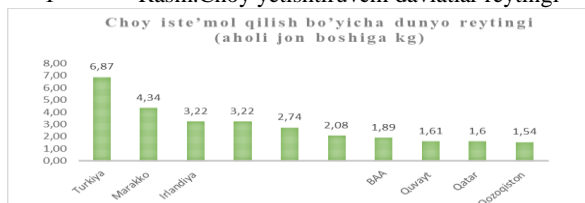
Choy tarkibida shakarining kaloriya miqdori

Choyda qancha kaloriya bor turli xil shakar shakarizis, choy va shakarining kaloriya miqdori ko'rsatilgan jadval:

№	kaloriya tarkibi	100 gramm nisbatan
1.	qadoqlangan	90 kkal,
2.	bosilgan varaq	151 kkal,
3.	bo'shashmasdan	130 kkal,
4.	donador	120 kkal,
5.	kapsula	125 kkal,



1- Rasm.Choy yetishtiruvchi davlatlar reytingi



2- Rasm.Choy istemol qiluvchi dunyo reytingi (axoli jon boshiga)

ГОСТ 1937-90

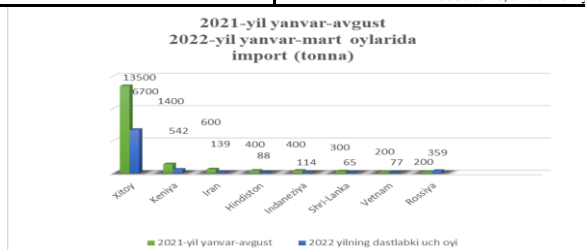
Ushbu standart mahalliy navli choy bargidan quritish, fermentatsiyani burish, keyin quritish va saralash orqali olingan qadoqlanmagan qora bayx choyiga nisbatan qo'llaniladi.

Organoleptik ko'rsatkichlar bo'yicha choy jadvalda ko'rsatilgan talablarga javob berishi kerak.

3- Jadval

Choy navlari tarkibi

Ko'rsatkich nomi	Choy navining xususiyatlari				
	"Guldasta"	eng yuqori	birinchisi	ikkinchi	uchinchisi
Xushbo'y hid va ta'm	To'liq guldasta, nozik nozik hid, yoqimli kuchli tort ta'mi	Nozik xushbo'y hid, yoqimli ta'm	Juda nozik xushbo'y hid, o'rta tortishish ta'mi	Etarlicha aniq bo'lmagan xushbo'y hid, nisbatan tort ta'mi	Zaif hid, zaif ta'm
Infuzion	Yorqin, shaffof, kuchli, "yuqori o'rta"	Yorqin, shaffof, "o'rta"	Etarlicha yorqin, shaffof, "o'rta"	Shaffof, "pastki o'rta"	Etarli darajada shaffof emas
Qaynatilgan bargning rangi	Bir xil, jigarrang-qizil		Bir hil emas, jigarrang	Heterojen, to'q jigarrang, yashil rangga ruxsat beriladi	Heterojen, to'q jigarrang
Choyning ko'rinishi (tozalash):					
barglar	Bir tekis, bir hil, yaxshi o'ralgan		Etarlicha tekis emas, o'ralgan	Notekis, etarlicha burilmagan	
kichik	Bir tekis, bir hil, o'ralgan		Etarli darajada emas	Notekis, plastinka shaklida	
donador	-		Juda tekis, sharsimon yoki cho'zinchoq		



3-Пасм. Чой импорти бо'йича ма'lumotnoma 2021 2022 yillar

2021-yil may avgust oylarida O'zbekiston so'nggi 3 oy davomida Xitoydan 6,7 ming tonna choy import qilgan. Bu haqda Davlat statistika qo'mitasi ma'lum qildi.

Qayd etilishicha, 2022 yilning yanvar-mart oylarida 18 ta xorijiy davlatdan qiymati 11 mln. AQSH dollariga teng bo'lgan 8,2 ming tonna choy xarid qilingan.

Choy importi o'tgan yilning mos davri bilan solishtirilganda 1,5 ming tonnaga oshgan. 2022 yilning dastlabki uch oyida O'zbekiston choy mahsulotini eng ko'p import qilgan.

Choyning TIF TN BO'YICHA TASNIFLASH

Choy turlari va ishlov berish darajasiga ko'ra TIF TNning 09 - guruxida joylashgan. 0902 10 000 -- ko'k choy, 0902 40 000 -- qora choy: Shuningdek, choq qadoqlanishi va tarkibidagi ingredientlarga ko'ra TIF TNning 09 tovar pozitsiyasida - qadoqlanganda, bir martalik qadoqlashda (fermentli) ba --- boshqalar kabi tovar pozitsiyalarida joylashgan.

Choy turlarini 09 tovar guruhlari identifikatsiya qilish maqsadida, tasniflash me'zonlari ishlab chiqildi va bojxona amaliyotga joriy etildi.

Xulosa, Demak, biz tadqiqot ishimizda choy turlarini kimyoviy tarkibi o'rganildi va ularning TIF TN bo'yicha tasniflash me'zonlari ishlab chiqildi va bojxona amaliyotiga tavsiya etildi. O'rganilgan choy mahsulotlari tarkibida, B 2 vitaminlar meyor talablaridan kam ekanligi, bazi bir namuna tarkibida efir moylari miqdori meyardan ko'p, ya'ni 1,5 barobar ko'p ekanligi aniqlandi. SHuningdek fermentlar tarkibi meyoridan kamligi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. QALAMPIR.UZ. Web-Site OAV sifatida 2022 yil 26 oktabr kuni O'zbekiston Respublikasi Prezidenti Administratsiyasi huzuridagi Axborot va ommaviy kommunikatsiyalar agentligidan 1089 raqam bilan ro'yxatga olingan. Tahririyat manzili: 100174, Toshkent shahri, Beruniy ko'chasi, 88-uy. Elektron manzil: info@qalampir.uz.
2. wallence.suen @wecistanche.com 0015292862950
3. Food security: National food market strategy Adilov T.T1, Israilova X.M2, Uzohkov I.E3, ACADEMICIA: AN INTERNATIONAL MULTIDISCIPLINARY RESEARCH JOURNAL Year : 2021, Volume : 11, Issue : 2 First page : (619) Last page : (626) Online ISSN : 2249-7137.
4. Karimkulov K.M., Xamroyev U.R. Voprosi optimizatsii xarakteristiki avtotransportnix sredstv po tovarnoy nomenklature vneshneekonomicheskoy deyatelnosti // Universum: texnicheskiye nauki: elektron. nauchn. jurn. – 2020. – № 6 (75) / [Elektronniy resurs]. – Rejim dostupa: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/9564>.
5. Korf D.V. Pravovaya reglamentatsiya klassifikatsii tovarov: na primere tovarnoy nomenklaturi vneshneekonomicheskoy deyatelnosti YEAES // Publichno-pravoviye issledovaniY. – 2017. – № 1. – S. 32–45.
6. Natsionalnaya baza dannix po zakonodatelstvu Respubliki Uzbekistan / [Elektronniy resurs]. – Rejim dostupa: www.lex.uz.

Sherali KARIMOV,
Farg'ona davlat universiteti, tayanch doktoranti
E-mail: sheralikarimov700@gmail.com
Alisher XAITBAEV,
O'zbekiston Milliy universiteti professori

O'zbekiston Milliy universiteti professori M.Mahkamov taqrizi asosida

LEPTINOTARSA DECEMLINAEATADAN OLINGAN XITOZANNI DEATSETLLANISH DARAJASINI ANIQLASH

Аннотация

Ushbu maqolada Leptinotarsa decemlineata dan ajratib olingan xitozan biopolimerining deatsetillanish darajasini patensiometrlik titrlash va element analiz usuli yordamida aniqlash to'g'risida fikr yuritilgan va olingan natijalar keltirilgan.

Kalit so'zlar: Xitozan, Leptinotarsa decemlineata, deatsetillanish darajasi, patensiometrlik titrlash, element analiz.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЯ ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ ХИТОЗАНА LEPTINOTARSA DECEMLINAEATA

Аннотация

В данной статье обсуждается определение степени деацетилирования биополимера хитозана, выделенного из *Leptinotarsa decemlineata* методом потенциометрического титрования и элементного анализа, и представлены полученные данные.

Ключевые слова: Хитозан, *Leptinotarsa decemlineata*, степень деацетилирования, потенциометрическое титрование, элементный анализ.

DETERMINATION OF THE LEVEL OF DEACETYLATION OF CHITOSAN FROM LEPTINOTARSA DECEMLINAEATA

Annotation

In this article, the determination of the degree of deacetylation of chitosan biopolymer isolated from *Leptinotarsa decemlineata* by potentiometric titration and elemental analysis method is discussed and the obtained feces are presented.

Key words: Chitosan, *Leptinotarsa decemlineata*, degree of deacetylation, potentiometric titration, elemental analysis.

Kirish. Xitin va xitozan moddalari ko'pchilik boshqa uglerod hamda azot elementlarini o'z ichiga olgan birikmalar singari, ushbu elementlarning tabiatdagi global sikllarida ishtirok etadi. Xitin tabiatda uchta asosiy manbaga ega bo'lib, bular: qisqichbaqasimonlar qobig'i, hasharotlar kutikulasi va mitselial zamburug'larning hujayra devori hisoblanadi. U, ko'pchilik hayvonlarning qurilish materiali bo'lib, asosan qo'llab-quvvatlovchi funksiyani bajaradi. Odatda boshqa moddalar bilan birgalikda uchraydi va tabiatda tarqalishi jixatidan biopolimerlar qatorida sellulozadan keyin ikkinchi o'rinni egallaydi[1].

Xitin manbaalari tabiatda juda ko'p va xilma-xil bo'lishiga qaramay eng asosiysi go'shti uchun ovlanadigan qisqichbaqasimonlar bo'lib qolmoqda. Shundan kelib chiqib sanoat miqyosida xitin va xitozan ishlab chiqarish bilan ochiq dengizga to'g'ridan-to'g'ri chiqi oladigan davlatlar shug'ullanishi tabiiy xoldir.

Yuqoridagi keltirilgan ma'lumotlardan shuni xulosa qilish mumkinki, xitinning bizda mavjud bo'lgan eng asosiy manbaasi bo'lib hasharotlar hisoblanib, ularda prokutikulaning 25-60% biokimyoviy asosini xitin moddasi tashkil etadi[1].

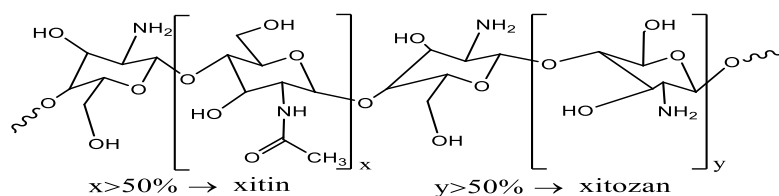
Hasharotlardan Bargxo'r qo'ng'izlar (*Chrysomelidae*) oilasiga mansub Kolorado qo'ng'izi (*Leptinotarsa decemlineata*) asosan kartoshka barglari va poyasi bilan oziqlanadi. Tana qoplami va o'lchami nisbatan yirik (uzunligi 10 mm va kengligi taxminan 5 mm), yashovchanligi va reproduksiyasi yuqori[2].



1-rasm. *Leptinotarsa decemlineata*

Tadqiqotimiz davomida ushbu xom ashyodan xitozan moddasini klassik usuldan foydalanib ajratib oldik.

Xitozan chiziqli geteropolisaxarid bo'lib, asosan β -(1 \rightarrow 4)-glikozid bog'i bilan bog'langan 2-amino-2-deoksi- β -D-glyukopiranoza qoldiqlari birliklaridan tuzilgan. Bazi birliklar 2-asetamido-2-deoksi- β -D-glyukopiranoza qoldiqlaridan iborat[3;10].



2-rasm. Xitozan biopolimerining kimyoviy tuzilishi.

Amaliyotda xitozandan foydalanishda uning muhim parametrlaridan biri bo'lib deatsetillanish darajasi (DDA) hisoblanadi. DDA bir qator spektroskopik (IQ, UB, ^1H YaMR) va analitik (potensiometrik va konduktometrik titrlash, element analiz kabi) usullar yordamida aniqlanadi [4].

Keng tarqalgan va qulay usullardan biri bo'lib potensiometrik titrlash usuli hisoblanadi. Ushbu usulda neytrallash, cho'kma va kompleks hosil qilish, oksidlanish-qaytarilish va boshqa usullar yordamida ekvivalent nuqta aniqlanadi. Bunda xitozan suyultirilgan HCl eritmasida eritiladi va NaOH ning aniq konsentratsiyadagi eritmasi bilan titrlanadi. Jarayonda doimiy ravishda eritmaning muhiti o'zgarishi (pH) qayd etib boriladi. Sarflangan ishqorning hajmi va eritma pH qiymati asosida grafik tuziladi. Grafikda hosil bo'lgan egrilardan biri ortiqcha qo'shilgan HCl ni, yana biri esa xitozan melekulasidagi erkin aminoguruhlariga birikkan HCl ni neytrallanishidan hosil bo'ladi. Ayni ikki egri chiziq orasidagi farqdan foydalanib xitozandagi erkin aminoguruhlar miqdori aniqlanadi hamda deatsetillanish darajasi topiladi (1-formula) [5;6]:

$$DDA = \frac{m * 203}{G - 42 * m} 100$$

bu yerda, 42-xitin va xitozan elementar zvenosi molekulyar massalari orasidagi farq; G-eritilgan xitozan massasi (gr);

$$V = V_2 - V_1$$

$$m = V * T,$$

bu yerda, V-sarflangan NaOH eritmasining hajmi (ml); T-NaOH eritmasining titri (mol/ml)

$$T = \frac{A}{B}$$

Xitozanni deatsetillanish darajasini aniqlashda nisbatan tezkor bo'lgan element analiz usuli ham qo'llaniladi. Buning uchun ma'lum miqdordagi xitozan qizdiriladi hamda massaning o'zgarib borishi asosida undagi uglerod va azot miqdori topiladi. Topilgan miqdorlardan foydalanib deatsetillanish darajasini aniqlash uchun C/N nisbati olinadi. Ma'lumki xitozanda azotning miqdori 8,7% ni, xitinda esa 6,9% ni tashkil etadi. Element analiz usulida xitozanning deatsetillanish darajasini topishda quyidagi formuladan foydalaniladi (2-formula) [7;8;9]:

$$DD = \left(1 - \frac{C/N - 5,145}{6,816 - 5,145}\right) \times 100$$

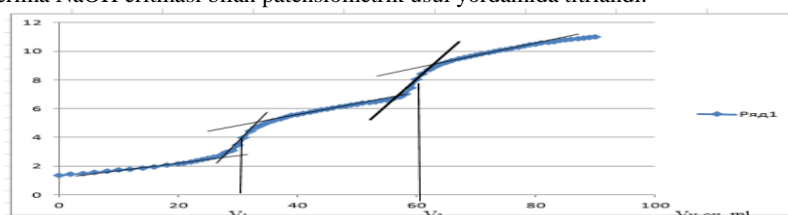
bu yerda, 5,145 to'liq N-deatsetillangan xitozandagi ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ takrorlanuvchi qism) C/N nisbati; 6,861 to'liq N-atsillangan xitindagi ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ takrorlanuvchi qism) C/N nisbati.

Yuqoridagi usul biroq boshqa shaklda ham amalga oshirilishi mumkin. Unga ko'ra tekshirilayotgan xitozanning ma'lum miqdori $550-600^\circ\text{C}$ da yoqiladi va organik fraksiyadagi azotning foiz miqdori hisoblanadi. Deatsetillanish darajasini quyidagi formula bilan topiladi (3-formula) [7]:

$$DD(\%) = [(8,695 - N) / 1,799] \times 100$$

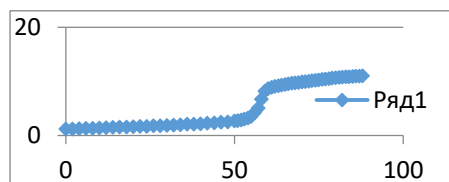
bu yerda, 8,695-to'liq deatsetillangan xitozandagi N foizi; 1,799-xitin va xitozandagi azotning foiz miqdorlari orasidagi farq; N (%) - organik fraksiyadan hisoblangan azot foizi.

Olingan natijalar va ularning taxlili. Dastlab, ma'lum miqdordagi xitozan xlorid kislotaning suyultirilgan eritmasida eritib olindi va ushbu eritma NaOH eritmasi bilan potensiometrik usul yordamida titrlandi.

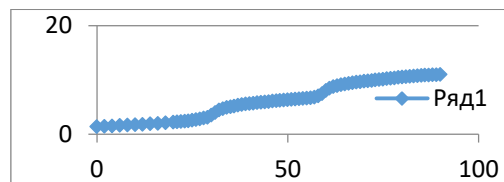


3-rasm. Eritmalarni titrlash diagrammasi.

Quyida xitozanning potensiometrik titrlash egrilari keltirilgan:



4-rasm. HCl eritmasini NaOH eritmasi bilan titrlash egrisi.



5-rasm. Leptinotarsa decemlineata xitozanini NaOH eritmasi bilan titrlash egrisi.

Deatsetillanish darajasi deatsetillash vaqtiga bog'liq holda o'zgaradi. Jarayon vaqtining ortishi DDA ning ham ortishiga sabab bo'ladi. Aniqlangan va hisoblangan qiymatlar quyidagi jadvalda keltirilgan:

Deatsetillanish darajasini deatsetillash vaqtiga bog'liqligi

1-Jadval

Eritilgan xitozan massasi (gr)	Sarflangan ishqor hajmi (ml)	Ishqorning titri (mol/ml)	Sarflangan ishqorning miqdori (mol)	Deatsetillash vaqti (soat)	Deatsetillanish darajasi (%)
0,2	28,93	0,0000311	0,000899	2	76,8
	31,06		0,000965	3	81,4
	34,51		0,001073	4	88,9
	34,62		0,001117	5	89,1

Tekshirilayotgan xitozan na'munasi element analiz qilinganda tarkibida 7,14% azot mavjudligi aniqlandi. Shunga asosan 2-formula yordamida uning deatsetillanish darajasi hisoblab chiqildi. Olingan natijalar quyidagi jadvalda keltirilgan:

2-Jadval

Xitozan tarkibidagi uglerod, azot va vodorodning foiz miqdorlari

Na'muna	Deatsetillangan vaqti	C %	N %	H %	C/N	DDA (%)
Xitozan	5 soat	38,35%	7,14%	7,81%	5,37	86,3

2-jadvaldagi azotning foiz miqdoridan foydalanib xitozanning deatsetillanish darajasi 3-formula asosida hisoblanganda ham 86,3% ni tashkil etishini ko'rish mumkin.

Xulosa. *Leptinotarsa decemlineata* dan klassik usul yordamida ajratib olingan xitin moddasini yuqori konsentratsiyali ishqor eritmasi bilan deatsetillab olingan xitozanni DDA qiymatlari element analiz hamda patensimetrik titrlash usullaridan foydalanib topildi hamda ushbu qiymatlar o'zaro taqqoslandi. Deatsetillanish darajasining qiymati va deatsetillash vaqti orasidagi munosabat o'rganilganda ularni proporsional tarzda o'zgarib borishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. В.П.Варламов, А.В.Ильина, Б.Ц.Шагдарова, А.П.Луньков, И.С. Мысякина. Хитин/хитозан и его производные: фундаментальные и прикладные аспекты. Успехи биологической химии, т. 60, 2020, 317-368 с.
2. A.Xudoyqulov, N.Irgasheva, S.Ubaydullayev, A.Norqulov,. O'simliklarni zararli organizmlardan uyg'unlashgan himoyalash. O'quv qo'llanma. "Fan ziyosi" Toshkent-2021. 48-51b.
3. Каримов Ш.Х., Хабибуллаева Н.Ф., Хаитбаев А.Х. *Leptinotarsa decemlineata*(Say) tarkibidan xitozan ajratib olish. FarDU ilmiy xabarlar. 2021.6/5.C. 36-41 b.
4. K.D.I. Dimzon, T.P. Knepper. Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares // International Journal of Biological Macromolecules. 2015. Volume 72, – pp. 939–945.
5. Y. Zhanga, X. Zhanga, R. Dinga, J. Zhanga & J. Liub. Determination of the degree of deacetylation of chitosan by potentiometric titration preceded by enzymatic pretreatment // Carbohydrate Polymers. 2011. Volume 83, – pp. 813–817.
6. N. Balbzs & P. Sipos. Limitations of pH-potentiometric titration for the determination of the degree of deacetylation of chitosan // Carbohydrate Research. 2007. Volume 342, – pp. 124–130.
7. Abdulkarim, M.T. Isa, S. Abdulsalam, A.J. Muhammad, A.O. Ameh. Extraction and characterisation of chitin and chitosan from mussel Shell // Civil and Environmental Research. 2013. Volume 3, Issue 2, – pp. 108–114.
8. M.R. Kasaai, J. Arul, G. Charlet. Intrinsic Viscosity–Molecular Weight Relationship for Chitosan // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2000. Volume 38, – pp. 2591–2598.
9. Z.M. dos Santos, A.L.P.F. Caroni, M.R. Pereira, D.R. da Silva, J.L.C. Fonseca. Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis // Carbohydrate Research. 2009. Volume 344, – pp. 2591–2595.
10. Sh.Karimov, A.Xaitbayev. Xitozan ajratib olish usullarini optimallashtirish. FarDU ilmiy xabarlar. 2022-yil 6-son. 472-475 b.



UDK:582.121.2

Shodibek KASIMOV,

Guliston davlat universiteti dotsenti,

E-mail: shukrona1141603@mail.ru

Alimjon MATCHANOV,

O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi, Bioorganik kimyo instituti tajriba-texnologik laboratoriya mudiri

JDPU kimyo fanlari doktori, M.Sultonov taqrizi asosida

SOME PHYSICAL AND CHEMICAL DIMENSIONS OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF GLYCYRRHIZIC ACID AND ITS SALTS WITH GALLIC ACID

Annotation

In this state, glycyrrhizic acid and its products are present in several different ratios of gallic acid, i.e. 1:2; 1:4; Information is provided on methods for obtaining new supramolecular compounds obtained in a molar ratio of 1:8, and some physicochemical properties of the resulting compounds. The results of the analysis of the chemical structure obtained by a new method of IR and UV spectroscopy are presented.

Key words: molar ratio, glycyrrhizic acid, gallic acid, spectrum, IR and UV spectroscopy, structure, physiologically active compounds.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ С ГАЛЛИРОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация

В данной статье глицирризиновая кислота и ее производные представлены в нескольких различных соотношениях галловой кислоты, т.е. 1:2; 1:4; Приведены сведения о методах получения новых супрамолекулярных соединений, полученных в мольном соотношении 1:8, и некоторых физико-химических свойствах полученных соединений. Представлены результаты анализа химической структуры полученных новых соединений методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Ключевые слова: молярная соотношения, глицирризиновая кислота, галловая кислота, спектр, ИК- и УФ-спектроскопия, строение, физиологически активное соединения.

GLITSIRRIZIN KISLOTA VA UNING TUZLARINING GALL KISLOTASI BILAN SUPRAMOLEKULAR KOMPLEKSLARINING AYRIM FIZIK-KIMYOVIY KATTALIKLARI

Аннотация

Ushbu maqolada glitsirrizin kislotasi va uning hosilalari bilan gall kislotasining bir necha xil va'ni 1:2; 1:4; 1:8 molyar nisbatlarda olingan yangi supramolekulyar birikmalarini olish usullari va olingan birikmalarning ayrim fizik-kimyoviy xususiyatlari to'g'risidagi ma'lumotlar berildi. Olingan yangi birikmalarning kimyoviy tuzilishini IQ- va UB-spektroskopiya usullaridagi taxlil natijalari keltirildi.

Kalit so'zlar: molyar nisbatlar, glitsirrizin kislotasi, gall kislotasi, spektr, IQ- va UB-spektroskopiya, struktura, fiziologik faol birikma.

Kirish. Mamlakatimiz o'simlik dunyosiga boy bo'lib, ulardan ajratib olinadigan biologik faol va oshlovchi moddalar oziq-ovqat sanoati, farmatsevtika va xalq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llaniladi. Shuni hisobga olganda, hozirda o'simlik moddalarining kimyoviy tarkib va xossalari tadqiq qilish hamda ularni modifikatsiyalashning amalga oshirilishiga qiziqish ortib bormoqda.

Mamlakatimizda A.A.Toychiev, D.N.Dalimov, A.A. Axunov, H.H.Qo'shiev, A.D.Matchanov, M.B.Gafurovlar tomonidan olib borilgan tadqiqotlarda ham ayrim qishloq xo'jaligi o'simliklarining o'sish va rivojlanishiga fiziologik faol moddalarning ta'siri tadqiq qilingan. Shunga ko'ra, tabiiy birikmalarni olish va ular asosida supramolekulyar komplekslarini olish, fizik-kimyoviy va o'simliklarning o'sishi hamda rivojlanishiga ta'sirini aniqlash bilan bog'liq ilmiy tadqiqotlarni amalga oshirish ilmiy-amaliy ahamiyatga ega. Ko'p xollarda modifikatsiyalangan tabiiy birikmalar o'zining ba'zi fizik va kimyoviy xossalari jixatidan tabiiy moddalardan ustunlik jixatlariga ega. Yuqorida ko'rsatilgan moddalar qatoriga glitsirrizin kislotasi va uning hosilalarini kiritish mumkin.

GK va ularning hosilalari asosida dori vositalari yaratilishida uning gel hosil qilish xususiyati asosiy omillardan biri bo'lib hizmat qiladi [1-2].

Shuni e'tiborga olgan holda ushbu tadqiqot ishida glitsirrizin kislotasi va uning monoalmashgan hosilalarining gall kislotaga ta'sirining kimyoviy mexanizmi va uning tuzilishini IQ- va UB- spektroskopik analiz usullarida tadqiq qilishni maqsad qildik.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Gall kislotasi tarkibi $C_6H_2(OH)_3COOH$ dan iborat bo'lgan polifenol birikmadir. Gall kislotasi monogidrat shaklida bo'lib, rangsiz kristall modda. Erish harorati 220-221°C. Eruvchanligi (g 100 ml erituvchida): suvda - 1,16 (25 °C), 33 (100°C); etanol-27,2 (25 °C); efir-2,5 (15 °C) [3]. Ishqoriy eritmada gall kislotasi kislorodni yutadi. Ohak suvi (kaltsiy gidroksid) va ammiak bilan gall kislotasi oq cho'kmalar hosil qiladi. Tanninlardan farqli o'laroq, gall kislotasi jelatinni cho'ktirmaydi. U qizdirilganda oltin va kumush tuzlarini qaytara oladi, shuningdek, kislotali kaliy permanganat

eritmasini beradi. Feling suyuqligi gall kislotasi bilan kamaymaydi. Gall kislotasi tabiatda eng ko'p uchraydigan organik kislotalardan biridir [3-4].

Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu tadqiqot ishining maqsadi gall kislotasining tanlovchanlik xususiyatini oshirish va ularning suvda eruvchanlik muammolarini hal etish orqali farmakologik ta'sirini kengaytirish, zaharlilik darajasini kamaytirish maqsadida glitserizin kislotasi (GK) hosilalari bilan supramolekulyar birikmalarini olish va ularning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganishdan iborat.

Tadqiqot avvalida glitserizin kislota (GK) va uning monoammoniyli tuz (GKMAT) bilan gall kislotasining 1:2, 1:4, 1:8 nisbatlardagi supromolekulyar birikmalari olindi. So'ngra ularning fizik-kimyoviy xususiyatlari o'rganildi. Sintez qilingan birikmalar tuzilishi IQ- va UB- spektroskopiya usullarida tadqiq qilindi.

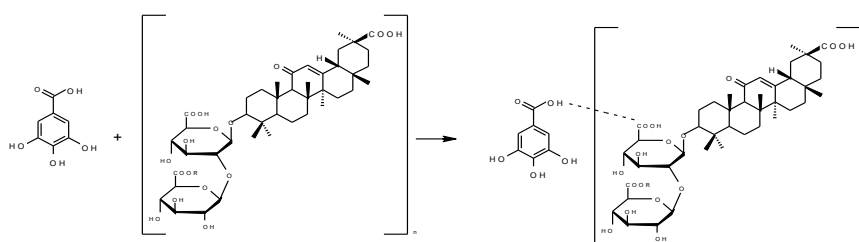
Tahlil va natijalar. GKMAT bilan gall kislotasining 1:2, 1:4, 1:8 nisbatlarda supromolekulyar birikmalarini olish uchun yangi sintez qilingan GK ning monoammoniyli tuzi, gall kislota, organik erituvchilardan; xloroform, benzol, atseton "k.t", etil spirti "t.", atsetonitril, dietilefir, sulfat kislotalardan foydalanildi.

Dastlabki va sintez qilingan moddalarning tuzilishi IQ spektrlari - Elmer System 2000 FT-IR (Yaponiya) spektrometrida, UB spektri -UB 1280 spektrometrlarida (Yaponiya) tadqiq qilindi.

Ma'lum miqdordagi GK ga aralashtirib turgan holda etil spirti muhitida tanlangan qulay sharoitlarda gall kislota ta'sir ettirildi. Reaksiya oxiriga etgach, reaktson aralashma filtrlab olinib, erituvchi rotorli bug'latgich yordamida vakuumda haydab olindi, suvli qismi liofil quritgichda quritildi. Olingan supromolekulyar kompleks suvda yaxshi eriydi, 183 °C da parchalanadi.

-Gall kislotasining GK (1:2) hamda GKMAT bilan 1:2, 1:4 va 1:8 nisbatlarda supromolekulyar komplekslari quyidagi umumiy 1-sxemaga asosan olindi.

1-sxema



Gall kislotasining GKMAT bilan 1:2, 1:4 va 1:8 nisbatlarda supromolekulyar komplekslari suv-spirt sistemasida olindi. Olingan komplekslarning fizik-kimyoviy kattaliklari hamda eruvchanligi aniqlandi. Hosil qilingan supramolekulyar komplekslar och sariq rangli kukun holdagi moddalar bo'lib, barcha komplekslar suvda va suv-organik erituvchilardan iborat sistemalarda yaxshi eriydi, toza organik erituvchilarda esa erimaydi. Sintez qilingan moddalarning ayrim fizik-kimyoviy xususiyatlari 1-jadvalda keltirildi.

1-jadval

GK gallat tuzi va GKMAT ning gall kislota supramolekulyar komplekslarining ba'zi fizik-kimyoviy tavsiflari

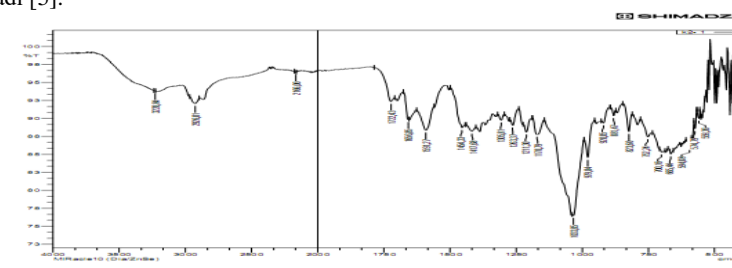
№	Sintez qilingan moddalar	Mol nisbatlar	T _{suyuq} , °S (par)	Unum %	Eruvchanlik
1	GK:GallK	1:2	183±3	98	Suv, suv-etanol, suv-atsetonitril
2	GKMAT :GallK	1:2	192°C ± 1	98	Suv, suv-etanol, suv-atsetonitril
3	GKMAT: GallK	1:4	194°C ± 1	97	Suv, suv-etanol, suv-atsetonitril
4	GKMAT: GallK	1:8	195°C ± 3	6	Suv, suv-etanol, suv-atsetonitril

GKMATning supramolekulyar komplekslari GK xosil qilgan komplekslarga nisbatan suvda eruvchanligi yuqori. Bundan tashqari GK va GKMATning bir xil modda bilan hosil qilgan komplekslarining biologik faolligi turlichadir.

Ma'lumki, IQ-spektroskopiya tekshirilayotgan modda tarkibidagi atom va molekularning tebranma harakati bilan bog'liq bo'lgan nazariyaning asosini tashkil etadi.

Bu usul yordamida alohida reagentlar va komplekslarning spektridagi yutilish chiziqlari orasidagi farqlar asosida yangi ta'sirlashuv hamda hosil bo'lgan yangi bog'lanishlar haqida xulosa chiqarish imkoni mavjudligini hisobga olib, tadqiqotlarimiz natijasida olingan yangi supramolekulyar komplekslarning tuzilishini tadqiq qilish uchun IQ –spektroskopiya usulidan foydalanildi.

Molekulardagi atomlar va atom guruhlariga xos bo'lgan tebranishlar shakli ayni chastotada tebranayotgan barcha atomlarning tebranish amplitudasiga va o'z navbatda, normal tebranish vaqtidagi kimyoviy bog' uzunligi va bog'lararo burchakning o'zgarishiga bog'liq bo'ladi. Agar molekula tebranishi natijasida atomlararo kimyoviy bog' (yoki bog'lar) qisqarsa yoki uzaysa molekulaning bunday xarakati shakli valent tebranish deb ataladi. Valent tebranishlar soni molekuladagi kimyoviy bog'lar soniga teng bo'ladi [5].



1-rasm. Gall kislota va GKMATning 2:1 nisbatidagi kompleksining IQ- spektri.

Alohida Gall kislotaning IQ- spektri va GKMATning Gall kislota bilan 1:2 nisbatidagi supramolekulyar kompleksining IQ- spektri taqqoslanganda taxlil natijalari ko'rsatishicha, supramolekulyar komplekslarning spektrlarida kompleks birikmalar tarkibidagi gidroksil (OH) guruhlarining valent tebranishlari 3228,84 sm⁻¹ sohada kuzatilgan bo'lsa, 8-oksixinolinda gidroksil

(OH) guruhlarining valent tebranishlar $3028,24 \text{ cm}^{-1}$ sohada namoyon bo'ladi. supramolekulyar kompleksdagi karboksil guruhi karbonilarning valent tebranishlari $1722,43\text{-}1656,85 \text{ (CO)} \text{ cm}^{-1}$ sohalarda kuzatilsa, GK tarkibidagi karboksil guruhlarining karbonillari valent tebranishlari $1725\text{-}1690 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi (1-rasm).

Kompleks molekulasidagi ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) guruhlariga tegishli $1591,17 \text{ cm}^{-1}$ tebranishlar, GK tarkibidagi $1454,33 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) sohada kuzatiladi. Spektral sohalardagi yutilish chiziqlari orasidagi tegishli farqlar yangi ta'sirlashuv hamda hosil bo'lgan yangi bog'lanishlar haqida xulosa chiqarish imkonini beradi. Olingan yangi supramolekulyar komplekslarning UB-spektrlari va IQ-spektrlarining qiymatlari 2-jadvalda keltirildi.

2-jadval

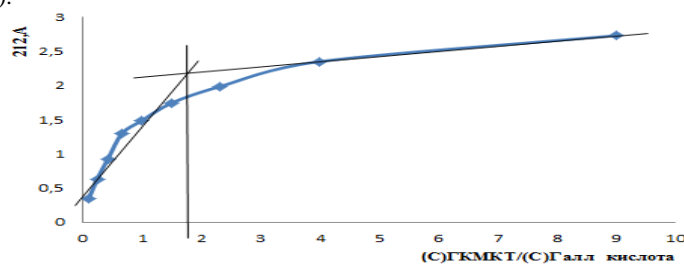
Olingan moddalarning UB-spektr va IQ-spektrlari

№	Olingan moddalar	UB-spektr (50 % etanol, λ_{max} , nm) (lgε)	IQ-spektr (ν , cm^{-1})
1	GK: GallK	257(4,7)	3375(OH), 2920, 23-2858, 15(CH), 1714, 72(C=O), 1645, 28(C=O), 1595, 13(CH ₂ -CH ₃), 1556, 559(CH), 1504, 48-1454, 33(CH), 1386, 82(COO), 1307, 74-1261, 45(CH), 1211, 30(CH), 1165(C-O-C, C-OH), 1041, 56(C-O-C, C-OH), 981, 71(=CH)
2	GKMAT: GallK (1:4)	258(4,9) 222(4,3)	$\nu(\text{OH})=3319$, $\nu(\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3)=2948$, $\nu(\text{C}=\text{O})=1716$, $\nu(\text{C}_{11}=\text{O}, \text{C}=\text{C})=1621$, $\nu(\text{COO}^-)=1595$, $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)=1452$, $\delta(\text{CH})=1347$, 1212, $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C}, \text{C}-\text{OH})=1173$, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})=1032$, $\delta(=\text{CH})=978$
3	GKMAT: GallK (1:8)	257(4,8)	$\nu(\text{OH})=3387$, $\nu(\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3)=2942$, $\nu(\text{C}=\text{O})=1700$, $\nu(\text{C}_{11}=\text{O}, \text{C}=\text{C})=1645$, $\nu(\text{COO}^-)=1590$, $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)=1388$, $\delta(\text{CH})=1362$, 1213, $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C}, \text{C}-\text{OH})=1172$, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})=1031$, $\delta(=\text{CH})=980$

Adabiyotlarda qayd etilishicha, GK molekulasining "mehmon-mezbon" holidagi klatrat birikmalar hosil qilish xususiyati, uning tibbiyotda qo'llaniladigan bir qator dori vositalari bilan bir qator supramolekulyar komplekslarini olish va ularning molekulyar kapsullash samarasi hisobiga faolligini oshirish hamda davolash indeksini kengaytirish maqsadida qo'llanilgan [6-7].

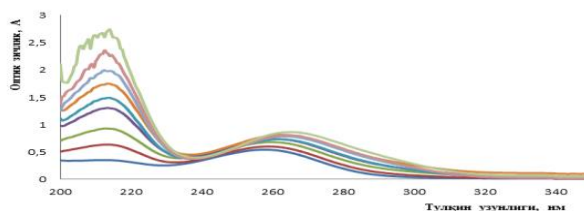
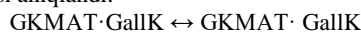
Odatda supramolekulyar birikmalar hosil bo'lish jarayonida mezbom molekulada bir necha bog'lanish hosil qiluvchi faol markazlar mavjudligi va bu molekuladagi komplementarlik xususiyati mezbom molekulaning mehmonlarni aniq belgilangan tuzilma bo'yicha tanlab olish imkonini beradi. Bu esa mezbom va mehmon molekularning geometrik tuzilishi va'ni retseptor molekulasidagi bo'shliqning diametri substrat molekulasining radiusiga mos kelishi kerakligi bilan izohlanadi [8].

GKMATning Gall kislota bilan supramolekulyar komplekslari stexiometrik tarkibi Ostromo'slenskiy-Jobaning izomolyar tizim metodi bilan aniqlandi. Tadqiqot natijalari ko'rsatishicha, komplekslarning tarkibiy qismlari 2:1 nisbatda hosil bo'ladi. Quyidagi grafikaviy egri chiziqda ko'rsatilganidek, komponentlarning nisbatiga ko'ra optik zichlikning o'zgarishidan kompleksning izomolyar tizimi ko'rsatkichi $\approx 2,0$ ga teng bo'lib, shunga asosan kompleksdagi komponentlar nisbati 2:1 nisbatda bo'lishi qayd qilindi (2-rasm).



2-rasm. $\lambda=212 \text{ nm}$ da ($S(\text{GallK})=10^{-4} \text{ M}$, $S(\text{GKMAT})=10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}=7,2$) komponentlar izomolyar tizimi nisbatiga ko'ra optik zichiligi (ΔA) ning o'zgarishi.

Supramolekulyar kompleks (I) tizimi egri chizig'iga ko'ra ko'rsatilganidek, 240 va 300 nm oralig'idagi nuqtalarda spektrlarning yutilishi kuzatiladi (3-rasm). Ma'lumki, spektrdagi izobestik nuqtalarning mavjudligi ma'lum oraliqda sistemadagi komponentlardan bitta tipga mansub kompleks shakllanganligini izohlaydi. Shunga ko'ra eritmada GKMAT va GallK komponentlari asosida GKMAT: GallK kompleksi aniqlandi:



3-rasm. Eritmalarning izomolyar seriyasida spektrlarning yutilish egri chizig'i ($S(\text{GallK})$ q 10^{-4} M , $S(\text{GKMAT})$ q 10^{-4} M , $\text{pH} 7,2$).

Tarkibi 2:1 nisbatda bo'lgan eritmada komplekslar nisbati bo'yicha K koeffitsienti hisoblanib, shu asosida kompleks hosil bo'lish jarayoni uchun Gibbs erkin energiyasi (ΔG) hisoblandi.

Xulosa va takliflar. Shunday qilib Gall kislotaning GKMAT bilan olingan supramolekulyar komplekslari stabilizatsiyasida GKMAT molekulasidagi karbonil guruhi kislorodi va Gall kislotaning molekulasidagi gidroksil guruhi hamda o'zida umulashmagan juft elektronlarni saqlagan azot atomi molekulararo dipol-dipol o'zaro ta'sir va vodorod bog'larini ishtirok qilishi aniqlandi.

Kompleks birikmalar vodorod bilan bog'lanadigan qo'shimcha umulashmagan juft elektronlar yordamida elektromanfiyligi yuqori bo'lgan atom saqlagan ta'sirlashayotgan molekular orasida ikki juft atomlarning o'zini-o'zi yig'ishi jarayoni supramolekulyar birikmaning hosil bo'lishi asosida yuzaga kelishi imkonini beradi.

GKMATning Gall kislota bilan 1:2, 1:4, 1:8 nisbatlardagi supromolekulyar komplekslari va GK ning gallat tuzini olish metodikasi ishlab chiqildi, ularning fizik kimyoviy xossalari o'rganilib, tuzilishi IQ- va UB- spektroskopiya usulida tadqiq qilindi.

ADABIYOTLAR

1. Г.А.Толстиков, Л.А. Балтина, Э.Э Шульц, А.Г Покровский// Глицирризиновая кислота. 1997.Т 23. № 9 С.691-709.
2. Г.А.Толстиков, Л.А.Балтина, В.П.Гранкина и др. Солодка биоразнообразии, химия, применение в медицине. Новосибирск. "ГЕО". 2007. 312 с.
3. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. – Москва:"Химия", 1979. – 531-536 с.
4. Y. Absalan, E. A. Fortalnova, N. N. Lobanov, E. V. Dobrokhotova, O. V. Kovalchukova, J. Organometal. Chem., 2018, P.859, 80.
5. Крылов А.С., Втюрин А.Н., Герасимов Ю.В. Обработка данных инфракрасной Фурье-спектроскопии, Методич. пособие, №832 Ф., Красноярск, Институт физики СО РАН, 2005, 48 с.
6. Юлдашев Х.А., Абдушукурова С.Э., Выпова Н.Л., Гафуров М.Б. Противовоспалительная активность супрамолекулярных комплексов некоторых производных глицирризиновой кислоты с ацетилсалициловой кислотой // Академик С.Ю. Юнусов хотирасига бағишланган ёш олимлар илмий анжумани ЎМКИ: Тез. тўп. 18-19 март 2004. – Тошкент, 2004. - Б 65.
7. Далимов Д.Н., Мухамедиев М.Г., Хамидова Г.Р., Гафуров М.Б., Абдуллаев Н.Дж., Левкович М.Г., Юлдашев Х.А., Матчанов А.Д.. Физико-химические свойства водных растворов клатратов моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты с бензойной и салициловой кислотами. Полимерлар фанининг хозирги замон муаммолари.-Тошкент.- 2011-Б.164-165.
8. Дж. В. Стил, Дж.Л. Этвуд Супрамолекулярная химия. – Москва: ИКЦ "Академкнига", 2007. - Т №1. - 480 с.



UDK:661.183.123.2

Azizbek KO'CHAROV,

Kichik ilmiy xodim, O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti

E-mail: azizbek.kucharov94@mail.ru

Farxod YUSUPOV,

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti professori, texnika fanlar doktori

Dilfuza NURIDDINOVA,

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti erkin tadqiqotchisi

Ra'no TOSHBOBOEVA,

Farmatsevtika ta'lim va tadqiqot instituti o'qituvchisi

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti doktoranti S. Q.Yusupov taqrizi asosida

RESULTS OF SCIENTIFIC RESEARCH OF ADSORPTION KINETICS AND ADSORPTION ISOTHERMS IN THE PRODUCED IONITE

Annotation

In this research work, first of all, brief information about adsorption isotherms in distilled water is given. Data on the results of correlation coefficients of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms for Ca^{2+} and Mg^{2+} ions are presented. The effect of temperature change on the course of the modification reaction with sulfuric acid was also studied in the research work, and information was given on the rate of adsorption of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in pure water and how long it takes for the adsorption processes to reach equilibrium.

Key words: Water hardness, sulfonation, PVC, cation, adsorbent, technical water, metal ions, polymer substances.

РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИКИ И ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ В ПОЛУЧЕННОМ ИОНИТЕ

Аннотация

В данной исследовательской работе, прежде всего, даются краткие сведения об изотермах адсорбции в дистиллированной воде. Представлены данные по результатам определения коэффициентов корреляции изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха для ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . В исследовательской работе также было изучено влияние изменения температуры на ход реакции модификации серной кислотой и даны сведения о скорости адсорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в чистой воде и о времени, в течение которого протекают процессы адсорбции. достичь равновесия.

Ключевые слова: Жесткость воды, сульфокатирование, ПВХ, катион, адсорбент, техническая вода, ионы металлов, полимерные вещества.

ISHLAB CHIQLILGAN IONITDAGI ADSORBSIYA KINETIKASI VA ADSORBSION IZOTERMALARNING ILMIY TADQIQI NATIJALARI

Annotatsiya

Ushbu tadqiqot ishida birinchi navbatda distirlangan suvdagi adsorbsion izotermalar to'g'risida qisqacha ma'lumotlar keltirilgan. Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari uchun Lengmuir va Freyndlix adsorbsion izotermalarning korrelyatsiya koeffitsientlari natijalari to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan. Tadqiqot ishida haroratning o'zgarishi sulfat kislotasi bilan modifikatsiya reaksiyasining borishiga ta'siri ham o'rganilib, Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlarining toza suvda adsorbsiya tezligi juda yuqori va adsorbsiya jarayonlari qancha vaqtdan keyin muvozanatga kelishi to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan.

Kalit so'zlar: Suvning qattiqligi, sulfokationit, PVX, kationit, adsorbent, texnik suv, metal ionlari, polimer moddalar.

Kirish. Suvdan oqilona foydalanish atrof-muhitni muhofaza qilish sohasidagi ustuvor yo'nalishlardan biri hisoblanadi. Suvga bo'lgan talabning tez o'sib borishi va suvning cheklanganligi shuningdek, suvni tozalash jarayonlari narxining oshishi suvni tozalash uchun yangi texnologiyalarni yaratish zaruratiga olib keladi. Sanoat oqava suvlarini tarkibidagi Mg va Ca ionlari suvning umumiy qattiqligini ko'rsatuvchi faktorlardan bo'lib, uning qayta ishlatish imkoniyatlarini belgilaydi. Shu sababli sanoat oqava suvlarini umumiy qattiqligini tushirish uchun maxalliy xomashyolar asosida kationitlar sintez qilish dolzarb muammo hisoblanadi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Hozirgi kunda stiroil va divinilbenzol, polivinilxlorid, fenolformaldegid kabi polimer yoki sopolimerlarning sulfolanigan birikmalari keng tarqaldi va qo'llanilmoqda. Kislotasi yoki asoslik darajasi bilan bir biridan farq qiladigan juda ko'plab ionitlar ma'lum. Sulfat kislotasi, oleum va xlorosulfokislotasi sulfolanigan hosil qilgani uchun bunday jarayonlarda qo'llanila olmaydi. Boshqa tomondan sulfat angidridning dioksan [1], trioksan [2] yoki 3-dixloridietiloksid bilan aralashmasi sulfo kationitlarni hosil qilmaydi va suvda eruvchan birikmalar hosil qiladi [3]. Bu sulfolanish xona haroratida yoki undan pastroq haroratda kompleksni polistiroil bilan aralashtirish orqali amalga oshiriladi, sulfolanigan polimer eritmadan ajralib qoladi [4].

Sulfolanish darajasini o'zgartirib 70 % dan to'g'ri nazariy hisoblangan unumgacha har bir benzol halqasiga bittadan sulfoguruh biriktirilgan sulfokislotasi olindi. Past sulfolanish darajasida (10-20 %) suvda eruvchan birikmalar hosil bo'lishi va eritmadagi suvni bug'latib yuborgandan keyin ushbu birikmalardan suvda erimaydigan plyonkalar hosil bo'lishi alohida qiziqish uyg'otadi [5]. Izog'ovakli makroto'rtli stiroil polimerining sulfolanishi nisbatan oson kechadi. Sulfat kislotasi bilan sulfolanishda 80 °C

haroratdoyoq aromatik halqalarning almashinishiga olib keladi. 100 °C da hatto o'zaro bog'lanish darajasi 40-100 % bo'lgan polimerlar ham almashinish sig'imi 4,5-4,7 mg-ekv/g bo'lgan sulfokationitlarga aylanadi [6]. Sulfolanishning oson borishi barcha aromatik halqalarning izog'ovakli makroto'rli polistirolda joylashganligidan dalolat beradi. Polimerga kiritilgan barcha sulfoguruhlar o'z protonini tetrabutilammoniy ioni kabi katta hajmli guruhga almashtirishga qodir ekanligi ham xuddi shunday dalolat beradi. Taqqoslash uchun shuni ta'kidlash kerakki, odatiy kationitlar 10 % DVB saqlaganda sulfoguruhlarining yarimi o'z protonini tetrabutilammoniyga almashtira olmaydi. Ushbu reaksiyalarni amalga oshirish uchun PVX kukuni yoki PVX ning dixloroetandagi eritmasi ishlatiladi [7].

Sanoatning turli sohalarida qo'llanuvchi sorbentlar qator talablarga javob berishi kerak, xususan turli metallarga nisbatan yuqori sorbsion sig'imiga ega bo'lishi, suvda erimasligi, kimyoviy barqaror bo'lishi, haroratning o'zgarishiga barqaror bo'lishi va arzon bo'lishi bilan birgalikda ko'p marta qayta ishlatish xususiyatiga, suvni tozalash jarayonida texnologik, ekologik va iqtisodiy talablarga mos kelishi kerak. Shuning uchun agressiv fizik-kimyoviy ta'sirlarga barqaror bo'lgan, yangi ion almashinuvchi ionitlar sintez qilish dolzarb masalalaridan biridir [8]. Shuning uchun olingan ionitning tarkibi va tuzilishi zamonaviy usullar yordamida o'rganildi. Sanoatda qo'llanuvchi ionitlarga turli xil talablar qo'yiladi shu talablardan eng asosiylaridan biri bu termik va kimyoviy barqarorlik hisoblanadi [9].

Material va metodlar. Olingan KP-1 sulfokationitining sorbsion xossalari aniqlash uchun CaCl_2 va MgCl_2 eritmalaridan metall ionlarining sorbsiyasi statik usulda o'rganildi. Ushbu tajribalar 0,025 dan 0,1 mol/l gacha bo'lgan konsentratsiyali kalsiy va magniy xloridning sun'iy eritmalarida 24 soat davomida o'tkazildi. 250 ml konussimon kolbaga 0,3 g quruq sorbent solindi va 100 ml turli konsentratsiyadagi CaCl_2 yoki MgCl_2 eritmasidan qo'shildi [10].

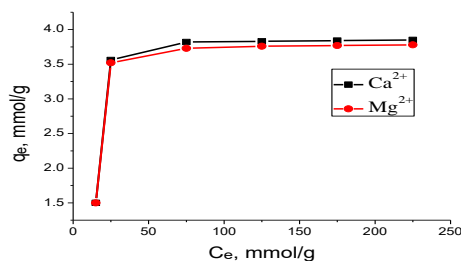
Solishtirma sorbsiya ($\Delta X/m$) quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\frac{\Delta X}{m} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M \cdot m} \quad 1$$

Bu yerda: ΔX – sorbsiyalangan ionlar miqdori; mol, m – sorbentning massasi, g; C_0 va C_t - sorbsiyadan oldin va keyingi eritmalardagi ionlarning konsentratsiyasi, g/l; V – eritma hajmi, l; M – ionlarning molekulyar massasi, g/mol.

Dastlabki va toza eritmadagi metall ionlari miqdori titrlash usuli bilan aniqlandi. Indikator sifatida erioxrom qora ishlatildi. EDTA bilan titrlashda rang o'zgarishi yaqqol seziladi.

Natijalar va ularning tahlili. Distirlangan suvdagi adsorbsion izotermalar (1 rasm) 15-300 mmol/L konsentratsiya oralig'ida kuchli kislotali kationik KP-1da Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlarining adsorbsiyalanish xususiyatlarini aniqlashi mumkin. Ko'rinib turibdiki, Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari uchun kuchli kislotali kation KP-1 ning adsorbsion qobiliyati 15 mmol/g dan 75 mmol/g konsentratsiyasigacha keskin oshdi, shundan so'ng bu tendentsiya taxminan 3-4 mmol/g da barqaror bo'lib qoldi. Natijalarda maksimal adsorbsion qobiliyat Ca^{2+} ionlari uchun 3,78 mmol/g va Mg^{2+} ionlari uchun 3,74 mmol/g ekanligi ko'rsatilgan. Metall ionlarining adsorbsion konsentratsiyasining farqi shundaki, Ca^{2+} ionlari Mg^{2+} ionlariga qaraganda ion radiusi yuqoriroq, shuning uchun Ca^{2+} ionlari Mg^{2+} ionlariga qaraganda gidratlanish energiyasi yuqoriligi tufayli kationitga yutilish qobiliyati ham yuqori bo'ladi. Ushbu natijalardan Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari uchun katta adsorbsiya qobiliyatiga ega ekanligi ko'rsatilgan.

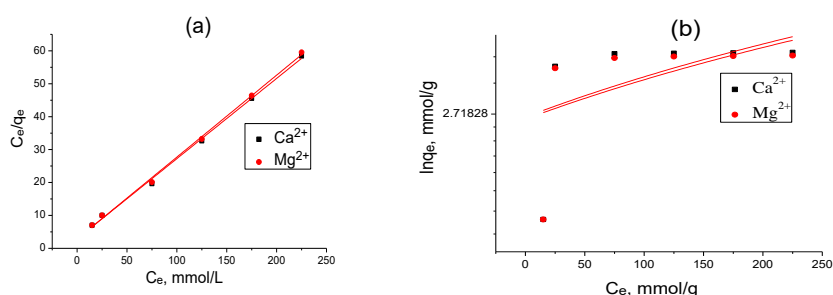


1-rasm. Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlarining distirlangan suvda, q_e kationitda, C_e metall ionlarining konsentratsiyalarida adsorbsiya izotermalari.

1-rasmda ko'rsatilganidek, harorat ortishi bilan ionitga yutilgan kalsiy(II) va magniy(II) ionlarining miqdori oshib borgan. Chunki harorat ortishi, kationit va musbat metall ionlari o'rtasida ionlar harakati tezlashishi hisobiga ion almashish jarayoni yaxshilanadi. Muvozanat jarayonlarini tahlil qilish uchun adsorbsiya izotermalari eng muhim vosita hisoblanadi. Suyuq va qattiq sistemalarda muvozanat jarayonlarini ifodalash uchun eng keng qo'llanilgan va qulay bo'lgan Langmuir va Freyndlix modellaridir. Freyndlix izoterma tenglamasi yordamida turli – (ideal bo'lmagan) eritmalarda boradigan sorbsiya jarayonlarini o'rganish mumkin.

Toza suvdagi Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari uchun Langmuir va Freyndlix adsorbsion izotermalarning korrelyatsiya koeffitsientlari topilgan va 1-jadvalda keltirilgan. Bu natijalardan ajralib turadigan narsa shundaki, korrelyatsiya koeffitsientlari Ca^{2+} ionlari uchun 0,997 va Langmuir bo'yicha Mg^{2+} ionlari uchun 0,998 ga teng.

Langmuir izotermasi Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlarining kuchli kislotali kationli KP-1 ga distillangan suvdagi adsorbsiyasi uchun Freyndlix izotermalari bo'yicha Ca^{2+} va 0,674 Mg^{2+} uchun 0,621 ga teng bo'lgan korrelyatsiya koeffitsientlaridan ko'ra eng mos ekanligini tasdiqlovchi izotermalar. Yana bir qiziq jihat shundaki, Risening tanlangan maksimal adsorbsion qobiliyati Ca^{2+} ionlari uchun 3,78 mmol/g va Mg^{2+} ionlari uchun 3,74 mmol/g ni tashkil etdi.



2-rasm. Distrlangan suvda Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari uchun (a) Lengmyur va (b) Freyndlix adsorbsion izotermalari, 5 g quruq modda, 50 ~ 300 mmol/l metall ionlarining dastlabki konsentratsiyalari.

1-jadval

PVX asosidagi sulfokationitga Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari sorbsiyasida Lengmyur va Freyndlix konstanta qiymatlari.

Metal ionlari	Lengmyur izotermalari			Freyndlix izotermalari		
	b, g/mmol	q_m , mmol/g	R^2	k_f , mmol/L	N	R^2
Ca^{2+}	0.14	3.78	0.997	0.78	5.94	0.621
Mg^{2+}	0.18	3.74	0.998	0.81	6.52	0.674

Frendlix parametrlari qiymatlariga ko'ra mos ravishda Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari $n=5,94$ va $6,52$ ga teng bu esa sulfokationitga metal ionlarining Sorbsiyasi yuqori darajada borganligidan dalolat beradi. Korrelatsion koeffitsientlari R^2 qiymatlari Ca^{2+} uchun 0,621 va Mg^{2+} uchun 0,674 ga teng va konsentratsiya o'zgarishi adsorbsiya jarayoni Lengmyur monomolekulyar adsorbsiyasiga nazariyasiga bo'ysunishini ko'rsatadi.

Sorbsiya jarayonining mexanizmini (masalan kimyoviy Reaksiya tezligi, diffuziyani boshqarish va massa uzatilishini) aniqlashda kinetik modellardan foydalaniladi. So'nggi yillarda turli xil kinetik modellar psevd birinchi tartibli, psevd ikkinchi tartibli va boshqa bir qancha usullardan foydalanilmoqdi.

100 ml sintetik eritma va sanoat oqova suvlarini turli vaqt oralig'ida (0 ~ 120 min) quritilgan kuchli kislotali kationiti KP-1 bilan davriy adsorbsiyaning kinetikasi o'tkazildi. Adsorbsiyadan oldin va keyin eritmalaridagi Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlarining miqdori atom-adsorbsion spektrofotometr (AAS-990) yordamida hisoblangan. Sintetik eritmalarini tayyorlash uchun CaCl_2 va MgCl_2 tuzlari ishlatilgan. "Muborak GQIZ" MChJ sanoat chiqindi suvlari sinov uchun olingan.

Kuzatilgan adsorbsion kinetika ma'lumotlari psevd birinchi tartibli va ikkinchi tartibli modellar yordamida hisoblab chiqilgan:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

Bu erda q_e – kationitning adsorbsion qobiliyati (mmol/g), q_t - t vaqt ichidagi metall ionlarining adsorbsiyalangan miqdori, k_1 va k_2 – psevd birinchi (min-1) va psevd ikkinchi (g•mmol/min) tartibli tezlik konstantasi.

Metall ionlarining kationitli sorbentida adsorbsiyalanish samaradorligini tavsiflovchi navbatdagi muhim ko'rsatkich adsorbsiya kinetikasidir. Tanlangan kuchli kislotali kationit SK-PVXning adsorbsion sig'imida metall ionlarining adsorbsiyalanish jarayonini o'rganish maqsadida toza suvda va sanoat oqova suvlarining eritmalarida Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlarining adsorbsiyalanish kinetikasi o'rganildi. Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari uchun kuzatilgan natijalar 3.34-rasmda ko'rsatilgan. Ushbu rasmlarda kuzatilgan natijalarga mos kelish uchun psevd birinchi tartibli modellar va psevd ikkinchi tartibli modellar ishlatilgan. Olingan korrelyatsiya koeffitsientlari 2 va 3-jadvallarda keltirilgan.

2-jadval

Ca^{2+} ionining turli eritmalaridagi adsorbsion kinetikasi uchun psevd-birinchi tartibli model va psevd ikkinchi tartibli modelning korrelyatsiya koeffitsientlari

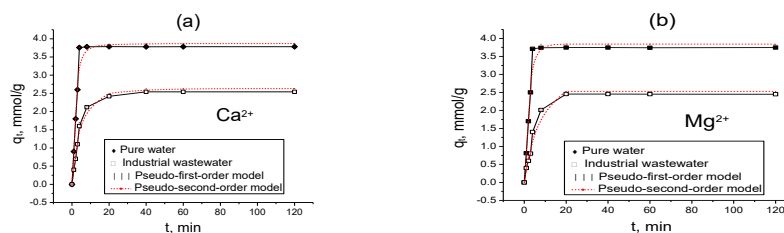
		Psevd birinchi tartibli model			Psevd ikkinchi tartibli model		
		R^2	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2
suv	Toza	0.997	3.76	2.2	0.985	3.79	2.8
	Sanoat oqova suvi	0.984	2.52	0.7	0.974	2.45	7.7

3-jadval

Mg^{2+} ionining turli eritmalarida adsorbsiyalanish kinetikasi uchun psevd birinchi tartibli model va psevd ikkinchi tartibli modelning korrelyatsiya koeffitsientlari

	Psevd-birinchi-tartibli model			Psevd-ikkinchi-tartibli model		
	R^2	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2
Toza suv	0.994	3.69	1.8	0.981	3.73	2.4
Sanoat oqova suvi	0.974	2.35	0.5	0.976	2.44	6.5

3 a va 3 b rasmlar shuni ko'rsatadiki, Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlarining sof suvda adsorbsiya tezligi juda yuqori va adsorbsiya jarayonlari 10 daqiqalik aloqadan keyin muvozanatga erishadi.



3-rasm. Ca^{2+} (a) va Mg^{2+} (b) ionlarining toza suv va sanoat chiqindi suvlari eritmasi adsorbtsiya kinetikasi, 5 g quruq kationit metall ionlarining dastlabki konsentratsiyasi 0,25 mol / l

Sanoat chiqindi suvlarida Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlarining adsorbtsiya tezligi sekin kechgan va ularning kationitdagi adsorbtsiya jarayonlari 60 daqiqadan keyin muvozanat holatiga keldi. Adsorbtsiya tezligi Ca^{2+} ionlari uchun taxminan 3,76 mmol / g (psevdo birinchi tartibli model) va 3,79 mmol / g (psevdo ikkinchi tartibli model), shuningdek 3,69 mmol / g (birinchi tartibli model) va 3,73 mmol / g (psevdo ikkinchi tartibli model) mos ravishda toza suvdagi Mg^{2+} ionlari uchun stabilashgan. Biroq, sanoat oqova suvlarida bu qiymatlar asta-sekin kamayadi, chunki sanoat oqova suvlari adsorbtsion jarayonlarga ta'sir qiladi. 3.6 va 3.7-jadvallardan ko'rinib turibdiki, korrelyatsiya koeffitsienti k_2 ortdi va k_1 kamaydi. Masalan, Ca^{2+} ionining adsorbtsion tabiati uchun k_2 miqdori toza suvda va sanoat oqova suvlarida mos ravishda 2,8 va 7,7 g (mmol/min) ni tashkil etgan bo'lsa, Ca^{2+} ionining adsorbtsion tabiati uchun k_1 miqdori 1,8 va 0 ga teng bo'lgan. Mg^{2+} ionlari uchun natijalarga ko'ra, k_1 va k_2 tendentsiyalari Ca^{2+} uchun xuddi shunday tendentsiyaga ega. Bundan tashqari, sanoat chiqindi suvlarida tanlangan kationitning adsorbtsion qobiliyati toza suvga qaraganda past ekanligini ko'rsatish mumkin. Ushbu natijalar tanlangan kationitning adsorbtsion qobiliyati toza suvda ham, sanoat oqova suvlarida ham yuqori ekanligini isbotlandi.

Xulosa. Kuchli kislotali kationning sanoat chiqindi suvlaridan magniy va kalsiy ionlarining adsorbtsion muvozanati, kinetikasi, termodinamikasi va dinamik ajralishi o'rganilib, umumlashtirildi. Kuchli kislotali kationit KP-1 kationiti 293-333 K harorat oralig'ida magniy va kalsiy ionlarini sanoat oqova suvlaridan samarali ravishda ajratadi. Dinamik ajratish kuzatuvi tanlangan kationitlar dinamik sharoitda magniy va kalsiy ionlarini toza suvdan va sanoat oqova suvlaridan samarali ravishda ajratib olishini va 5 mol / l H_2SO_4 bilan osongina qayta tiklanishini tasdiqlandi. Olingan termodinamik parametrlar o'rganilayotgan adsorbtsiya endotermik ekanligini ko'rsatdi. Lengmuir izotermasi natijalari shuni ko'rsatdiki, o'rganilayotgan kationitning adsorbtsion quvvati mos ravishda magniy va kalsiy ionlari uchun 3,78 mmol / g va 3,74 mmol / g ni tashkil etdi. Psevdo-birinchi tartibli model magniy va kalsiy ionlarining kationda adsorbtsiyalanish kinetikasi uchun ko'proq mos keladi. Adsorbtsion muvozanatga 10 daqiqalik aloqa vaqtida erishiladi. Tanlangan kationitning sorbtsiya qobiliyati oqim tezligining oshishi bilan o'zgarasligi aniqlangan.

ADABIYOTLAR

1. Куртукова Л.В. Исследования по очистке воды от солей жесткости с использованием новых минеральных сорбентов / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова А.А. Боценко // Ползуновский вестник. - 2011. - №4-2, - С. 150-152.
2. Пат. 2394628 Российская Федерация, МПК51 В01Д39/14, В01J20/22. Способ получения сорбционно-ионообменного материала / Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Кондратьев Е.В., Куртукова Л.В., Лебедев И.А.; патентообладатель Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. - № 2009109670/15; заявл. 17.03.2009, опубл. 20.07.2010.
3. Бекман, И.Н. Диагностика базальтовых волоконных адсорбентов / И.Н. Бекман // Вестник Московского университета. - 2003. - Т. 44. №5 - С. 342-351. 88. Собгайда Н.А. Методология очистки сточных во химические и нефтехимические отрасли промышленности фитосорбентами и модифицированными отходами агропромышленного комплекса: дисс. док. техн. наук: 03.02.08-05 / Собгайда Н. А. - Саратов, 2011. 304 с.
4. ГОСТ 20255.2-89 Иониты. Методы определения динамической обменной емкости: Сб. ГОСТов. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. - 16 с.
5. Kucharov A. et al. Development of technology for water concentration of brown coal without use and use of red waste in this process as a raw material for colored glass in the glass industry //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2021. – Т. 264. – С. 01050.
6. Юсупов Ф. М. и др. Улучшение качества бурых углей марки 2бр-в2 и 2бомш-62 с помощью химической обработки //Universum: технические науки. – 2020. – №. 3-2 (72). – С. 43-46.
7. Хурсанов Б. Ш., Кўчаров А. А. У., Юсупов Ф. М. Исследование свойств сернистого битума, полученного на основе модифицированной полимерной серы //Universum: технические науки. – 2022. – №. 12-6 (105). – С. 21-25.
8. Юсупов, Фарход Махкамович, et al. "Свойства сферических гранул на основе оксида алюминия." Universum: химия и биология 3-1 (69) (2020): 59-63.
9. Халилов С., Кўчаров А. Кўмир таркибидаги рангли ва қора металлари экологияга таъсирини илмий тадқиқи натижалари //Journal of Experimental Studies. – 2023. – Т. 1. – №. 3. – С. 8-12.
10. Саидмуродов Р., Юсупов Ф. Ишлатилган цеолитларни термик ишлаш орқали табиий газни қуритиш жараёнига боғлиқлигини таҳлили натижалари //Journal of Experimental Studies. – 2023. – Т. 1. – №. 4. – С. 1-9.



УДК: 541.49+538.113+547.447,484,574

Раъно КУЧКОРОВА,
и о доц.К.Х.Н. кафедра “Методика химии и её преподавание” ТГПУ имени Низами
E-mail: rano qochqorova @ bk.ru
Бако УМАРОВ,
Профессор Бухарский государственный университет, д.х.н

Под отзывом Алиева М.Т.и о доц,к.х.н.. ТГПУ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ АТСИЛГИДРАЗОНОВ 1-(2-ТЕНОИЛ)-3,3,3-ТРИФТОРАЦЕТОНА

Аннотация

В данной работе представлен анализ ИК и ЭПР спектры комплексные соединения Cu (II) на основе ацилгидразонов 1-2-(теноил)-3,3,3-ацетона.

Ключевого слова: ароилгидразон, 1-(2-теноил)- 3,3,3-трифторацетон, ИК, лиганд, плоско-квадратное строение , ЭПР, β-дикарбонильной част, ковалентност.

COMPOLEX Cu(II) COMPOUNDS BASED ON ACYLHYDRAZONES 1-(2-THENOYL)-3,3,3-TRIFLUOROACETONE

Annotation

This work presents an analysis of the IR and EPR spectra of Cu(II) complex compounds based on acylhydrazones 1-2-(thenoyl)-3,3,3-acetone.

Key words: aroylhydrazone, 1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetone, IR, ligand, square-planar structure, EPR, β-dicarbonyl part, covalency.

1-(2-TENOIL)-3,3,3-TRIFTORATSETON ASOSIDAGI MIS (II) KOMPLEKS I

Annotatsiya

Bu maqolada Cu(II)ning 1-2-(tenoil)-3,3,3-atseton asosida olingan kompleks birikmalarining IQ va EPR spektrlarini tahlili keltirilgan .

Kalit soʻzlar: aroilgidrazon ,1-(2-rtenoil)- 3,3,3-trifloratseton, IQ, ligand, plosko-kvadrat tuzilish.

Введение. Синтез и изучение строения и свойств комплексов переходных металлов с новыми классами органических соединений является перспективным направлением развития современной неорганической химии, представляющий исключительно большой теоритический и практический интерес. Среди большого многообразия органических лигандов, способных к комплексообразованию, особое место занимают полидентатные полифункциональные лиганды. Он существуют в различных таутомерных формах в зависимости от природы полифункциональных групп и заметителей, направленно влияющие на геометрические строения и свойства комплексных соединений. Принципиальная способность ацилгидразонов различных фторированных 1,3-дикарбонильных соединений представляет, прежде всего, интерес для решения проблемы стабилизации ионами металлов определенных таутомеров. Доступность исходных компонентов при синтезе органических лигандов дает возможность систематическому и последовательному варьированию атомов в координационном узле комплексов, изменению типов и размеров металлоциклов, таких как носочленные и сочленные пяти-,шести-и семичленные циклы. Варьирование тех или иных заместителей с выраженными электронными и геометрическими свойствами позволяют получить, наряду с моноядерными молекулярными и/или внутриклеточными соединениями, биядерные и полиядерные кластеры с обменными взаимодействиями и другими заданными физико-химическими, стерическими, электронными, магнитными, полезными биологически и каталитически активными свойствами.

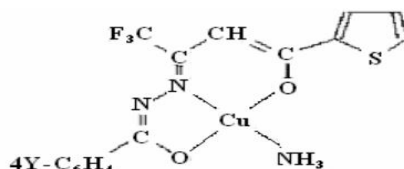
Литературный обзор. В ряде работ [2,4,11] изучены и детализированы спектроскопические, магнетохимические и рентгеноструктурные исследования биядерных комплексных соединений меди(II). В работе [9,17,18] авторы в качестве модельной системы использовали твердую матрицу – наполненное тонкодисперсными ионами нетканное полиакрилонитрильное волокно и органические реагенты – арсеназо III и сульфохлорфенол С. Хотя свойства органических бис-азореагентов, особенно в растворе изучены хорошо [3,6], однако, до сих пор существует интерес к экспериментальному подтверждению строения самих азореагентов и их комплексов с переходными металлами как в растворе, так и приповерхностных слоях твердой фазы. На основании ранее полученных данных [7,8] о строении и состава комплексов меди(II) с арсеназо III и сульфохлорфенола С авторы [124] получили биядерные комплексы меди(II) строения (XXX). Методом ЭПР экспериментально подтверждены предположенные для растворов структуры. Спектры ЭПР для твердой фазы характеризуются следующими параметрами СГ: $g_{\parallel} = 2,240$; $g_{\perp} = 2,039$; $A = 153$ Гс. Для установления влияния твердой матрицы на параметры спектров ЭПР авторы [11,14] исследовали процесс комплексообразования Cu(II) с азореагентами в растворе 1M HCl. Параметры СГ спектров ЭПР для этих соединений были в пределах $g_{\parallel} = 2,331$; $g_{\perp} = 2,041$ и $A = 140,6$ Гс. Различие параметров спектров ЭПР комплексов в растворе и на твердой матрице, проявляющемся в виде дополнительной координации донорного атома к металлу в аксиальном положении свидетельствует о влиянии функциональных азотсодержащих групп матрицы, проявляющемся в виде

дополнительной координации донорного атома к металлу в аксиальном положении [1,13]. Авторы установили, что в координационной сфере комплекса меди(II) в растворе.

Методы исследований. В данной работе сначала в качестве лиганда был синтезирован арилгидразон 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона, а затем на основе этого лиганда получен комплекс меди(II) и проанализированы его состав и строение ИК-, ЯМР- ^1H - и ^{13}C -, ЭПР- изучали методами спектроскопии.

Обсуждение результатов. Комплексные соединения меди (II) с арилгидразами 1(2-теноил)- 3,3,3-трифторацетона были синтезированы взаимодействием эквимольных количеств спиртовых растворов лигандов H_2L^{12} - H_2L^{17} и аммиачного раствора ацетата меди(II), аналогично соответствующим комплексным соединениям никеля(II).

Судя по ИК спектрам и по результатам элементного анализа полученным комплексным соединениям меди(II) состава $\text{CuL}\cdot\text{NH}_3$ можно приписать следующие плоско-квадратное строение:



$\text{Y} = \text{H}$ ($\text{CuL}_{12}\cdot\text{NH}_3$); CH_3 ($\text{CuL}_{13}\cdot\text{NH}_3$); OCH_3 ($\text{CuL}_{14}\cdot\text{NH}_3$); Cl ($\text{CuL}_{15}\cdot\text{NH}_3$); Br ($\text{CuL}_{16}\cdot\text{NH}_3$); NO_2 ($\text{CuL}_{17}\cdot\text{NH}_3$).

Так как ИК спектры комплексных соединений никеля(II), цинка(II) и меди(II) с одноименными лигандами очень похожи, и поэтому мы подробно их обсуждать не будем, а ограничимся тем, что приведём один из ИК спектров; на рис. 1 приведен спектр комплексного соединения меди(II) $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$. Полученные ВКС меди(II) по данным ЭПР спектров в растворе хлороформа и толуола имеют плоско-квадратное строение:

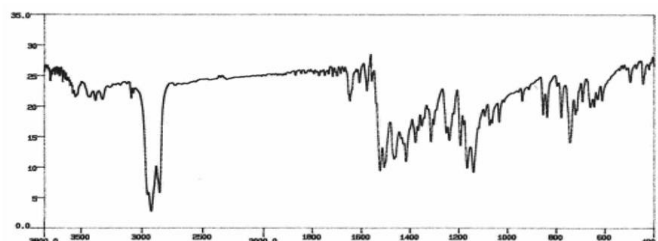


Рис.1.ИК спектр комплексного соединения меди(II) $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$ строения XLIX на основе 1-пара-толуил-3-трифторметил-5-гидрокси-5- тиенил-2-пиразолина (H_2L^{13}).

Спектры ЭПР аналогичны спектрам ранее изученных соединений XLV и представляют собой суперпозицию спектров от ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}} = 3/2$) с четырьмя линиями СТС (рис. 2 а, б, табл. 1).

Параметры спектров ЭПР комплексов меди (II) строения в растворе толуола при комнатной температуре

Таблица 1

Соединение	$\langle g \rangle$ $\pm 0,001$	a_{Cu} см^{-1}	a_{N}^* $\pm 0,1 \text{ Э.}$	α^2	$(\alpha^*)^2$
$\text{CuL}^{12}\cdot\text{NH}_3$	2,102	93	11,3	0,85	0,15
$\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$	2,101	89,9	7,8	0,82	0,18
$\text{CuL}^{14}\cdot\text{NH}_3$	2,099	92,19	9,4	0,71	0,29
$\text{CuL}^{15}\cdot\text{NH}_3$	2,104	87,54	12,4	0,82	0,18

Примечание * – В спектре ЭПР из-за уширения линий под влиянием электроотрицательных атомов фтора ДСТС от двух неэквивалентных атомов азота плохо разрешается.

С целью уменьшения ширины линий и улучшения разрешения спектров растворы комплексов перед снятием спектра ЭПР дегазировали многократным замораживанием и размораживанием с помощью жидкого азота. На самой узкой высокополевой компоненты проявляются линии от двух изотопов меди ^{63}Cu и ^{65}Cu .

Все это однозначно свидетельствует о плоско-квадратном строении координационной сферы центрального атома меди(II) с транс-расположенными атомами $[\text{N}_2, \text{O}_2]$. Следует отметить малую ширину линий в спектрах ЭПР комплексов (LIX) по сравнению LIV или с ранее изученными аналогичными комплексными соединениями [6,7,9,11,15] с координационной сферой $\text{Cu}[\text{N}_2, \text{O}_2]$. Это можно объяснить влиянием атома серы тиенильного гетероциклического ядра, присутствующего в терминальном положении β -дикарбонильной части молекулы лиганда.

При переходе от развертки частоты к развертке поля даже линии с равными значениями уширяются неодинаково. Механизм неравномерного уширения линий в жидких растворах приводит к сохранению информации об анизотропных тензорах магнитных взаимодействий и они описывается следующим уравнением [1-5]:

$$H = \alpha_x + \beta_y m + \gamma_z m^2 \text{ где } m - \text{ проекция ядерного спина атома меди по направлению внешнего магнитного поля; } \alpha^-, \beta^-, \gamma^- \text{ коэффициенты, обусловленные различными вкладами в релаксационные механизмы; } i = x, y, z.$$

Наличие в комплексных соединениях меди(II) двух сочлененных пяти и шестичленных металлоциклов независимо от природы координированных атомов приводит к плоской конфигурации. Поэтому наблюдаемые изменения параметров спектра ЭПР (g -фактор и константы СТС и ДСТС, табл. 1.) следует объяснить различной электронной природой заместителей в 4 положении фенильного заместителя бензоильной части молекулы. Хорошо известно, что замещение дальних заместителей более электродонорными группами приводит к увеличению g -фактора и уменьшению константы СТС (табл. 1). В то же время известно, что данные о влиянии состава заместителей на константы СТС и ДСТС несколько противоречивы [10,16]. В изученных соединениях меди (II) неспаренные электроны находятся на молекулярной орбитали типа B_{1g} , волновая функция которой описывается следующим выражением [2,13]:

$$\varphi_{Blg} = \alpha dx^2 - y^2 - \frac{\alpha'(\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4)}{2}$$

где α и α' - коэффициенты при атомных орбиталях меди ($dx^2 - y^2$) и координированных атомов лигандов (δ_i) соответственно. Семантическое выражение коэффициента α в уравнениях (1) можно выразить через его квадрат как плотность вероятности нахождения неспаренного электрона на орбитали $|x^2 - y^2\rangle$. Тогда величина $(\alpha')^2$, естественно, определяет степень делокализации неспаренного электрона на орбитали атомов лиганда. Из уравнения (1) следует, что коэффициенты α и α' характеризуют степень ковалентности связи медь-лиганда, значения которых можно вычислить по формуле (1). Если α^2 и $(\alpha')^2$, равны 0,5, то связь металл-лиганд является чисто ковалентной. В случае когда $\alpha^2 = 1$ и $(\alpha')^2 = 0$ характер связи будет чисто ионной. В соединениях $CuL^{13}\cdot NH_3$ и $CuL^{14}\cdot NH_3$ в которых атом водорода в пара-положении фенильного ядра меняется заместителем Y = метильной или метоксильной группой слабо влияет на параметры СГ. В то же время появление в фенильном заместителе атома хлора в комплексном соединении $CuL^{15}\cdot NH_3$ приводит к увеличению g-фактора и уменьшению константы СТС. Семантические значения коэффициентов α^2 и $(\alpha')^2$, свидетельствуют о том, что в этих соединениях степень ковалентности связи Cu - N существенно меняется в зависимости от природы заместителей в бензольном кольце. Если она для комплекса $CuL^{12}\cdot NH_3$ ($\alpha^2 = 0,85$) имеет максимальное значение по сравнению с другими комплексами, наименьшее значение зафиксировано для комплексного соединения $CuL^{13}\cdot NH_3$ ($\alpha^2 = 0,71$) с метоксильным заместителем. Степень ковалентности для комплексных соединений $CuL^{13}\cdot NH_3$ и $CuL^{15}\cdot NH_3$ имеет одинаковое значение ($\alpha^2 = 0,82$). Завершая обсуждение результатов ЭПР спектроскопии комплексных соединений меди (II) строения LIX отметим, что разрешение линий ДСТС при изменении заместителя H на CH_3 или OCH_3 приводит к уменьшению константы, а при введении атома хлора константа ДСТС увеличивается. (рис. 2 а, б,).

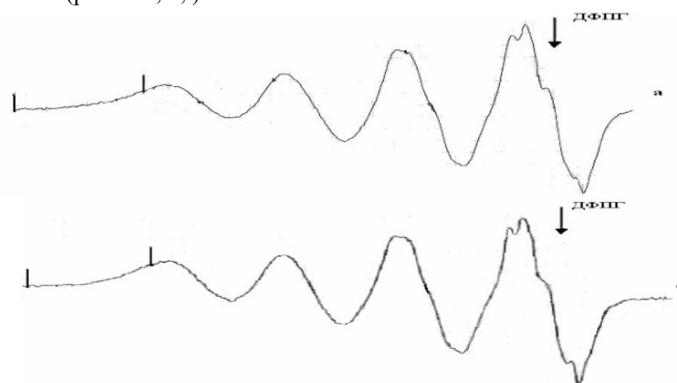


Рис.2.Спектры ЭПР комплексных соединений $CuL^{13}\cdot NH_3$ – (а) и $CuL^{14}\cdot NH_3$ – (б) в растворе толуола при комнатной температуре.

Из литературы [1,6,13] известно, что CH_3 -группа за счет эффекта сверхсопряжения является значительно более сильным σ -акцептором электронов, чем атом водорода фенильной группы, при этом незначительная величина искажений еще не сказывается на величинах g-факторов, но заметно влияет на константу СТС и ДСТС.

Заключение. Методами ИК-, ЭПР спектроскопии установлено, что полученные серии новых комплексных соединений меди(II) на основе вновь полученных лигандов –1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона в твердом состоянии и в растворах имеют плоско-квадратное строение, а лиганды в процессе комплексообразования претерпевают кольчатую перегруппировку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuchkorova Rano Rasulovna, Umarov Bako Bafoyevich, Kadirova Shahnoza Ziyodulloevna Complex compounds of fluorinated β - diketone derivatives with transition metals International Journal of Early Childhood special Education (INT-JECSE) DOI:10.9756/INTJECSE/V1415.1020 ISSN:1308-5581 Vol 14 Issut 05 2022.
2. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Мардонов У.М., Парпиев Н.А. Синтез тетракарбонильных соединений // Books of abstracts of the international conference "Essential issues of development on Education, science and economy".- February 17, 2005.- Arhus, Denmark, 2005.- P. 46-47.
3. Курбонов Б.Ф., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Спектроскопическое исследование комплексов Ni(II), Zn(II) Co(II) с гидразонами монокарбонильных соединений // Узб. хим. журнал.- Ташкент, 1996.- № 3.- С. 3-6.
4. Kuchkorova Rano Rasulovna Complex Nickel(II) Compounds Based on Acylhydrazones of Aroyltrifluoroacetylmethanes European Journal of Innovation in Nonformal Education (EJINE) Volume 3/Issue 10/Oct.-2023 ISSN:2795-8612.
5. Рахмонова Д.С, Кадилова Ш.А ...- European..., 2016- cyberleninka.ru Синтез и исследование комплексных соединений гексаметилен-бис-[n, n1-бензотриазолил] мочевины с хлоридами меди и цинка.
6. Kuchkorova Rano Rasulovna Synthesis and reasearch o 1,3- docarbony compounds f .K Vidyabharati International Interdisciplinary Research Journal Special Issue on Engineering Technologies and Magament -2022.
7. Е.В Киньшакова, ША Кадилова...- Universum: химия и..., 2022 - cyberleninka.ru .Синтез и исследование комплексных соединений 3D-металлов с 5-4-пиридил-1, 3, 4-оксидиазол-2-тионом.
8. Эрхан Тургунов, Кучкорова Раъно Расуловна координационные соединения на основе ацетиленовых аминов и биометаллов Educational Research in Universal Sciences ISSN: 2181-3515 VOLUME 2 | SPECIAL ISSUE 15 | 2023

9. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Мардонов У.М., Авезов К.Г., Эргашева Н.М. Синтез, строение фторированного тетракарбонильного соединения и его бензоилгидразонов // Доклады академии наук РУз.– Ташкент, 2004.– № 1.– С. 69-73.
10. Якимович С.И., Зерова И.В., Пумпор К.Б. 1-Атсил-5-гидрокси-4,5- дигидроксипиразолы на основе фторированных 1,3-дикетонов: Материалы I Международной конференции “Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов”. – М., 2001.– Т. 2.– С. 356.
11. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами: Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент: ИУ АН РУз, 1996.– 350 с.
12. Атсилгидразоны и их комплексы с переходными металлами / Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. – Ташкент, Фан. – 1988. – 161 с. 13. Alieva M. T., Ikhtiyarova G. A. Study of some thermo-mechanical properties of modified bentonite clay and their application in industrial wastewater treatment. Международ. конф. Шайхутдинов Казахстан. 10-12.05.2023. P. 60-61. 14. Якимович С.И., Зерова И.В., Зеленин К.Н., Алексеев В.В. Мультистаутомерные равновесия тиобензоилгидразонов 1,3-дикетонов / Сборник научных трудов 4го Международного симпозиума по химии фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи”.- 26–31 мая 2002.- Санкт-Петербург, С. 293.
13. Kuchkorova Rano Rasulovna, V.B.Umarov, Sh.Z.Kadirova Preparation of aliphatic and aromatic 1,3- diketones with polyfluoroalkyl substitute .Eur.Chem.Bull 2023.12(7),303-307.
14. Кучкорова Раъно Расуловна Комплексные соединения производных фторированных β -дикетонов с переходными металлами. International conferece on educational appled sciences 202210 page 250-254.
15. Алиева М.Т., Абзалова З.Ж. 1,3,4-тиадиазол асосидаги комплекс бирикмаларини тамаки мозаикаси вирусига ва картошка X- вирусига таъсирини ўрганиш. Journal of Biomedicine and Practice 2020, Special issue, pp.619-625.
16. Kadirova Sh.A., Nuralieva G.A., Talipov S.A., Tilyakov Z.G., Parpiev N.A., Aliyeva M.T. Synthesis and Crystal Structure of 2-Aminoacetyl-1,3,4-thiadiazole. Russian Jurnal of General chemistry. Moskva, 2005. Vol.75. No.12. –P.1962-1964.



UO'T 543.552.083.62.553.8 666.651.2

Salohiddin MAHMADOLIYEV,

O'zMU Kimyo fakulteti analitik kimyo kafedrasida tayanch doktoranti

E-mail: smahmadoliyev@mail.ru

Nigora QUTLIMUROTOVA,

O'zMU Kimyo fakulteti analitik kimyo kafedrasida professori v.b, k.f.d

Habibulla TODJIMUHAMEDOV,

O'zMU kimyo fakulteti organik kimyo kafedrasida prof.v.b.si

Ruhiya QUTLIMUROTOVA,

Samarqand davlat veterinariya meditsinasi, chorvachilik va biotexnologiyalar universitetining Toshkent filiali o'qituvchisi

Aziza ABDIRAHMONOVA,

O'zMU kimyo fakulteti talabasi

O'zMU kimyo fakulteti organik kimyo kafedrasida prof.v.b M.Yuldasheva taqrizi asosida

TORIY (IV) IONING 2,4-DINITROZA-1-GIDROKSI-5-AMINONAFTALIN-6,8-DISULFOKISLOTA REAGENTI BILAN KOMPLEKS HOSIL QILISHNING ELEKTROKIMYOVIY O'ZGARISHLARI

Annotsatsiya

Ushbu maqolada 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagentining elektrokimyoviy xususiyatlari siklik voltamperometriya, xronoamperometriya usullari yordamida o'rganilgan va toriy (IV) ionini aniqlashning elektrokimyoviy usuli ishlab chiqilgan. Toriy (IV) ionini aniqlashga har xil fon elektrolitlarning va kuchlanishning ta'siri o'rganildi va universal bufer $pH=2.82$ hamda $1,0$ V kuchlanishda optimal sharoit ekanligi aniqlandi. Siklik voltamperometriya usulida 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagentining toriy (IV) ionini bilan hosil qilgan kompleksining yarim to'liqin potentsiali $0,42$ volt ekanligi; xronoamperometriya usulida kompleks hosil qilish uchun 7 sekundda davom etishi aniqlandi.

Kalit so'zlar: siklik voltamperometriya, xronoamperometriya, toriy (IV) ionini, 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagenti.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2,4-ДИНИТРОЗА-1-ГИДРОКСИ-5-АМИНОНАФТАЛИН-6,8-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЁ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНАМИ ТОРИЯ (IV)

Аннотация

В данной статье методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии изучены электрохимические свойства реагента 2,4-динитроза-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты, а также разработан электрохимический метод определения ионов тория (IV). Изучено влияние различных фоновых электролитов и напряжения на определение ионов тория (IV) оптимальным оказался универсальный буфер с pH 2,82 и напряжение $1,0$ В. Методом циклической вольтамперометрии определен потенциал полуволны комплексного соединения ионов тория (IV) с 2,4-динитроза-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты, равный $0,42$ В.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, ионы тория (IV), 2,4-динитроза-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислота.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF 2,4-DINITROSO-1-HYDROXY-5-AMINONAPHTHALENE-6,8-DISULFONIC ACID AND ITS COMPLEXATION WITH THORIUM (IV) IONS

Annotation

In this article, the electrochemical properties of the reagent 2,4-dinitroso-1-hydroxy-5-aminonaphthalene-6,8-disulfonic acid were studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry, and an electrochemical method for the determination of thorium (IV) ions was developed. The influence of various background electrolytes and voltage on the determination of thorium (IV) ions was studied. The optimal universal buffer with a pH of 2.82 and a voltage of 1.0 V. The half-wave potential of a complex compound of thorium (IV) ions with 2,4-dinitroso-1-hydroxy-5-aminonaphthalene-6,8-disulfonic acid, equal to 0.42 V., was determined by cyclic voltammetry.

Keywords: cyclic voltammetry, chronoamperometry, thorium (IV) ions, 2,4-dinitroso-1-hydroxy-5-aminonaphthalene-6,8-disulfonic acid.

Kirish. Toriy va uning birikmalari atom energetika sohasida juda keng miqyosda qo'llanilib, toriyning karbidi, ftoridi va oksidlaridan keng foydalaniladi. Yer sharida radioaktiv elementlar ichida toriy zahiralari eng ko'p bo'lib, toriy urandan ham 3-4 marta ko'proq bo'lgani uchun, atom energetikasi istiqbollari uchun aynan toriy eng asosiy element sifatida qaraladi. Kimyo sanoatida toriy katalizator, o'ta yuqori sifatli ilmiy asboblari va kosmik teleskoplarining obyektivlarini tayyorlashda foydalaniladi. Shuning uchun toriyning siyrak yer metallaridan ajratib olish usullarini ishlab chiqish va takomillashtirish dolzar muammolardan biri hisoblanadi. Toriy(IV) ionini aniqlash va ajratish bo'yicha bir qancha ishlar bajarilgan, jumladan siyrak - yer metallarini induktiv bog'langan plazmali atom-emission spektrometriya usulida oktadesil-silikagel reagenti bilan 1,2,5,8-tetragidroksiantropentanon bilan modifikasialab, atrof-muhitdagi suv namunalari qattiq fazada aniqlash usuli taklif qilingan [1]. Aniqlanish quyi chegarasi $0,0004-0,01$ ng/ml ga teng bo'lgan. CuO ga siyrak yer metallari qo'shilgan nanokompozit elektrodlar sintez qilingan va sulfametoksazolni aniqlashga qo'llanilgan [2,3]. Sulfat ionlarini voltamperometrik aniqlash uchun

siyrak yer metallari qo'shilgan CuO nanokompozitli elektrod sintez qilingan [3,4]. Adabiyotlar shuni ko'rsatadiki, Th(IV) ionini aniqlashda nitrozo, gidroksi va sulf o kabi faol funksional guruhlarga ega bo'lgan organik reagentlarni qo'llash ishlab chiqiladigan usulning sezgirligini oshiradi. Ushbu maqolada, biz Th (IV) ionini elektrokimyoviy tadqiqotlarini 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagenti asosida olib borildi. Bunda iqtisodiy jihatdan qulay, samarali va aniqligi yuqori bo'lgan usullardan siklik voltammetriya va xronoamperometriya usullari qo'llanildi.

Materiallar va usullar. Toriy (IV) ionining standart 1mg/ml li eritmasini tayyorlash uchun toriy nitrat tuzidan kerakli miqdorda analitik tarozida tortib olib, 100 ml li kolbaga solindi va belgisigacha distillangan suv bilan keltirildi. Keyingi ishlarda shu eritmalardan foydalanildi.

2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagentidan 0.1 gramm tortib olib 100 ml kolbaga solindi va belgisigacha distillangan suv bilan keltirildi.

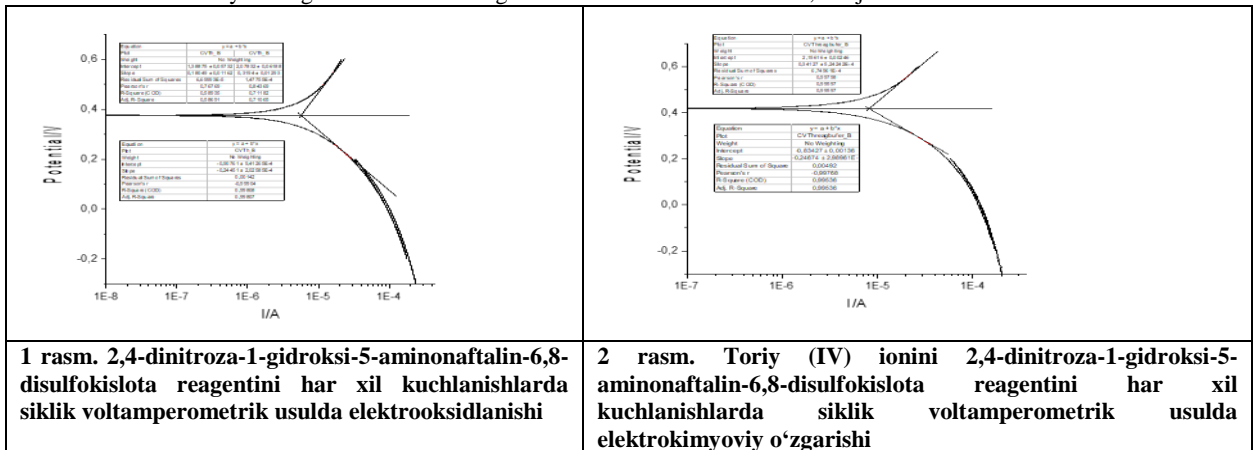
Buf eritmalarning har xil pH (1-12) li universal bufer aralashmasiga (H_3BO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH) 0.2 M li NaOH eritmasidan qo'shib keltirildi [5].

Eritmalarning pH larini o'lchash uchun universal ionomer EV-130 va koreada ishlab chiqarilgan pH-metr lardan foydalanildi.

Th (IV) ionini aniqlash usuli: 10 ml yacheykaga 1,0 ml 1,0 mkg/ml Th (IV) eritmasidan pH 2,82 universal bufer eritmasidan 2,0 ml solindi va belgisigacha bidistillangan suv bilan keltirilib, ikkita platina elektrod tushirilib, elektrodga har xil kuchlanish berilib, mikroshritli byuretkaga DNGANDSKning standart eritmasi bilan titrandi. So'ngra CORTEST potentsiostatida xronoamperometrik va siklik voltamperometrik tekshirish natijalari olindi.

Natijalar va ularning muhokamasi. Reagentning elektrooksidlanishi: 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagentiga har xil fon elektrolitlar ta'sirida elektrooksidlanishi siklik voltamperometriya usulda o'rganildi. So'ngra 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagent bilan toriy (IV) eritmasining o'zaro ta'siri o'rganildi.

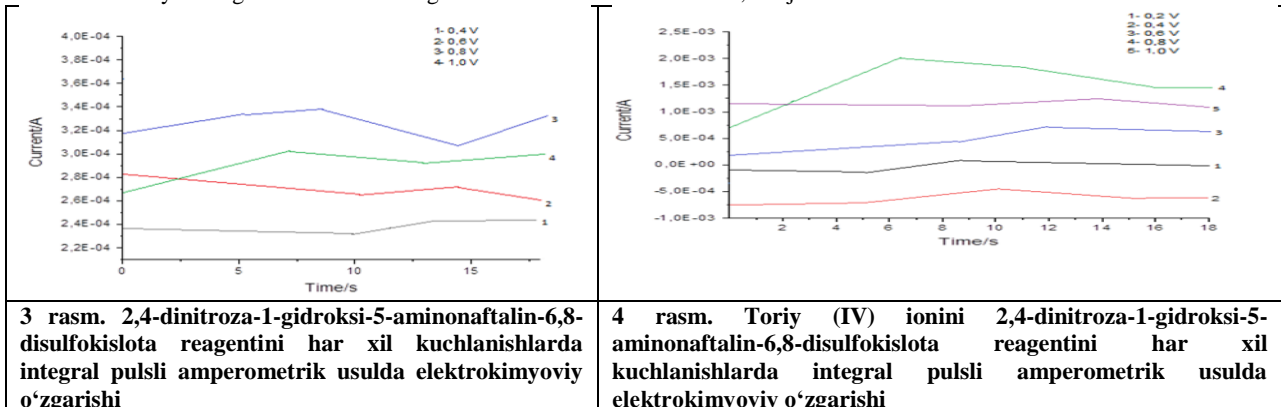
Aniqlash uslubi: elektrokimyoviy yacheykaga 10 ml yacheykaga 1,0 ml 1,0 mkg/ml Th^{4+} eritmasidan solib, fon elektroliti va pH=2.82 ga teng bo'lgan universal bufer eritmasidan 2,0 ml solindi va belgisigacha bidistillangan suv bilan keltirilib, ikkita platina elektrod tushirilib, ularga o'zgaruvchan kuchlanish berilganda kompleks hosil qilish imkoni o'rganildi. Bunda mikroshritli byuretkaga DNGANDSKning standart eritmasi bilan titrandi, natijalar 1-2 rasmlarda keltirildi.



Rasmlardan ko'rinadiki, 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagentining yarim to'liqin potentsiali 0,38 voltni, pH=2.82 universal bufer eritmasi bilan toriy (IV) ioni eritmasi qo'shilgandan so'ng 0,42 volt yarim to'liqin potentsialini namoyon qilgan. Bu esa katod toklarining manfiy sohaga qarab siljishi kompleks hosil bo'lishini isbotlaydi.

Xronoamperometrik kuchlanishning ta'siri. Reagentning elektrooksidlanishi: 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagentiga har xil fon elektrolitlar ta'sirida turli xil kuchlanishlarda elektrooksidlanishi xronoamperometrik usulda o'rganildi. So'ngra 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagent bilan toriy (IV) eritmasining o'zaro ta'siri o'rganildi.

Aniqlash uslubi: elektrokimyoviy yacheykaga 10 ml yacheykaga 1,0 ml 1,0 mkg/ml Th^{4+} eritmasidan solib, fon elektroliti va pH=2.82 ga teng bo'lgan universal bufer eritmasidan 2,0 ml solindi va belgisigacha bidistillangan suv bilan keltirilib, ikkita platina elektrod tushirilib, ularga o'zgaruvchan kuchlanish berilganda kompleks hosil qilish imkoni o'rganildi. Bunda mikroshritli byuretkaga DNGANDSKning standart eritmasi bilan titrandi, natijalar 3-4 rasmlarda keltirildi.



3 va 4-rasmlardan ko`rinadiki, DNGANDSK reagentini har xil kuchlanishlarda integral pulslı amperometrik usulda elektrokimyoviy ozgarishlari 0,8 voltga kuzatilgan va oksidlanish jarayoni 7,5 sekundni yashkil etdi, toriy bilan kompleks hosil qilish jarayonida esa 0,8 voltada kompleks hosil qilish reaksiyasi 7 sekundni tashkil etgan va ekvivalent nuqtadan keyin tok kuchining kamayishi kuzatildi. 1,0 volta kuchlanish berilganda esa reagent to`liq oksidlanish reaksiyasiga uchrashi tufayli chiziqli boglanish kuzatildi.

Toriy (IV) ning 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagenti eritmasi bilan topilgan optimal sharoitlarda titrlashga halaqit beruvchi ionlar ta'siri o`rganildi [6,7]. Bunda har xil tabiatli metall ionlarining standart eritmalaridan solindi va analitik signal olindi. Natijalar 1-jadvalda keltirildi.

1-jadval

23,2 mkg toriyni 2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota reagenti bilan amperometrik titrlashga halaqit beruvchi va begona kationlarning ta'siri (n=5;P=0,95)

Begona kationlar; [x]	Kiritildi [x], mkg	$\frac{[x]}{[Tn]}$	Topildi Th(IV),mkg;	S	Sr
2,4-dinitroza-1-gidroksi-5-aminonaftalin-6,8-disulfokislota					
In(III)	18,0	0,77	23,17±0,12	0,11	0,004
Zn(II)	70,0	3,01	23,38±0,25	0,22	0,009
Bi(III)	34,0	1,46	22,99±0,28	0,25	0,010
Zr(IV)	52,0	2,24	23,63±0,44	0,39	0,016
Ni(II)	68,0	2,93	23,47±0,37	0,33	0,014
Sn(IV)	60,0	2,58	23,12±0,17	0,15	0,006
Y(III)	39,0	1,68	23,67±0,48	0,42	0,017
Fe(III)	92,0	3,96	23,26±0,10	0,09	0,003
Cr(III)	43,0	1,85	23,13±0,20	0,18	0,007
Eu(III)	45,0	1,93	23,35±0,19	0,17	0,007
Mn(II)	24,0	1,03	23,62±0,44	0,39	0,016
Cd(II)	30,0	1,29	23,33±0,26	0,23	0,009
Pr(III)	18,0	0,77	23,07±0,21	0,19	0,008
Ce(III)	72,0	3,10	23,33±0,27	0,24	0,010
Er(III)	26,0	1,12	23,38±0,49	0,43	0,018
Gd(III)	96,0	4,13	23,69±0,63	0,55	0,023
Hg(II)	83,0	3,57	23,16±0,09	0,08	0,003
Tl(III)	89,0	3,83	23,25±0,07	0,06	0,002

23.2 mkg toriy (IV) ionini aniqlashda Ce(III) 18.2 mkg, Fe(III) 56 mkg, Zr(IV) 18 mkg, Tl(III) 10 mkg, Sm(III) 0,4 mkg, Nd(III) 2,5 mkg, Gd(III) 3.8 mkg, Ce(III) 2.3 mkg, In(III) 18 mkg, Sc(III) 4.5 mkg miqdorda halaqit bermaydi.

ADABIYOTLAR

- Hassan Jalal, Zari Naeemeh, Tabar-Heydar Kourosh. Determination of rare earth elements in environmental samples by solid phase extraction ICP-OES. Журн. аналит. химии. -2016. Т.71. №4. -с.383-389.
- Hamid Akbari Javar, Ahmad Rajabizadeh, Gholamreza Dehghannoudeh, Hadi Mahmoudi-Moghaddam. Electrochemical determination of sulfamethoxazole in biological and drug samples using Ce (III)-doped CuO modified electrode. Measurement. -Volume 203, - 2022, -p. 111936
- Mohammad Malakootian, Sanaz Hamzeh, Hadi Mahmoudi-Moghaddam. An efficient electrochemical sensor for determination of sulfite in water and soft drinks based on Ce³⁺-doped CuO nanocomposite. Journal of Food Composition and Analysis. -Volume 113, - 2022, -p.104716
- Pavithra Ravi V., Daniel Thangadurai T., Kasi Nehru, Yong Ill Lee, Devaraj Nataraj, Sabu Thomas, Nandakumar Kalarikkal and Jiya Josee. Surface and morphology analyses, and voltammetry studies for electrochemical determination of cerium(III) using a graphene nanobud-modified-carbon felt electrode in acidic buffer solution (pH 4.0 ± 0.05). The Royal Society of Chemistry, -2020, -Issue 61, -p. 37120
- Christy Kunjachan, Manju Kurian. Cerium oxide-based nanostructures as efficient catalysts for transesterification of methylacetate with n-butanol. Cleaner Engineering and Technology. Volume 4, -2021, -p. 100232
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.:Химия. 1989.С. 267-275.
- Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз. 1980. 430 с.



УДК:661.634.222.155.2

Гавхар МЕЛИКУЛОВА,

Ташкентский химико-технологический институт доцент кафедры химической технологии неорганических веществ

Холтура МИРЗАКУЛОВ,

Ташкентский химико-технологический институт, директор ОЦ «ПП и ПКПК» при ТХТИ,

профессор кафедры химической технологии неорганических веществ

Аъзамжон НАСРИДДИНОВ,

начальник управления координации и технического развития АО «Аммофос-Махат»

Баходир САДЫКОВ,

директор по производству АО «Аммофос-Махат»

Рецензент кд.х.н И.Абдурахманова

ENERGY-SAVING TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF FEED MONOCALCIUM PHOSPHATE BASED ON EXTRACTION PHOSPHORIC ACID AND LIMESTONE

Annotation

The purpose of the study is to develop an energy-saving technology for producing feed monocalcium phosphate by simultaneous concentration and deep defluoridation of extraction phosphoric acid in the presence of acid-soluble silicon oxide and decomposition of limestone with purified acid. Optimal technological parameters, methods of supplying coolant and types of evaporator, in which the degree of defluoridation is more than 99.0%, have been established. Feed monocalcium phosphate was obtained on its basis, their physicochemical characteristics were determined, technological schemes were developed and material balances were compiled.

Key words: extraction phosphoric acid, limestone, acid-soluble silicon oxide, diatomaceous earth, feed monocalcium phosphate.

EKSTRAKSION FOSFOR KISLOTASI VA OHAKTOSH ASOSIDA OZUQABOP MONOKALSIYFOSFAT ISHLAB CHIQRISHNI ENERGIYATEJAMKOR TEXNOLOGIYASI

Annotatsiya

Tadqiqot maqsadi kislotada eruvchan kremniy oksidi ishtirokida ekstraksiyon fosfor kislotasini bir vaqtda konsentrlash va chuqur ftoresizlantirish va ohaktoshni ushbu toza kislotaga bilan parchalash orqali ozuqabop monokalsiyfosfat olishning energiyatejamkor texnologiyasini ishlab chiqishdan iborat. Bug'latish jixozlarining turi, issiqlik tashuvchilarni uzatish usullari, maqbul texnologik parametrlar o'ratildi, bunda ftoresizlantirish darajasi 99,0 % dan yuqorini tashkil etadi. Ular asosida ozuqabop monokalsiyfosfat olindi, ularni fizik-kimyoviy xossalari aniqlandi, moddiy balansi tuzildi va texnologik sxemasi ishlab chiqildi.

Kalit so'zlar: ekstraksiyon fosfor kislotasi, ohaktosh, kislotada eruvchan kremniy oksidi, diatomit, ozuqabop monokalsiyfosfat.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОРМОВОГО МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИЗВЕСТНЯКА

Аннотация

Целью исследования является разработка энергосберегающей технологии получения кормового монокальцийфосфата путем одновременного концентрирования и глубокого обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты в присутствии кислотнорастворимой окиси кремния и разложением известняка очищенной кислотой. Установлены оптимальные технологические параметры, способы подачи теплоносителя и виды выпарного аппарата, при которых степень обесфторивания - более 99,0%. Получен на её основе кормовой монокальцийфосфат, определены их физико-химические характеристики, разработаны технологические схемы и составлен материальный баланс.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, известняк, кислотнорастворимая окись кремния, диатомит, кормовой монокальцийфосфат.

Введение. Для обеспечения быстрорастущего населения Республики продовольственной продукцией одной из злободневных задач является интенсивное развитие животноводства, птицеводства и рыбоводства. Осуществление данной задачи при их интенсивном развитии невозможно без применения минеральных добавок, кормового монокальцийфосфата, содержащегося в водорастворимой форме фосфора и кальция [1; 2]. Однако, несмотря на существующие необходимые сырьё в Республики, из-за отсутствия научно-обоснованной и экономически приемлемой технологии продукт не производится.

Обзор литературы. Мировое потребление кормовых фосфатов кальция ежегодно увеличивается более чем на 6% и составляет более 6 млн. т в год. Ассортимент минеральных добавок, кормовых фосфатов также насчитывает более 10 наименований [3; 4]. Основным незаменимым компонентом в минеральных добавках, кормовых фосфатах является фосфор, который необходим для развития всего организма [5].

Существующие методы обесфторивания экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК): осаждение фтора в виде малорастворимой солью, очистка органическими растворителями, сорбционные очистки с различными сорбентами являются энергоёмкими, технологически сложными и требующими дорогие реагенты для очистки кислоты от фтора [6]. Другими недостатками этих методов при обесфторивании ЭФК является сложность отделения фтористых соединений из-за образования мелких кристаллов фтористых солей из ЭФК, или регенерации органических растворов и сорбентов

из-за высокого содержания различных примесей (~15,0%) в ЭФК [6]. Имеющиеся в литературе методы по глубокому обесфториванию ЭФК являются ресурсо- и энергоёмкими, технологически неприемлемыми и экономически не эффективными, а также недостаточно научно-технологических исследований для организации производства глубоко обесфторенного ЭФК из фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК), с учетом их специфических свойств [7]. Поэтому данное исследование посвящено на разработку энерго- и ресурсосберегающей технологии получения глубоко обесфторенного ЭФК при одновременном концентрировании и обесфториванием кислоты с применением более усовершенствованного выпарного аппарата и подачи теплоносителя и кислотнорастворимой окиси кремния – диатомита, который позволил нам разработать энерго- и ресурсосберегающую технологию получения очищенной кислоты и на её основе кормового монокальцийфосфата. Такое исследование с ЭФК, полученной из фосфоритов ЦК ранее не проводилось.

Методы исследований. Процесс концентрирования и глубокое обесфторивание исходной и предварительно упаренной ЭФК из МОФК ЦК в присутствии кислотнорастворимой окиси кремния – диатомита проводили с использованием перегретого пара до 500°C и смесь его с воздухом со скоростью 1,3 л/мин, при поддержании постоянной концентрации P₂O₅ путём добавления дистиллированной воды. Опыты проводились в непрерывном режиме при поддержании концентрации кислоты 50 - 55% P₂O₅. Выделяющиеся при обесфторивании газы в виде HF и SiF₄ поглощали щелочными водными растворами, которые анализировали на содержание соединений фтора и кремния химическими методами [8].

Кормовой монокальцийфосфат получали разложением известняка с концентрированной и обесфторенной ЭФК. Физико-химические свойства кормового монокальцийфосфата изучали по известной методике [9].

Результаты и обсуждение. Анализ экспериментальных данных показывают [10], что наиболее технологически приемлемым методом является при одновременном обесфторивании и концентрировании ЭФК, преимуществом которого является относительно легкое и быстрое удаление фтора с применением барботажных и тарельчатых выпарных аппаратов в присутствии диатомита, который способствует разрушению труднорастворимых комплексных соединений фтора алюминия, железа, кальция и магния. Процесс обесфторивания и концентрирования можно совместить в одном технологическом оборудовании, т.е. барботажным (или тарельчатым) выпарным аппаратом. При обесфторивании и концентрировании использовался перегретый пар до 500°C и его смесь с воздухом.

Результаты исследований показывают, при методе отдувки и в присутствии диатомита (таблица 1) с увеличением продолжительности обесфторивания от 30 до 50 минут (N_{SiO₂} - 120%) и концентрации исходной ЭФК от 16,42 до 20,34 % степень обесфторивания увеличивается от 96,24 до 97,45%, соответственно. При обесфторивании предварительно упаренной ЭФК с увеличением продолжительности - от 30 до 50 минут (N_{SiO₂} - 120%) и концентрации исходной ЭФК от 50,29 до 55,11 % степень обесфторивания увеличивается от 99,88 до 99,93%, соответственно.

При обесфторивании предварительно упаренной ЭФК в присутствии диатомита с помощью паровоздушной смеси методом отдувки (барботажным или тарельчатым выпарным аппаратом) является: норма окиси кремния -120%, время обесфторивания 30-40 минут, при которой степень обесфторивания ЭФК из фосфоритов ЦК составляет 99,79 – 99,89% и остаточное содержание фтора в обесфторенном ЭФК - 0,0082-0,0042%, что приемлемо для получения кормовых солей фосфатов, высокой чистоты. Расход пара на обесфторивание предварительно упаренной кислоты составляет 0,4 - 0,7 кг/кг кислоты.

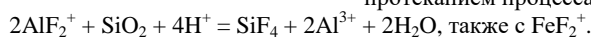
Механизм процесса глубокого обесфторивания объясняется тем, что фтор в упаренной ЭФК, полученной из МОФК ЦК, содержится, в основном, в виде фторида и кремнефторида ионов и фторкомплексов алюминия типа 2Al_x^{3-x} (x=1-6). Кроме того, в растворах присутствует незначительное количество монофторфосфорной кислоты и недиссоциированной HF, так как ЭФК, полученная из фосфоритов ЦК содержит относительно меньшее количество кислотнорастворимого кремния и большее количество HF. Наличие в фосфорнокислых растворах фторкомплексов алюминия и фторфосфорных кислот уменьшает упругость паров фтористых соединений над ЭФК и замедляет процесс ее обесфторивания. Поэтому интенсификация процесса отдувки фтора из ЭФК может быть достигнута только при создании условий, способствующих разрушению фторкомплексов алюминия и фторфосфорных кислот.

Таблица 1

Влияние технологических параметров на обесфторивание ЭФК методом отдувки в присутствии диатомита (N_{SiO₂} – 120%)

Опыт	Время обесфторивания, (мин)	Состав кислоты, (%)				Степень обесфторивания, (%)
		до обесфторивания		после обесфторивания		
		P ₂ O ₅	F	P ₂ O ₅	F	
Исходная ЭФК						
1	30	16,42	1,31	54,01	0,20	96,24
2	40			54,52	0,17	96,57
3	50			55,02	0,13	96,78
4	30	20,34	1,26	54,65	0,15	97,08
5	40			55,28	0,11	97,31
6	50			55,78	0,09	97,45
Предварительно упаренная ЭФК						
7	30	50,29	0,29	53,72	0,0047	99,88
8	40			55,31	0,0041	99,89
9	50			55,94	0,0041	99,89
10	30	55,11	0,22	56,03	0,0035	99,91
11	40			56,15	0,0035	99,91
12	50			56,87	0,0029	99,93

В данном случае, активная роль диатомита обусловлена снижением устойчивости монофторфосфорной кислоты и протеканием процесса по уравнению:



Для получения кормового монокальцийфосфата были проведены исследования разложения известняка с глубокообесфторенной ЭФК в зависимости от концентрации и нормы кислоты при температуре 80 °C и продолжительности процесса разложения - 40 мин. (табл. 2.).

Повышение нормы кислоты и концентрации ЭФК способствует незначительному снижению содержания фтора от 0,006 % до 0,002 % и увеличению P_2O_5 от 52,69 % до 55,29 % в готовом продукте. Относительное содержание водорастворимой формы P_2O_5 составляет от 84,13 % до 87,79%.

Таблица 2

Влияние нормы и концентрации ЭФК на химический состав кормового монокальцийфосфата

№	Норма кислоты, %	Химический состав, масс. %				
		$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{вст}}$	$P_2O_{5\text{раств}}$	CaO	F
Концентрация ЭФК – 50,29 % P_2O_5						
1	95	52,69	52,42	44,33	28,23	0,004
2	100	53,29	53,05	45,42	27,42	0,005
3	105	54,25	54,06	46,84	27,00	0,005
4	110	55,26	55,03	48,33	26,45	0,006
Концентрация ЭФК – 55,11 % P_2O_5						
5	95	52,83	52,56	44,59	28,19	0,002
6	100	53,34	53,14	45,65	27,48	0,002
7	105	54,27	54,16	47,09	27,13	0,003
8	110	55,29	55,10	48,54	26,54	0,003

Полученные результаты показали возможность получения обесфторенного, кормового монокальцийфосфата путем разложения известняка глубоко обесфторенной и упаренной ЭФК, полученного из МОФК ЦК.

С целью установления солевого и химического состава монокальцийфосфата проведены рентгенографические, ИК-спектроскопические и электронно-микроскопические исследования. Для проверки чистоты полученного гранулированного монокальцийфосфата были сняты рентгенограммы (рис. 1).

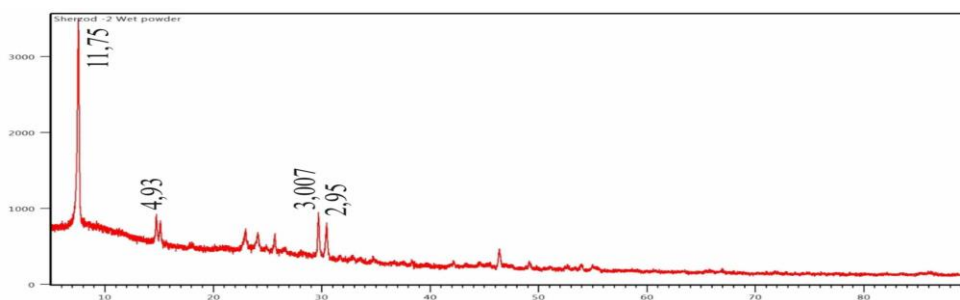


Рис. 1. Рентгенограмма кормового монокальцийфосфата

На рентгенограмме гранулированного монокальцийфосфата (рис.1) имеются дифракционные максимумы, характерные для монокальцийфосфата ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) с межплоскостными расстояниями 11,75; 4,93; 3,007; 2,95 Å, стерретит ($Al_6(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 5H_2O$) – 3,79 Å, железистый лазулит ($(Mg,Fe)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$) – 3,20 Å, а также 3,84 и 3,68 Å, отнесенные к $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$.

Разработана принципиальная технологическая схема получения концентрированной и глубоко обесфторенной ЭФК в присутствии диатомита с применением тарельчатого выпарного аппарата и подачи горячего парогазового воздуха и кормового монокальцийфосфата разложением известняка очищенной кислотой (рис. 2). ЭФК из хранилища 2 насосом 1 подается через напорный бак и тарельчатый концентратор. В крышках камер через сальниковые уплотнения 4 проходят тарельчатые трубы 5, охлаждаемые водой. Тарельчатые трубы непосредственно соединены интенсивными топками 1, а теплообменные камеры - цилиндрическим сепаратором 7, каналами 6. Сепаратор центробежного типа имеет тоже охлаждаемую водой крышку 8.

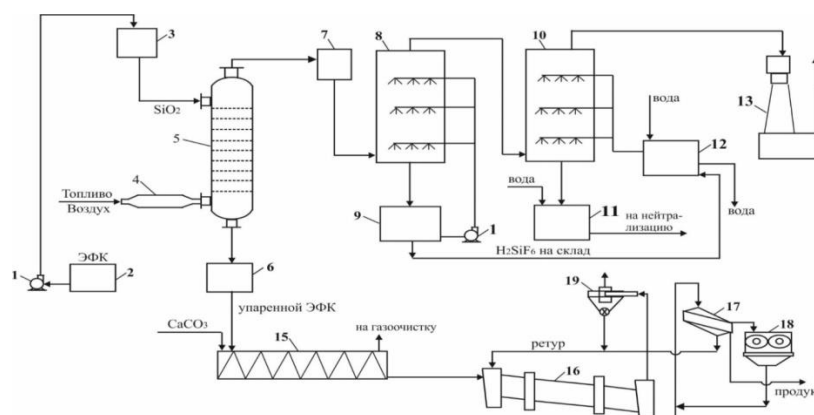


Рис. 2. Технологическая схема выпаривания и обесфторивания ЭФК в тарельчатом концентраторе и получение на их основе кормового монокальцийфосфата: 1 - центробежные насосы; 2, 6, 9, 11 - сборники; 3 - напорный бак; 4 - топка; 5 - тарельчатый концентратор; 7 - брызгоуловитель; 8 - полая абсорбционная башня; 10 - полая конденсационная башня; 12 - холодильник; 13 - скруббер Вентура с брызгоуловителем; 14 - вентилятор; 15 - шнековый-смеситель; 16 - БГС; 17 - классификатор; 18 - дробилка; 19 - абсорбер.

Исходная ЭФК поступает в сепаратор, где смешивается с упаренной кислотой, и смесь направляется через нижние каналы в теплообменные камеры. Топочные газы при температуре 900-1000°C (при сжигании природного газа) барботируют через слой кислоты. Парожидкостная смесь выбрасывается через верхние каналы в сепаратор. Здесь

упаренная кислота отделяется от парогазовой фазы и смешивается в нижней части сепаратора с исходной кислотой, а парогазовая смесь направляется в узел абсорбции.

Отходящие из концентратора 5 газы проходят две полые башни. В первой абсорбционной башне 9 улавливаются фтористые соединения с получением 8-10%-ной H_2SiF_6 , во второй конденсационной башне 11 при охлаждении частично конденсируются водяные пары и дополнительно поглощаются соединения фтора. Затем в абсорбере Вентури 14 улавливается туман фосфорной кислоты.

Также составлена схема материальных потоков и материального баланса получения кормового монокальцийфосфата из глубоко обесфторенной ЭФК с использованием диатомита при норме 100%. Для получения 1000 кг кормового монокальцийфосфата, необходимо 2700 кг исходной ЭФК и 45 кг диатомит, 1000 кг глубоко обесфторенную ЭФК разлагать с 383 кг известняка, на сушку подавать 1211 кг влажного монокальцийфосфата и 300 кг ретура (МКФ:ретур = 1:0,3). После сушки, образуется 1000 кг готового продукта.

Выводы. Таким образом результаты исследования по концентрированию и глубокому обесфториванию ЭФК в присутствии кислотнорастворимой окиси кремния - диатомита методом отдувки с использованием парогазовой смеси в барботажных или тарельчатых выпарных аппаратах показывают, что при установленных оптимальных условиях степень обесфторивания исходной и предварительно обесфторенной ЭФК составляет 96,24-97,45% и 99,88-99,93%, соответственно. При этом полученный кормовой монокальцийфосфат разложением известняка с концентрированной и глубоко обесфторенной ЭФК содержит 0,006-0,002 % фтора, что соответствует всем требованиям, предъявляемым к кормовым фосфатам. Разработаны принципиальная технологическая схема, нормы технологического режима и составлены материальный поток и баланс производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постановление Президента Республики Узбекистан № ПП-4005 от 6 ноября 1018 года «О дополнительных мерах по дальнейшему развитию рыбноводческой отрасли. 54 с.
2. Мирзакулов Х.Ч., Вольнская Н.В., Садиков Б.Б., Меликулова Г.Э. Теоретические основы и технология кормовых фосфатов аммония, кальция и калия на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов. Издательство «Fan va ta'lim». Ташкент – 2023. 304 с. ISBN 978-9943-9073-0-0
3. Cohen Y., Kirchmann H., Enfalt P. Management of phosphorus resources –historical perspective, principal problems and sustainable solutions//Integrated WasteManagement. -2011, V.II.Sweden.pp.247-268
4. Рядчиков В.Г. Основы питания и кормления сельскохозяйственных животных. РФ. – Краснодар: КГАУ, 2014.-616 с.
5. Вольфович С.И. Создание производства кормовых и технических фосфатов в СНГ. Труды НИИУИФ, М.: 1993., выпуск 285, с.44-54.
6. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистки экстракционной фосфорной кислоты: Монография / ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново, РФ. 2007. 304 с. ISBN 5-9616-0212-5.
7. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э., Усманов И.И. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Журнал «Химия и химическая технология». - Ташкент. 2020, №2. -С. 36-39.
8. ГОСТ 24596.7-81. Фосфаты кормовые. Методы определения фтора. –М.: ИПК Изд-во стандартов. 2016. -5 с.
9. Downs R. T. Hall-Wallace M. The American Mineralogist crustal structure database // American Mineralogist. -2003. – Voi.88.-pp.247-250.
10. Насридинов А.У., Меликулова Г.Э., Мирзакулов Х.Ч., Таджиев Р.Р. Интенсификация процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов в присутствии соединений кислотнорастворимого оксида кремния. Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2024. 1(118). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16671>. С.44-49.



УДК: 661.846.321

Холтура МИРЗАКУЛОВ,

Профессор Ташкентский химико-технологический институт, д.т.н

E-mail: khchmirzakulov@mail.ru

Ойбек МИХЛИЕВ,

Шахрисабзкий филиал Ташкентского химико-технологического института, PhD

Атаназар СЕЙТНАЗАРОВ,

Профессор Институт общей и неорганической химии АН РУз, д.т.н

ТКТИ Ноорганик моддалар кимёвий технология кафедре доценти Г.Меликулова тақризи асосида

STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES AND FILTERABILITY OF PRODUCTS OF SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF DOLOMITE

Annotation

The results of studying the rheological properties, as well as settling and filtration of decomposition products (pulp and liquid phase) of dolomite from the Dekhkanabad deposit with sulfuric acid are presented. It has been shown that the sedimentation of large particles of undecomposed dolomite proceeds quite quickly and after 3 minutes the degree of precipitation is 100%, while the suspension settles slowly and after 120 minutes the degree of clarification reaches 86.83%. For temperatures of 20-80°C, the density of the clarified solution varies in the range of 1,362-1,444 g/cm³, and the viscosity is 1.80-4.97 cP.

Key words: sulfuric acid, dolomite, pulp, degree of sedimentation and clarification, filtration, density, viscosity.

DOLOMITNING SULFAT KISLOTADA PARChALANISHIDAGI MAHSULOTLARINING REOLOGIK XUSUSIYATLARI VA FILTRLANISHINI O'RGANISH

Аннотация

Dehkonobod koni dolomitini sulfat kislotasi bilan parchalash mahsulotlarining (bo'tqa va suyuq faza) reologik xossalari, shuningdek tinishi va filtrlanishini o'rganish natijalari keltirilgan. Ko'rsatdiki, parchalanmagan dolomit yirik zarrachalarining cho'kishi yetarlicha tez boradi va 3 daqiqadan so'ng cho'kish darajasi 100% ni tashkil etadi, bunda suspenziya sekin cho'kadi va 120 daqiqadan so'ng 86,83% ga yetadi. 20-80°C haroratlar uchun tiniq eritmaning zichligi 1,362-1,444 g/sm³, qovushqoqligi esa 1,80-4,97 sPz oraliqlarida o'zgaradi.

Kalit so'zlar: sulfat kislotasi, dolomit, bo'tqa, cho'kish va tinish darajasi, filtrlanish, zichlik, qovushqoqlik.

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФИЛЬТРУЕМОСТЬ ПРОДУКТОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДОЛОМИТА

Аннотация

Приведены результаты изучения реологических свойств, а также отстаивания и фильтрации продуктов разложения (пульпы и жидкой фазы) доломита Дехканабадского месторождения серной кислотой. Показано, что осаждение крупных частиц неразложенного доломита протекает достаточно быстро и через 3 минуты степень осаждения составляет 100%, тогда как суспензия оседает медленно и через 120 минут степень осветления достигает 86,83%. Для температур 20-80°C плотность осветленного раствора изменяется в интервале 1,362-1,444 г/см³, а вязкость 1,80-4,97 сПз.

Ключевые слова: серная кислота, доломит, пульпа, степень осаждения и осветления, фильтрация, плотность, вязкость.

Введение. Основным фактором интенсификации сельскохозяйственного производства и повышения урожайности культур является его химизация, в частности, широкое применение эффективных, жидких минеральных удобрений, химических средств защиты растений, биологически активных препаратов, внедрение технологии капельного орошения [1-4].

Анализ литературы по теме. При использовании сульфатных удобрений для сельскохозяйственных культур в гранулированном виде коэффициент их полезного действия составляет всего 35-40%, остальное теряется в результате жизнедеятельности почвенных микроорганизмов [5-6].

Сульфат магния содержит два важных питательных вещества для сельскохозяйственных культур, серу и магний, а также участвует в некоторых ферментах, стимулирующих метаболизм сельскохозяйственных культур. Магний повышает устойчивость сельскохозяйственных культур к болезням и препятствует проникновению бактерий.

Одним из широко востребованных видов магнийсодержащих продуктов является сульфат магния, применяемый в различных отраслях промышленности. Особенно сульфат магния используется в сельском хозяйстве, что обусловлено многофункциональной ролью магния в протекающих в растениях биохимических процессах и его влиянием на качество и урожайность продукции [7].

Методология исследования. Наиболее распространенным сырьем для получения сульфата магния является природный или каустический магнезит, брусит [8]. Беларусь не располагает собственными месторождениями брусита и магнезита, а экспорт этих руд повлечет возрастание себестоимости продукции. В то же время практически во всех странах СНГ, включая Узбекистан, имеются крупные месторождения доломита. Расчеты затрат для различных видов

магнийсодержащих минералов (брусит, магнезит и доломит) показывают, что при использовании доломита вклад сырьевой составляющей в себестоимость продукции на 25–30 % ниже.

В связи с этим изучен процесс сернокислотного разложения доломитной муки для получения серномагнезового удобрения. В данной работе исследован процесс сернокислотного разложения доломита Дехканабадского месторождения. При получении жидкого либо твердого сульфата магния реологические свойства пульпы и растворов (вязкость и плотность) являются важнейшими характеристиками, определяющими их транспортабельность для подбора технологической схемы и оборудования. Плотность пульпы – пикнометрическим методом с точностью измерений 0,05 отн. %, а кинематическую вязкость – с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 с погрешностью 0,2 отн. % в интервале температур 20–80°C.

Анализ и результаты. В таблицах 1 и 2 приведены плотность и вязкость пульпы и растворов в зависимости от нормы 40 %-серной кислоты и температуры процесса разложения доломита Дехканабадского месторождения, состава (вес. %): CaO - 26,53; MgO - 13,57; Fe₂O₃ - 0,261; Al₂O₃ - 0,19; SO₃ - 0,8; CO₂ - 35,64; н.о. - 0,56 с целью отделения нерастворимого осадка в течение 30 минут.

Показано, что с повышением нормы кислоты с 100% до 150% плотность пульпы и жидкой фазы постепенно снижается. Повышение температуры с 20°C до 80°C также приводит к снижению плотности пульпы и жидкой фазы.

Плотность пульпы с повышением нормы кислоты снижается с 1,444 г/см³ до 1,409 г/см³ при 20°C и с 1,410 г/см³ до 1,375 г/см³ при 80°C (табл. 1). Плотность жидкой фазы при этих условиях снижается с 1,431 до 1,403 г/см³ при 20°C и с 1,392 г/см³ до 1,362 г/см³ при 80°C (табл. 2).

А вязкость жидкой фазы с повышением нормы кислоты снижается с 4,972 сПз до 3,430 сПз. При норме кислоты 110% с повышением температуры вязкость жидкой фазы уменьшается с 4,850 до 1,756 сПз, при 140 %-ной норме с 4,030 до 1,459 сПз.

Нерастворимые остатки продуктов разложения доломита серной кислотой являются нежелательными компонентами, приводящими к забивке трубопроводов, аппаратуры, грануляторов.

Таблица 1

Влияние нормы 40 %-ной серной кислоты и температуры на плотность пульпы при разложении доломита

Норма серной кислоты, %	Плотность, г/см ³			
	20°C	40°C	60°C	80°C
100	1,444	1,424	1,414	1,410
105	1,443	1,423	1,413	1,409
110	1,443	1,423	1,413	1,409
115	1,439	1,419	1,409	1,405
120	1,435	1,415	1,405	1,401
125	1,431	1,411	1,401	1,397
130	1,427	1,406	1,396	1,392
135	1,423	1,403	1,393	1,389
140	1,419	1,399	1,390	1,386
145	1,415	1,395	1,386	1,382
150	1,409	1,389	1,379	1,375

Таблица 2

Влияние нормы 40 %-ной серной кислоты и температуры на плотность растворов из продуктов разложения доломита

Норма серной кислоты, %	Плотность, г/см ³				Вязкость, сПз			
	20°C	40°C	60°C	80°C	20°C	40°C	60°C	80°C
100	1,431	1,418	1,405	1,392	4,972	3,030	2,064	1,800
105	1,428	1,414	1,400	1,386	4,920	2,999	2,042	1,781
110	1,426	1,411	1,397	1,383	4,850	2,956	2,013	1,756
115	1,425	1,410	1,396	1,382	4,790	2,919	1,988	1,734
120	1,424	1,409	1,395	1,381	4,710	2,870	1,954	1,705
125	1,423	1,408	1,394	1,379	4,580	2,791	1,900	1,658
130	1,421	1,406	1,391	1,376	4,420	2,740	1,830	1,600
135	1,416	1,401	1,386	1,371	4,240	2,628	1,755	1,535
140	1,410	1,395	1,380	1,365	4,030	2,498	1,668	1,459
145	1,406	1,391	1,376	1,363	3,750	2,324	1,552	1,358
150	1,403	1,389	1,375	1,362	3,430	2,126	1,419	1,242

Поэтому следующим этапом исследований явилось изучение процесса осветления продуктов 100 %-ного сернокислотного разложения доломита путем отстаивания и фильтрации при 20°C. Процесс отстаивания пульпы проводили в мензурке с калибровкой. На рисунке 1 приведены данные по осаждению из сернокислых пульпы крупных частиц доломита.

Из неё видно, что крупные частицы неразложившегося доломита оседают достаточно быстро и через 3 минуты достигается степень осаждения 100%. Степень осаждения 98% достигается через 100 секунд.

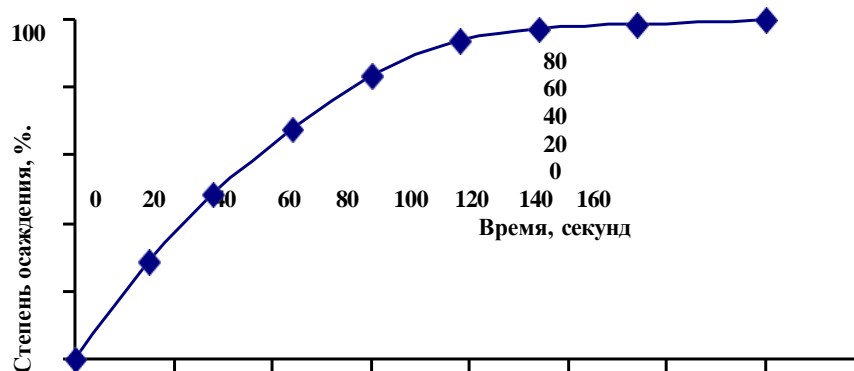


Рис. 1. Влияние продолжительности процесса на степень осаждения крупных частиц доломита.

Суспензия сернокислотного разложения доломита 40 %-ной серной кислотой в отличие от крупных частиц доломита оседает очень медленно и через 120 минут степень осветления достигает 86,83% (рис. 2).

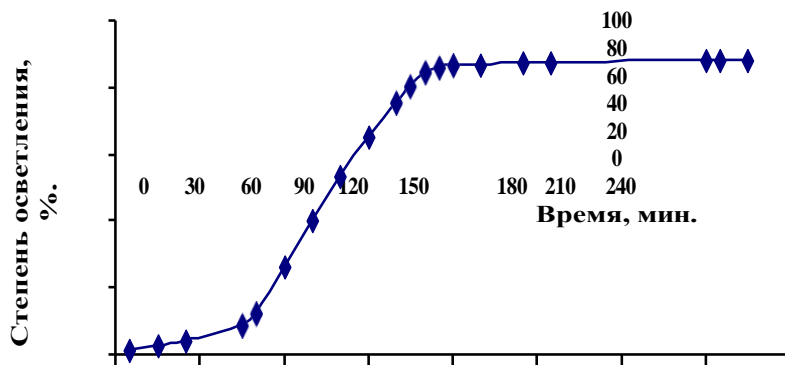


Рис. 2. Влияние продолжительности процесса на степень осветления продуктов разложения доломита серной кислотой.

Так, за первые 50 минут осветление протекает очень медленно и степень осветления составляет 12,66%. Затем скорость осветления увеличивается, а после 100 минут скорость осветления начинает замедляться (рис. 3).

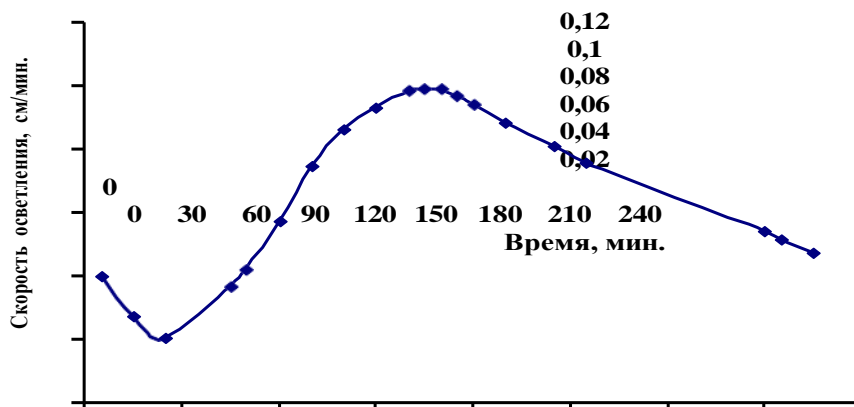


Рис. 3. Влияние продолжительности на скорость осветления продуктов разложения доломита серной кислотой. Скорость фильтрации продуктов разложения доломита при разряжении 300 мм. рт. ст. изучили для различных температур и норм 40 %-ной серной кислоты. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние технологических параметров на скорость фильтрации продуктов сернокислотного разложения доломита					
№	Норма H ₂ SO ₄ , %	Т, °С	Скорость фильтрации, кг/м ² ·ч		
			по пульпе	по твердой фазе	по фильтрату
R = 0 мм					
1	100	20	770,75	3,79	766,96
		40	1107,88	5,44	1102,44
		60	1190,79	5,85	1184,94
2	105	20	801,73	3,78	797,95
		40	1152,42	5,43	1146,99
		60	1238,65	5,83	1232,82
3	110	20	820,42	3,73	816,69
		40	1179,30	5,36	1173,94
		60	1267,52	5,77	1261,75
R = 0,1 мм					
4	100	20	184,42	0,91	183,51
		40	300,56	1,48	299,08
		60	349,57	1,72	347,85
5	105	20	191,84	0,90	190,94
		40	312,64	1,47	311,17
		60	363,63	1,71	361,92
6	110	20	191,82	0,87	190,95
		40	319,93	1,46	318,47
		60	372,10	1,69	370,41

Показано, что с повышением температуры пульпы с 20 до 60°C скорости фильтрации по пульпе, фильтрату и влажной твердой фазе увеличиваются. Так, при 100 %-ной норме кислоты скорость фильтрации по пульпе повышается с 770,75 кг/м²·ч при 20°C до 1190,79 кг/м²·ч при температуре 60°C.

Повышение нормы серной кислоты со 100% до 110%-ной нормы приводит к незначительному увеличению скорости фильтрации. Так, при температуре 60°C скорость фильтрации по жидкой фазе повышается с 1184,94% при норме 100% до 1261,75 кг/м²·ч при норме 110%. Создание подушки из нерастворимых остатков толщиной 0,1 мм приводит к резкому снижению скорости фильтрации по пульпе, фильтрату и влажной твердой фазы. В любом случае, пульпы и жидкие фазы обладают достаточной текучестью.

Из данных следует, что оптимальными технологическими параметрами процесса фильтрации сернокислотной пульпы из доломита являются: норма серная кислота - 100% и температура процесса – 40-60°C.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения прозрачных сернокислых растворов из доломита Дехканабадского месторождения. Для получения максимальной концентрации по сульфату магния необходимо 40 %-ная серная кислота при ее норме 100-110% от стехиометрии, температура - 40°C и продолжительность разложения - 30 минут

Выводы и предложения. Магний также помогает культурам вырабатывать витамин А и витамин С, тем самым улучшая качество таких культур, как фрукты и овощи. Сельскохозяйственный сульфат магния может не только повысить урожайность сельскохозяйственных культур, но и улучшить вкусовые качества сельскохозяйственных культур. Одновременное применение сульфата магния также способствует усвоению культурами кремния и фосфора. Поскольку магний является компонентом хлорофилла и пигмента и единственным металлическим элементом в молекуле хлорофилла, магний может стимулировать фотосинтез и способствовать образованию углеводов, белков и жиров. Магний является активатором сотен ферментов, а сера необходима для синтеза аминокислот, белков, целлюлозы и ферментов в сельскохозяйственных культурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Umarov Sh.I., Mirzakulov Kh.Ch., Abdurakhmanov V.M., Zulyarova N.Sh. Research of the Process of Processing of Nitrogen Sulfate Solutions for Enhancing the Phosconcentrate of Central Kyzylkum to Liquid Fertilizers. International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 5, Issue 5, May 2018. [ISSN: 2350-0328] pp. 5706-5710. India.
2. Патент № IAP 05606 (UZ). Способ получения жидкого азотно-кальциевого удобрения. Х.Ч. Мирзакулов, И.И. Усманов, С.А. Холмунинов, Г.Э. Меликулова. Оpubл. 29.06.2018. Бюлл. № 6.
3. Б.М. Беглов, Ш.С. Намазов, А.Т. Дадаходжаев, Ш.Х. Юлдашев, Г.И. Ибрагимов. Нитрат кальция. Его свойства, получение и применение в сельском хозяйстве. – Ташкент. Мехнат, 2001. 191 с.
4. А. Гордиев, Б. Черняков. Некоторые аспекты продовольственной проблемы мира // Вопросы экономики. – Москва, 2001. - № 6. – С. 50-59.
5. Л.Ф. Мельников. Органоминеральные удобрения. Теория и практика их получения и применения. Санкт-Петербург: Изд-во политехн. университета, 2007. 305 с.
6. Б.М. Беглов, Ш.С. Намазов, Б.С.Закиров, М.О. Жуманова, Н.Х. Усанбаев. Органоминеральные удобрения на основе бурых углей.–Ташкент, 2018. –192 с.
7. А.Н. Гаврилюк, О.Б. Дормешкин, Г.Х. Черчес. Физико-химические особенности кислотного разложения доломита / // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 109–118. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-109-118>.
8. Способ получения сульфата магния: пат. 2104936 РФ, МПК6 С 01 F 5/40 / К. Н. Овчинникова, З. Н. Попкова, Р. И. Уманский [и др.]. Оpubл. 20.02.1998.



УДК:661.846.321

Ойбек МИХЛИЕВ,

Шахрисабзкий филиал Ташкентского химико-технологического института, PhD

E-mail: mixlievo@mail.ru

Холтура МИРЗАКУЛОВ,

Профессор Ташкентский химико-технологический институт, д.т.н

Атаназар СЕЙТНАЗАРОВ,

Профессор Институт общей и неорганической химии АН РУз, д.т.н

Рецензент доцент Г.Меликулова

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДОЛОМИТОВОЙ МУКИ ДЕХКАНАБАДСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Аннотация

Изучено влияние различных параметров (норма серной кислоты, температура и продолжительность перемешивания) на степень разложения доломитовой муки. Показано, что чем выше нормы кислоты, температуры процесса и времени перемешивания, тем выше степень разложения компонентов из доломитового сырья. Найдены оптимальные параметры процесса: норма H_2SO_4 – 110% от стехиометрии, температура – 40°C и время – 40 минут, при которых обеспечивается достаточная степень перехода магния в жидкую фазу (96,94% MgO). Получаемый прозрачный раствор сульфата магния легко перерабатывается на окись магния и сульфат аммония.

Ключевые слова: доломит, серная кислота, разложение, степень извлечения компонентов, раствор сульфат магния.

DEHKONOBOD KONI DOLOMIT UNINI SULFAT KISLOTALI PARCHALASH JARAYONINI O‘RGANISH

Annotatsiya

Dolomit uni parchalanish darajasiga turli parametrlarning (sulfat kislotasi meyori, harorat va aralashtirish davomiyligi) ta'siri o'rganildi. Ko'rsatdiki, kislotasi meyori, jarayon harorati va aralashtirish vaqti qancha yuqori bo'lsa, dolomit xomashyosidan komponentlarning parchalanish darajasi shuncha yuqori bo'ladi. Jarayonning maqbul parametrlari aniqlandi: H_2SO_4 meyori – stexiometriyadan 110%, harorat – 40°C va vaqt – 40 daqiqa, bunda magniyning suyuq fazaga o'tishi yetarli darajaga erishiladi (96,94% MgO). Olingan magniy sulfatning tiniq eritmasi magniy oksidi va ammoniy sulfatga yengil qayta ishlanadi.

Kalit so'zlar: dolomit, sulfat kislotasi, parchalanish, komponentlarning ajralib chiqish darajasi, magniy sulfati eritmasi.

STUDYING THE PROCESS OF SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF DOLOMITE FLOUR OF THE DEKHKANABAD DEPOSIT

Annotation

The influence of various parameters (rate of sulfuric acid, temperature and duration of mixing) on the degree of decomposition of dolomite was studied. It has been shown that the higher the acid rate, process temperature and mixing time, the higher the degree of decomposition of components from dolomite raw materials. The optimal process parameters were found: H_2SO_4 rate - 110% of stoichiometry, process temperature - 40°C and stirring duration - 40 minutes, which ensures a sufficient degree of transition of magnesium into the liquid phase (96.94% MgO). The resulting clear solution of magnesium sulfate is easily processed into magnesium oxide and ammonium sulfate.

Keywords: dolomite, sulfuric acid, decomposition, degree of extraction of components, magnesium sulfate solution.

Введение. Магний химический реагент широко применяется во многих промышленных отраслях. Производство магния и его соединений с каждым годом растет, расширяются и области их применения. Так, в строительной индустрии – цемент с добавкой каустического магнезита (продукт обжига $MgCO_3$ при 700°C в форме MgO) и солей магния, главным образом $MgCl_2$ и $MgSO_4$. Водные растворы последних часто называют «затвердителями». Без них каустический магнезит, смешанный с водой, твердеет очень медленно. В целлюлозно-бумажной промышленности применяется как наполнитель и компонент, позволяющий улучшить физико-механические показатели бумаги при использовании хлорсодержащих отбеливателей, а также при получении огнестойких изделий из бумаги. В текстильной промышленности – как наполнитель материалов, утяжелитель шелка и хлопка, протрава для покраски тканей или отбеливающего компонента. В химической промышленности – как компонент синтетических моющих средств и стабилизатор пероксидных соединений [1].

Анализ литературы по теме. Соединения магния используются в сельском хозяйстве, медицине, в качестве наполнителей в производстве пластмасс, антигололедного и пылеподавляющего средств [2-6].

Товарный сульфат магния представляет собой сыпучий порошок: от белого до светло-серого цвета, чаще – в виде бесцветных кристаллов [7]. Он пожаро- и взрывобезопасен, по воздействию на организм человека относится к веществам 4-го класса опасности. В пылевидной форме он оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Упаковывают сульфат магния в пластиковые или бумажные мешки, контейнеры разового назначения, пакеты с внутренним полимерным покрытием и другие влагонепроницаемые тары. В отличие от труднорастворимых сульфатов щелочноземельных металлов, он хорошо растворим в воде: 36,6 г $MgSO_4/100$ г H_2O при

18°C, образует кристаллогидраты с 1, 2, 3, 5, 6, 7 и 12 молекулами воды, из которых важнейшими являются моногидрат (кизерит) и гептагидрат (горькая соль). Кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ обезвоживается при 320-300°C. Безводный $MgSO_4$ при 1100-1200°C разлагается на MgO , SO_2 и O_2 . Кизерит встречается в природе в виде примесей в месторождениях калийных солей и карналлита.

Потребность Узбекистана в соединениях магния огромна, однако он удовлетворяется только за счет импорта, что приводит к затратам валюты. Только для производства дефолиантов хлопчатника закупается более 20 тыс. т бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). В Республике имеются крупные природные ресурсы магниевых соединений в виде рапы озер Караумбет и Барсакельмес, сухих смешанных солей озера Караумбет и доломитов различных месторождений [2, 8-11].

Наиболее приемлемыми источниками сырья для производства магния и его солей могут служить доломиты Дехканабадского, Шурсуйского и Чустского месторождений, имеющие до 30% карбоната магния [11].

Объект и методы исследования. В связи с особенностью химического состава доломита различных месторождений получение гидроксида магния и его солей целесообразно проводить отдельные исследования по схеме, предусматривающие кислотное разложение доломита с использованием химической энергии серной кислоты. В этом случае растворы после сернокислотного выщелачивания, удаления гипса, щелочной обработки (аммонизация) и отделения осадка гидроксида магния образуется также раствор сульфата аммония, что служит в качестве азотосерного удобрения. Для экспериментальных работ использовали доломитовую муку из месторождения Дехканабад Кашкадарьинской области, имеющий состав (вес. %): CaO - 26,53; MgO - 13,57; Fe_2O_3 - 0,261; Al_2O_3 - 0,19; SO_3 - 0,8; CO_2 - 35,64; н.о. - 0,56.

Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными, апробированными методами [12, 13].

Результаты и их обсуждение. Исследования по сернокислотному разложению доломита Дехканабадского месторождения проводили в зависимости от нормы 40 %-ной серной кислоты, температуры процесс и продолжительности перемешивания. В таблице 1 представлены результаты изучения влияния нормы серной кислоты на степень растворения компонентов при разложении Дехканабадского доломита при температуре - 40°C и продолжительности процесса - 30 минут.

Таблица 1

Влияние нормы серной кислоты на степень перехода компонентов из доломита в жидкую фазу

Норма H_2SO_4 , %	Степень перехода компонентов, вес. %			Ж:Т
	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	
100	90,00	25,00	26,00	4,39
105	91,70	28,50	27,10	4,53
110	93,50	33,40	28,00	4,63
115	94,30	36,70	29,00	4,74
120	94,80	40,30	30,80	4,85
125	95,00	45,00	32,00	5,01
130	95,10	48,00	34,60	5,18
135	95,30	52,40	37,60	5,34
140	95,30	56,00	39,20	5,47
145	95,30	59,90	41,30	5,64
150	97,00	65,00	42,00	5,84

Табличные данные указывают, что чем больше нормы серной кислоты, тем выше степень перехода компонентов в жидкую фазу. Например, с увеличением нормы серной кислоты от 100 до 150% степень разложения MgO повышаются от 90,0 до 97,0%, Fe_2O_3 от 25,0 до 65,0% и Al_2O_3 от 26,0 до 42,0%, Ж:Т от 4,39 до 5,84. С учетом расхода кислоты, степени разложения доломита и концентрация сульфата магния в жидкой фазе оптимальной нормой 40 %-ной серной кислоты можно принять 100-110% от стехиометрии. При этом в раствор переходит 90,0-93,50% MgO , 25,0-33,40% Fe_2O_3 и 26,0-28,0% Al_2O_3 . При этом в пульпе отношение Ж:Т меняется от 4,39 до 4,63. В этом случае они жидкотекучи, и не возникает затруднений при транспортировке по трубопроводам.

Разложение доломита при норме серной кислоты - 110%, её концентрации - 40% с изменениями температуры процесса от 20 до 60°C и продолжительности перемешивания от 10 до 60 минут также оказывает значительное влияние на химический состав жидкой фазы (таблица 2).

Так, при норме H_2SO_4 - 110% и температуре 20°C с увеличением времени обработки от 10 до 60 минут степень перехода CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и SO_3 в жидкую фазу повышаются от 35,70 до 50,30%, от 86,80 до 98,72%, от 27,70 до 56,20%, от 23,50 до 44,90% и от 66,60 до 74,19%, соответственно. При 110 %-ной норме серной кислоты и 30-ти минутной обработке повышением температуры процесса от 20 до 60°C эти показатели меняются от 40,40 до 47,60%, от 92,70 до 95,40%, от 31,80 до 35,90%, 26,50 до 29,80% и от 69,70 до 72,60%, соответственно.

Таблица 2

Влияние температуры процесса и продолжительности перемешивания на степень перехода компонентов из доломита в жидкую фазу

Норма H_2SO_4 , %	Температура, °C	Время, мин.	Степень перехода в раствор, вес. %				
			CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3
110	20	10	35,70	86,80	27,70	23,50	66,60
110	20	20	38,50	89,34	28,50	24,80	68,06
110	20	30	40,40	92,70	31,80	26,50	69,70
110	20	40	42,74	96,15	40,00	29,40	70,26
110	20	60	50,30	98,72	56,20	44,90	74,19
110	40	10	40,20	88,61	28,56	25,70	68,94
110	40	20	41,30	90,74	29,80	27,20	69,51
110	40	30	43,42	93,50	33,40	28,00	70,61
110	40	40	46,20	96,94	46,50	35,60	72,06
110	40	60	52,11	99,13	57,00	48,90	75,13
110	60	10	42,60	89,92	29,30	28,20	70,19
110	60	20	45,20	92,05	31,70	29,70	71,54
110	60	30	47,60	95,40	35,90	29,80	72,60
110	60	40	49,70	98,10	46,00	36,60	73,87
110	60	60	58,20	99,67	58,90	51,30	78,29

С учетом расхода серной кислоты, энергозатрат и производительности оптимальными параметрами можно считать: норма H_2SO_4 - 110% от стехиометрии, температура процесса - 40°C и продолжительность перемешивания - 40

минут, при которых степень разложения компонентов доломита составляют: CaO – 46,20%, MgO – 96,94%, Fe₂O₃ – 46,50% и Al₂O₃ – 35,60%. Образующиеся при этом пульпа легко подвергается центрифугированию с получением прозрачных растворов сульфата магния. Последний в свою очередь с помощью аммиака перерабатывается на окись магния и сульфат аммония.

Выводы и предложения. Исследования показали возможность получения растворов магния путем сернокислотной переработки доломита Дехканабадского месторождения. Для получения максимальной концентрации по сульфату магния можно достичь при норме серной кислоты – 100-110%, температуре 40°C и времени 40 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзор рынка магнезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезиальных порошков в СНГ. Изд. 3-е, дополненное и переработанное. – Москва, 2011. – 133 с. www. Infomine.ru.
2. Набиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р. Реймов А.М., Беглов Б.М. Известково-аммиачная селитра: получение и свойства. // «Химический журнал Казахстана». – № 3. – 2017. – С. 41-54.
3. Азимов Р.А. Физиологическая роль кальция в солеустойчивости хлопчатника. - Ташкент: Изд-во «ФАН». - 2003. - 204 с.
4. Филимонова Н.А., Фомичев В.Т. Получение фунгицидов на основе минерале бишофита. Интернетвестник Волг ГАСУ. Политехматическая серия. 2010. Вып. 1(10). www. Vestnik. vgasu. ru. ISSN 1994-0351.
5. Патент РФ № 2442593 А61К33/14, С01F5/00, С22В1/00. Способ очистки бишофита. Петров В.И., Спасов А.А., Озеров А.А., Сысуев Б.Б. Оpubл. 20.02.2012. Бюлл. № 5.
6. Юдина Т.А., Ференц М.Н., Литинская Н.И. Применение природного бишофита в качестве противогололедного материала. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2009, т. 86, №3, с. 146-149.
7. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Том 1. -Л.: Из-во Химия, 1970. - 791 с.
8. Мирзакулов Х.Ч., Тожиев Р.Р., Бобокулова О.С. Технология комплексной переработки рапы озер Караумбет и Барсакельмес на хлористый магний. // Горный вестник Узбекистана». – Навои, 2018. - №2 (73). –С. 101-105.
9. Tojiev R.R., Mirzakulov Kh.Ch. Treatment of dried and mixed salts of Karaumbet in magnesium hydroxide following sodium sulfate and chloride production // Test Engineering & Management. - USA, 2020. - volume 83 (March-April). - pp.7101-7108.
10. Михлиев О.А., Бобокулова О.С., Тожиев Р.Р., Мирзакулов Х.Ч. Получение гидроксида магния из доломита Дехканабадского месторождения. // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2019. - № 3. - С. 15-18.
11. Михлиев О.А. Разработка технологии комплексной переработки доломита азотной кислотой с получением соединений магния и жидких удобрений: Дисс. ... докт. философии (PhD). – Термез, 2019. – 118с.
12. Крашенинников С.А. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. - М.: Высшая школа, 1986. - 280 с.
13. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. Винник М.М., Ербанов Л.Н. и др. М.: Химия. 1975.- 218 с.



UDK: 541.64:547.47:542.952:620.192.5

Bunyod ORZIKULOV,
O'zbekiston Milliy universiteti kata o'qituvchisi, PhD
E-mail: bunyod250388@mail.ru
Dilbar SHAXIDOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, PhD
Dilfuza GAFUROVA,
O'zbekiston Milliy universiteti professori, DSc
Muzaffar MAHKAMOV,
O'zbekiston Milliy universiteti professori, DSc
Maftuna TOLIPOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti magistranti

O'zbekiston Milliy universiteti professori, DSc Z.Smanova taqrizi asosida

KINETIC MODELS OF SORPTION OF COPPER (II) IONS ON IONITE BASED ON POLYACRYLONITRILE

Annotation

In this work, polyampholyte was synthesized based on fibrous polyacrylonitrile, which contained nitrogen and phosphorus. Kinetic models of absorption of Cu^{2+} ions from artificial solutions onto a new fibrous sorbent were studied. From low-concentration solutions. This was also found in experiments. The main reason for this is the large surface area of fiber sorbents. It is more economical than other methods used in the industry.

Key words: polyacrylonitrile, polyampholyte, sorption, ionite, rate constants, kinetics, pseudo-first-order kinetic model, pseudo-second-order kinetic model, copper (II) ion.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) НА ИОНИТЕ ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Аннотация

В данной работе на основе полиакрилонитрила синтезирован азот и фосфор содержащий полиамфолит. Разработана кинетическая модель механизма процесса сорбции ионов Cu^{2+} из искусственных растворов полученным волокнистым полиамфолитом. В результате по полученным кинетическим параметрам было установлено, что процесс подчиняется модели псевдо второго порядка, и ион Cu^{2+} поглощается больше, чем другие ионы. Также было проанализировано изменение термодинамических параметров этого процесса.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, полиамфолит, сорбция, ионит, константы скорости, кинетика, псевдо первая и псевдо вторая кинетическая модель, ион меди(II).

POLIAKRILONITRIL ASOSIDA OLINGAN IONITIGA MIS (II) IONLARINI SORBSIYALANISHINING KINETIK MODEL

Аннотация

Ushbu ishda poliakrilonitril asosida tarkibida azot va fosfor tutgan poliamfolit sintez qilingan. Olingan poliamfolitga suniy eritmalaridan Cu^{2+} ionining yutilish jarayoni mexanizmining kinetik modeli ishlab chiqilgan. Natijada, olingan kinetik parametrlardan jarayonning pсевдо-ikkinchi tartibli modelga bo'ysunishi, hamda Cu^{2+} ionlari boshqa ionlarga nisbatan ko'proq yutilishi aniqlangan. Shuningdek, ushbu jarayon uchun termodinamik parametrlarning o'zgarishi tahlil qilingan.

Kalit so'zlar: poliakrilonitril, poliamfolit, sorbsiya, ionit, tezlik konstantalari, kinetika, pсевдо birinchi va pсевдо ikkinchi kinetik model, mis (II) ionlari.

Kirish. Jahonda kimyo sanoatining jadal rivojlanishida hamda ekologik muammolarni hal etishda, raqobatbardosh va ekologik toza mahsulotlarni ishlab chiqarishda fan va texnologiyalarning ilmiy yutuqlarini keng miqyosda amaliyotga joriy etilmoqda. Ayniqsa, bu sanoat miqyosida suvni tayyorlashda, chiqindi suvlardan qimmatbaho va rangli metallarni ajratib olishda, oqava suvlarni ionalmashinish texnologiyalarini qo'llagan holda tozalashda yaqqol namoyon bo'lmoqda. Ekologik jihatdan xavfsizligi, tanarxining pastligi, qo'llanishdagi qulayligi va ko'p martalik regeneratsiya qilish imkoniyatining mavjudligi tufayli ionalmashinuvchi materiallar ushbu jarayonlarni amalga oshirishda katta ahamiyatga ega hisoblanadi [1, 2].

Yuqori selektivlik xususiyatlari tufayli ion almashinuvchi materiallar fan va ishlab chiqarish amaliyotining barcha sohalarida keng qo'llanilish imkoniyatiga ega. Ular yordamida dolzarb ijtimoiy va ekologik muammolardan biri atrof-muhitni muhofaza qilish muammosi hal etiladi [3-5].

Sanoat korxonalarining kengayishi va rivojlanishi bilan anion almashinuvchi va kompleks hosil qiluvchi sorbentlarga ehtiyoj tobora ortmoqda. Ushbu sorbentlarni sintez qilish sanoat korxonalarida ishlatiladigan sorbentlarning funksional guruhlarini o'zgartirishda turli kimyoviy reagentlarni modifikatsiya qilish yo'li bilan amalga oshiriladi [6-8].

Ko'pgina sanoat tarmoqlaridan chiqadigan oqova suvlar tarkibida turli xil og'ir metallarning deyarli barchasini uchratish mumkin. Ayniqsa Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} kabi ionlarning bunday suvlardagi konsentratsiyalarining oshishi atrof muhitga zararli ta'sir ko'rsatmoqda. Bu esa sanoat suvlari tarkibini chuqur tekshirish va ularni tozalashni talab etadi [9]. Shu maqsadda ushbu ishda poliakrilonitril asosida olingan ionitga mis(II) ionlarini sorbsiyasi o'rganishning kinetik modellari ishlab

chiqilgan va sorbsiya jarayonining kinetika va termodinamikasi tahlil qilingan. Natijada poliakrilonitril tolasini polietilenpoliamin va fosfit kislotasi bilan ketma-ket kimyoviy modifikatsiyalab olingan ioniti mis(II) ionlariga nisbatan selektiv sorbent ekanligi isbotlangan. Sintez qilingan yangi turdagi ion-almashinuvchi poliamfolitni PPF-1 deb nomlandi.

Adabiyotlar tahlili va metodologiya. Chiqindi suvlardan og'ir va qimmatbaho metallarni ajratib olishning bir qancha usullari mavjud bo'lib, bu usullarga filtirlash, koagulyatsiya va ion almashinuv usullarini misol qilib keltirishimiz mumkin. Bugungi kunda ushbu usullardan ion almashinuv usuli eng samarali natija berayotgan usullardan biridir. Sanoat suvlarini metall ionlaridan tozalashning ion almashinuv texnologiyalari, bu hatto past konsentratsiyali metall ionlari uchun ham samarali usul hisoblanadi. So'nggi paytlarda ko'pgina ilmiy tadqiqot ishlari «tabiiy ion almashinuvchi materiallar» ga ya'ni tabiiy sorbentlarga qaratilmoqda [10].

Maxalliy xom ashyolar asosida olingan ion-almashinuvchi sorbentlarga bo'lgan talabning asosiy sabablaridan biri sotib olish xarajatlarining kamligi va yuqori samaradorlikning oritishi bilan baholashimiz mumkin. Yana shuni aloxida aytish mumkinki mahalliy xom ashyolardan foydalanishning asosiy afzalligi ularning nisbatan oson topilishi va tabiiy kelib chiqishi, ishlab chiqarish narxining pastligi xamda termik va mexanik qarshiligining yuqoriligi hisoblanadi.

Ionitlar sintezidagi dastlabki birikmalar polietilenpoliamin va γ -epoksibirikmalar, masalan epixlogridrin (EXG) xatto uchlamchi aminoguruhlar bilan yuqori unumda reaksiyaga kirishadi, shuning uchun u kuchli asos xossalari ionitlar tayyorlash uchun yuqori samaradorlikka ega hisoblanadi. Sanoatda keng qo'llaniladigan EDE-10P ion almashinuvchi sorbent EXG ni polietilenpoliamin (PEPA) bilan o'zaro ta'sirlashishi natijasida olinadi [11]. U polifunksional guruhlar tutgan ionitlarga tegishli bo'lib, tarkibida ikkilamchi va uchlamchi amino guruhlar va to'rtlamchi ammoniyli guruhlar tutganligi uchun anionitlar o'rta va xattoki kuchli asos xossasini namoyon qiladi. EDE-10P kompleks hosil qilish xususiyatiga ega, u suvni organik tuzlardan tozalashda ishlatiladi, kislota va ishqorlarga nisbatan kimyoviy barqaror, lekin suvda erigan metall oksidlovchilar polimerni buzilishiga olib keladi. Anionitning termik barqarorligi ham past bo'lib, u 76,9 % ni tashkil qiladi.

Ko'pgina xelat hosil qiluvchi guruhlar tutgan poliamfolitlar, xususan azot va fosfor guruhlar tutgan ionitlarni o'z ichiga oluvchi selektiv sorbentlar atrof muhitni muhofaza qilish, yuqori tozalik darajasidagi metallar sintezi, chiqindisiz texnologiya, shuningdek chiqindi suvlardan va murakkab ko'pkomponentli eritmalaridan qimmatbaho komponentlarni ajratib olishda tobora muhim ahamiyat kasb etmoqda. Ularning og'ir metall ionlariga nisbatan yuqori selektivligi hosil bo'lgan kompleks birikmalarining barqarorligi bilan izohlanadi [12].

PAN tolasini dimetilgidrazin bilan kimyoviy modifikatsiyalash amalga oshirilgan. PAN tolasini kimyoviy modifikatsiyasi 1,1-dimetilgidrozinning suvli eritmalarida amalga oshirilgan, bunda -CN guruhi qisman gidrolizga uchraydi. Mualliflar polimer nitril guruhlarini gidrolizlanish reaksiyasiga karboksil guruhlarining ta'sirini isbotladilar. IQ-spektroskopik tadqiqotlar asosida -CN guruhlarining kimyoviy o'zgarish darajasi aniqlandi.

$$X = \frac{D}{D_0} \cdot 100\%$$

bu yerda X – kimyoviy modifikatsiyadan keyingi -CN guruhlarining almashinish darajasi, %; D – boshlang'ich namunaning -C≡N guruhlarni valent tebranish chiziqlari intensivligi, sm; D₀-modifikatsiyalangan namunaning -C≡N guruhlarni valent tebranish chiziqlari intensivligi, sm;

Gidroksilamin bilan faollashtirilgan PAN (poliakrilonitril) tolasi (SAS=1 mg-ekv/g) ni dimetilgidrazin bilan qisman modifikatsiyasidan so'ng statik almashinish sig'imi 3,2 mg ekv/g bo'lgan anion almashinuvchi materiallar olingan[13].

Bu borada qilingan ishlarga maxalliy xom ashyo hisoblangan poliakrilonitril asosida sintez qilingan ionit poliamfolitik tabiatga ega bo'lib, tarkibida ham azot, ham fosfit guruhlari borligi va bu sanoat suvlaridan metall ionlarni olib tashlash uchun yaxshi adsorbentlardan biri hisoblanadi [14].

Tarkibida azot va fosfor tutgan poliamfolitlarda bir vaqtning o'zida ham ion almashinish, ham xelat hosil bo'lish jarayonlari ham kuzatiladi. Bunday polimer materiallar yuqori sorbsion xossaga ega bo'lib ular yuqori sorbsiya qobiliyati va bir qator og'ir va rangli metallarga nisbatan selektivligi bilan ajralib turadi, bu ham polimer xelatlovchi moddasining polidentat tabiati bilan, ham amino- va fosfit guruhlar ishtirokida kompleks hosil bo'lishidagi xelat ta'siriga bog'liq [15]. Odatda, bunday polikompleksonlar har xil fosforli moddalar bilan azotli anion almashinuvchilarni modifikatsiya qilish yo'li bilan tayyorlanadi. Taqdim etilgan ishda birlamchi aminoguruhlarini o'z ichiga olgan va keyinchalik modifikatsiya qilish uchun ishlatiladigan polimer sifatida anion almashinuvchi sorbent PPA-1 [16] materialidan foydalanildi.

Turli xil ishlarda ionitlarning adsorbson qobiliyati og'ir metallarga nisbatan eritmaning pH iga bog'liqligi va adsorbson sig'im eritmaning pH darajasi oshish sababi ko'rsatilgan. PAN asosida olingan poliamfolitning adsorbson kuchiga haroratning og'ir metallarga (Mn(II), Cd(II), Cu(II)), Pb (II), Ni (II), Zn (II), Co(II), Cr(III), Ca(II) va Mg(II)) nisbatan ta'siri o'rganilgan. O'zgartirilgan vermikulitda Cd(II), Cu(II), Sr (III), Pb (II) va Zn (II) ni adsorbtsiyalash qobiliyati harorat oshishi bilan ortib borishi aniqlangan [17, 18].

Ushbu ilmiy ishda mis ionlarining adsorbenti sifatida PAN asosida olingan tarkibida azot va fosfor tutgan poliamfolitlardan foydalanish imkoniyati o'rganib chiqildi. Buning uchun sun'iy eritmalaridan rangli metall ionlarini ajratib olishda poliakrilonitril asosida olingan ionitdan foydalanildi. Bunda ionitga Cu²⁺ ionlarini sorbsiya jarayonlarining mexanizmiga turli omillarni tasiri o'rganildi.

Natija va muhokama. Poliakrilonitril asosida olingan ionitga sun'iy eritmalaridan Cu²⁺ ionlarining sorbsiyasi o'rganildi. Buning uchun CuSO₄·5H₂O kristallidratidan foydalanib Cu²⁺ ionlarining 0,075; 0,05; 0,025 0,0125 mol·l⁻¹ konsentratsiyali suniy eritmalar tayyorlandi va ushbu eritmalaridan metall ionlarining sorbsiya davomiyligi o'rganildi. Sorbsiya jarayoni PPF-1 poliamfolitning ikki xil ishqoriy va kislotali shakllarida olib borildi. Buning uchun kislota bo'yicha statik almashinish sig'imi 3,2 mg-ekv g⁻¹ bo'lgan, ishqor bo'yicha statik almashinish sig'imi 5,6 mg-ekv g⁻¹ bo'lgan quruq sorbentdan analitik tarozida o'lchab, hajmi 250 ml bo'lgan konussimon kolbalarga solindi va 100 ml dan tuz eritmaları quyildi. Sorbsiyadan oldingi va keyingi eritmalaridagi metall ionlarining konsentratsiya o'zgarishi spektrofotometr (UV-5100 UV/VIS spektrofotometr, AQSH) yordamida aniqlandi (Cu²⁺ uchun 590 nm to'lqin uzunlikda). Sorbentga yutilgan metall ioni miqdori quyidagi tenglama orqali hisoblab chiqildi.

$$\frac{\Delta X}{m} = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V}{M \cdot m}$$

ΔX – yutilgan ionlar miqdori, mol.

m - sorbent massasi, g.

$C_0 - C_t$ - eritmadagi ionlarning sorbsiyadan oldingi va keyingi konsentratsiyasi, g/l.

V - eritma hajmi, l.

M – CuSO_4 ning molekulyar massasi, g/mol.

Adabiyotlardan ma'lumki sorbsiya jarayonining mexanizmini (kimyoviy reaksiya tezligi, diffuziyani boshqarish va massa uzatilishini) aniqlash kabi kinetik modellardan foydalaniladi. So'nggi yillarda turli xil kinetik modellar psevdobirinchi tartibli, psevdodikinchi tartibli va boshqa bir qancha usullardan foydalanilmoqda. Buning uchun natriy gidroksid bo'yicha SAS qiymati 5,6 mg-ekv/g va xlorid kislotasi bo'yicha SAS qiymati 3,2 mg-ekv/g dan kam bo'lmagan poliakrilonitril asosida olingan tarkibida azot va fosfor tutgan poliamfolit ishlatildi.

Ushbu ishda quyidagi kinetik modellardan foydalanildi.

Psevdobirinchi tartibli kinetik model.

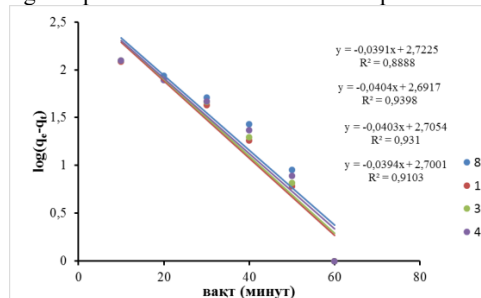
Psevdobirinchi tartibli kinetik model quyidagi Lagergren tenglamasi bilan ifodalanadi

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

Bu tenglamada: q_t va q_e ma'lum vaqtdagi va muvozanatdagi sorbentning metallarni sorbsiyalagan miqdori (mg/g). q_1 - birinchi tartibli sorbsiya jarayoni tezlik konstantasi (daq^{-1}) bo'lib, $\log(q_e - q_t)$ va t vaqtga nisbatan tuzilgan chiziqli grafidagi kesishish qiyaligining burchak qiymati - $q_1/2,303$ ga teng.

Cu^{2+} ionining PAN asosidagi poliamfolitga sorbsiyalanish jarayoni kinetikasi

$\log(q_e - q_t)$ ni t ga bog'liqlik grafidagi psevdobirinchi tartibli kinetik parametrlarini topish orqali baholandi (1-rasm).



1-rasm. PAN asosidagi poliamfolitga Cu^{2+} ion sorbsiyasining psevdobirinchi tartibli kinetik modeli

Shuningdek Cu^{2+} ionining PAN asosidagi poliamfolitga sorbsiyalanish jarayoni kinetikasi psevdodikinchi tartibli kinetik parametrlarini topish orqali baholandi.

Psevdodikinchi tartibli kinetik model

Psevdodikinchi tartibli kinetik model quyidagi tenglama bilan ifodalanadi

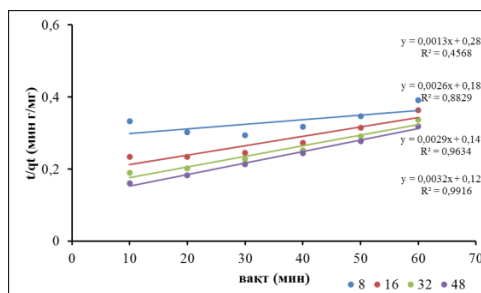
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$$

Dastlabki sorbsiya darajasi ($t=0$) quyidagicha topiladi

$$h = k_2 q_e^2$$

Keltirilgan tenglamalarda k_2 tezlik konstantasi, q_e - ma'lum massali sorbentga yutilgan metall ionlarining miqdori (mg g^{-1}), t -vaqt (daq).

Cu^{2+} ionining PAN asosidagi poliamfolitga sorbsiyalanish jarayoni kinetikasi t/q_e va t ga bog'liqlik grafidagi psevdodikinchi tartibli kinetik parametrlarini topish orqali baholandi (2-rasm).



2-rasm. PAN asosidagi poliamfolitga Cu^{2+} ion sorbsiyasining psevdodikinchi tartibli kinetik modeli

PAN asosidagi poliamfolitga Cu^{2+} ionining sorbsiyalanish jarayoni kinetikasi natijalaridan (2-rasm) foydalanib topilgan tezlik konstantalari (q_1 va q_2) va korrelatsiya koeffitsientlari (R^2) quyidagi jadvalda keltirilgan.

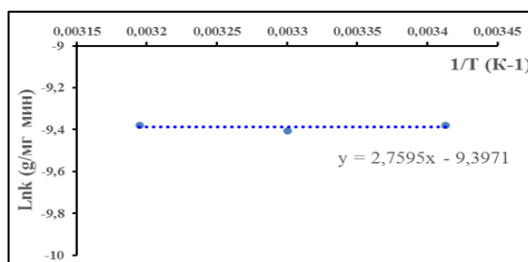
Sorbsiya jarayonida faollanish energiyasi

Eritmalardagi adsorbsiya konstantasi qiymatining harorat ta'sirida o'zgarishini Arrheniusning qo'yidagi tenglamasi orqali ifodalanadi.

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

Bu yerda: A_0 eksponental faktor, E_a - faollanish energiyasi va q_2 (g/mg min) turli haroratlardagi psevdodikinchi tartibli kinetik konstanta.

Cu^{2+} ionlarining PAN asosidagi poliamfolitga adsorbsiyalanishi 293-313K oraliqda haroratga mos ravishda ortib borgan. Sorbsiya jarayonida faollanish energiyasini topish uchun $\ln k_2 - 1/T$ bog'liqlik grafigi tuzildi (3-rasm).



3-rasm. $\text{Ln}k_2$ ni $1/T$ ga bog'liqlik grafigi.

Keltirilgan rasmdan Cu^{2+} ionining PAN asosidagi poliamfolitga yutilishini hisoblab topilgan sorbsiya faollanish energiyasi qiymatlari quyidagi jadvalda keltirilgan.

Quyida keltirilgan jadvaldagi ma'lumotlar Cu^{2+} ionining PAN asosidagi poliamfolitga sorbsiyalanish jarayoni kinetikasi birinchi tartibli modelga nisbatan ikkinchi tartibli model ma'lumotlari yaxlitlikka yaqinligini ko'rish mumkin. Birinchi tartibli model parametrlar natijalari poliamfolitga dastlabki vaqtlarda Cu^{2+} ionlarining yutilishi tez sur'atlarda borganligini va so'ng sorbsiya tezligi sekinlashganligini kursatdi. Bunga sabab adsorbent yuzasida metall ionlari miqdori to'planishi va ionlar o'rtasidagi muvozanat yuzaga kelganligi bilan tushuntirish mumkin. Ikkinchi tartibli sorbsiya jarayoni grafigida (2-rasmda) korrelatsiya koeffitsienti birinchi tartibli adsorbtsiya korrelatsiya koeffitsentiga (R^2) nisbatan birga yaqin chiqqan va jadvaldagi kinetik parametrlar qiymatlari Cu^{2+} ionining PAN asosida olingan poliamfolitga yutilishi ikkinchi tartibli adsorbtsiya kinetikasiga buysinganligidan dalolat beradi. Bu esa sorbsiya jarayoniga ionlar tabiati bilan birga ionit tarkibidagi fosfit guruhlar ham ta'sir ko'rsatganligini bildiradi.

Jadval

PAN asosidagi poliamfolitga Cu^{2+} ion sorbsiyasining kinetik ko'rsatkichlari va faollanish energiyasi

Psevdo ikkinchi tartibli				Psevdo birinchi tartibli				E_a kJ/mol
C_0 mg/l	qex mg/g	q_{cal} mg/g	R^2	q_2 g/mg daq.	H g/mg daq.	q_{cal} mg/g	R^2	
8	153,1	769,2	0,872	0,000015	3,49	527,8	0,888	-0,090047
16	164,7	384,6	0,882	0,000036	5,38	491,7	0,939	-0,0930412
32	177,9	344,8	0,963	0,000057	6,79	507,4	0,931	-0,0928109
48	187,8	312,5	0,991	0,000085	8,25	501,3	0,910	-0,0907382

*Olib borilgan barcha tajribalar kamida uch marta bajarilib o'rtacha qiymatlari keltirilgan.

Xulosa. Mazkur olib borilgan kinetik tadqiqotlar asosida xulosa qilish mumkinki PAN asosida tarkibida azot va fosfor saqlovchi yangi poliamfolitga mis (II) ion saqlagan sun'iy eritmalaridan sorbsiyasi turli boshlang'ich konsentratsiya va haroratlarda o'rganish ushbu jarayon kinetik parametrlar qiymatlari Cu^{2+} ($R^2=0,872-0,991$) ionlarning poliamfolitga yutilishi ikkinchi tartibli adsorbtsiya kinetikasi qonuniyatlarini asosida borishini ko'rsatdi. Bu esa Cu^{2+} ionining PAN asosida olingan poliamfolitga sorbsiyalanishida metall ionlari bilan bir qatorda sorbent tarkibidagi azot va fosfor guruhlari ham ta'sir ko'rsatganligidan dalolat beradi. Sorbsiya jarayonida metall ionlarining faollanish energiyasi 22,943 kJ/mol. Metall ionlarining sorbsiyasi metall kationlari va ionit yuzasidagi $-\text{PO}_3\text{H}_2-$ guruhlari orasidagi elektrostatik ta'sir asosida boradi. Metall ionlarini saqlagan eritmalarida Cu^{2+} ionlarining gidratlangan radiusi yuqori bo'ladi. Shuning uchun metall ionlari va ionit yuzasidagi $-\text{PO}_3\text{H}_2-$ guruhlari o'rtasida kuchli elektrostatik tortishish yuzaga keladi.

ADABIYOTLAR

- Иванов В. А., Горшков В. И. 70 лет истории производства ионообменных смол. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2006. - Т.6. - Вып.1. - С. 5-31.
- А. Е. Tarasova, А. А. Grishchuk, S. V. Karpov, Y. V. Podval'naya, A. V. Chernyak, N. O. Garifulin, E. R. Badamshina. Study of the Formation of Hyperbranched Polyacrylonitrile under the Action of a New Initiating System Based on Bicyclic Tertiary Amine and Ethylene Oxide // Polymer Science, Series B, 2020, Vol. 62, No. 2, pp. 85–93
- Лейкин И. А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. Москва БИНОМ. 2015. С 15-21.
- В. Vandrabur, R. Tataru-Fărnuș, L. Lazăr, G. Gutt «Application of a strong acid resin as ionexchange material for water softening – Equilibrium and thermodynamic analysis». Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry 2012, 13 (4), p. 361-370
- Рожина Д. А., Пан Л. С., Маковеев А. С. Ионообменные свойства ВЮсорбентов на основе морских водорослей и ферросианидов железа и цинка, селективных к ионам сезия // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2014.–Т. 19. №. 5.С. 1458-1461
- Inamuddin M.L. Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. - New York – London: Springer Dordrecht Heidelberg, 2012. - 560 p.
- Bekchanov D.J., Sagdiyev., Mukhamediev M.G. Study sorption of heavy metals nitrogen- and-phosphorus containing polyampholytes. // Journal American Journal of Polymer Science America. 2016 N.6. P. 46-49
- Паршина И.Н., Стряпков А.В. Исследование процесса десорбции меди и цинка из катионита КУ-2×8 // Вестник ОГУ, 2004.-№1. С. 97-100.
- Модификация гиалуроновой кислоты. Курбанов Х.Г., Ахмедова Н.Н., Сагдиев Н.Ж., Турсунмуратов О.Х., Универсум: химия и биология, 32-36
- Tursunmuratov O. X. (2022). Vermikulit asosida olingan ionitga statik sharoitda oraliq metall ionlarining sorbsiyasi. Science and Education, 3(12), 182-188.
- Nishat Nahid, Ahmad Sharif, Ahamad Tansir. // Synthesis, characterization and antimicrobial studies of newly developed metal-chelated epoxy resins // Appl. Polym. Sci. - 2006. - Vol. 101. № 3. - P. 1347-1355.

12. Smanova, Z.A., Gafurova, D.A., Savchikov, A.V. //Disodium 1-(2-pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An immobilized reagent for iron(III) determination// Russian Journal of General Chemistrythis link is disabled, 2011, 81(4), str. 739–742.
13. Гафурова Д. А. Хақимжонов Б.Ш., Мусаев У.Н. Модификация полиакрилонитрильного волокна нитрон диметилгидразином. // Вестник Национального университета Узбекистана. 2010. №4. С. 31-34
14. Adsorption of Benzene Vapor in Polyacrylonitrile (PAN)/(VMT) Vermiculite Composite Materials Makhkamov B., Makhkamova N., Shakhidova D., Gafurova D. AIP Conference Proceedings, 2022, 2432, 050047
15. Пахомов П. М. и др. Высокопрочные и высокомолекулярные полимерные волокна. – Твер: ТвГУ, 2012. – 327 с.
16. D.N.Shaxidova. Poliakrilonitril asosidagi yangi anionlarning fizik kimyoviy xossalari. Dissertasiya avtoteferati. 2020 yil.
17. Rustamov, M.K., Gafurova, D.A., Karimov, M.M., Bekchonov, D.Z., Mukhamediev, M.G.//Application of ion-exchange materials with high specific surface area for solving environmental problems// Russian Journal of General Chemistry, 2014, 84(13), pp. 2545–2551
18. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Сорбция ионов свинца (II) нового поликомплексона содержащий amino-и сульфогруппы // Главный редактор: Ахметов Сайранбек Махсутович, д-р техн. наук; Заместитель главного редактора: Ахмеднабиев Расул Магомедович, канд. техн. наук; Члены редакционной коллегии. – 2022. – С. 48.



UDK: [556.3]:551.71(575.18)

Mamajon POZILOV,
Jizzax politexnika instituti v/b professori, k.f.n
Alisher ABDULLAYEV,
Jizzax politexnika instituti assistenti
E-mail: alisher3058364@gmail.com

JizDPU Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori(PhD), dotsent D.Muradova taqrizi asosida

HAYDARKO'L-TUZKON-ARNASOY TEXNOGEN OB'EKTI SUVINING KIMYOVIY TARKIBINING SHAKLLANISHI

Аннотация

Ushbu maqolada Sirdaryo daryosi yuqorisida joylashgan suv omborlarida oqar suv va kollektor-drenaj suvlarining intensiv oqimi Mirzacho'l voxasidagi Haydarko'l-Tuzkon-Arnasoy texnogen ob'ektini hosil qilganligi, ammo suvning kimyoviy tarkibi kollektor-drenaj suvining oqishi natijasida hosil bo'lganligi bayon etilgan. Haydarkol-Tuzkon-Arnasoy ko'llari tizimidagi suvning minerallanishi ham suv havzasining uzunligi va chuqurligiga, yilning vaqtiga qarab o'zgaradi. Tuz kontsentratsiyasining eng katta o'sishi yoz oylarida (14,8 g/l), bug'lanishning ko'payishi sodir bo'lganda kuzatiladi.

Kalit so'zlar: Minerallanish, kontsentratsiya, texnogen ob'ekt, kollektor-drenaj suvi, chiqindi suv.

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ АЙДАРКУЛЬ-ТУЗКАН-АРНАСАЙСКОГО ТЕХНОГЕННОГО ОБЪЕКТА

Аннотация

В данной статье показано, что интенсивный сток воды и коллекторно-дренажных вод в водохранилищах, расположенных в верхней части бассейна реки Сырдарья в Голодностепском регионе сформировал Айдаркуль-Тузкан-Арнасайский техногенный объект, однако химический состав воды связан с стоком коллекторно-дренажных вод. Минерализация воды в системе озер Айдаркуль-Тузкан-Арнасай также изменяется в зависимости от длины и глубины водоема, времени года. Наибольшее увеличение концентрации соли наблюдается в летние месяцы (14,8 г / л) при повышенном испарении.

Ключевые слова: Минерализация, концентрация, техногенный объект, коллекторно-дренажная вода, сточные воды.

FORMATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE WATER OF THE MAN-MADE OBJECT AYDARKUL-TUZKAN-ARNASAY

Annotation

In this article, the intensive flow of water and collector-drainage water in reservoirs located in the upper Syrdarya river formed the man-made object Aydarkul-Tuzkon-Arnasoy in the Mirzachul region, but the chemical composition of the water was formed by the leakage of collector-drainage water. The mineralization of water in the Haydarkol-Tuzkon-Arnasay Lakes system also varies depending on the length and depth of the watershed, time of year. The greatest increase in salt concentration is observed in the summer months (14.8 g / l), when an increase in evaporation occurs

Key words: Mineralization, concentration, man-made object, collector-drainage water, wastewater.

Ma'lumki, Mirzacho'l voxasi shimolida 1969-yilda gidrometeorologik xavfli toifaga kiruvchi tabiiy favqulodda hodisa natijasida Haydarko'l-Tuzkon-Arnasoy texnogen ob'ekti vujudga kelgan. Bu hodisa natijasida bepoyon Haydarko'l va Arnasoy past-takisliklari va Tuzkon ko'li, yaylovlar va dehqonchilik maydonlari suv bilan to'lgan. Bu hodisa 1969-yildagi halokatli suv yilida, Chordara suv omboridan 21 km³ dan ortiq suv oqizilishi natijasida sodir bo'lgan[1, 2].

O'tgan davr mobaynida ushbu texnogen ob'ekt (Mirzacho'l voxasining shimolidagi hodisaning uzoq muddatli davomi) atrof-muhitga salbiy ta'sir ko'rsatdi, bu erda favqulodda ekologik vaziyatning shakllanishi bilan bog'liq bo'lgan er usti va er osti suvlarining holatining o'zgarishi sodir bo'ldi, ya'ni suv resurslarining ifloslanishi va hududni suv bosishi kuzatildi[3-8]. Bu aholi va iqtisodiyot (ayniqsa, qishloq xo'jaligi) uchun murakkab va hilma-hil muammolarni keltirib chiqardi. Lekin hech kim texnogen ob'ektning atrof-muhitning turli tarkibiy qismlariga ta'sirini maqsadli ravishda o'rganmagan. Shu munosabat bilan Haydarko'l-Tuzkon-Arnasoy texnogen obyektining Mirzacho'l vohasining gidrogeologik sharoitiga ta'sirini o'rganish dolzarb muammo hisoblanadi.

Mirzacho'l voxasi o'zlashtirilgach, kollektor-drenaj suvlarining oqizilishi 1957 yildagi 82 million m³ dan 1968 yildagi 880 million m³ ga ko'tarilib, alohida kichik suv omborlari o'rimga Haydarko'l, Tuzkan va Arnasoy ko'llari hosil bo'ldi. Natijada ko'lda suv sathi 10 m ga, Haydarko'l sho'r botqog'ida taxminan 22 m ga ko'tarilgan, yuqori Arnasoy ko'lida esa suv chiqishi natijasida 2-3 metrga pasaygan.

Chordara suv omboridan ortiqcha suvni Haydarko'l-Tuzkon-Arnasoy ko'llar tizimiga oqizish 1993-yilda boshlangan. Boshgidromet ma'lumotlariga ko'ra, agar 90-yillarning boshlarida Tuzkon ko'lining suv sathi 237 m atrofida bo'lsa, 1998 yil iyul oyida u 244,2 m, ya'ni 6,7-7,0 metr yuqori va keyinchalik 247 m ni tashkil etdi. Shu bilan birga, yangi suv bilan to'ldirilgan hududlarning umumiy maydoni 1047 km² ni tashkil etdi va avtomobil yo'llari, suv quduqlar va baliq ovlash lagerlarini suv bosishiga olib keldi. 1996 yilgacha Chordara suv omboridan ko'l tizimiga chiqarilgan suv hajmi juda katta edi, ya'ni 1993 yil -

2,6 km³, 1994 yil - 9,2 km³, 1995 yil - 4,0 km³, keyin -2000 - 2,6 km³ va 2003 yildan boshlab har yili taxminan 1,0-2,0 km³ suv tashlanmoqda. Umuman olganda, hozirgi vaqtda ko'llar tizimida 30,0-33,0 km³ suv mavjud.

Boshgidromet ma'lumotlariga ko'ra, 2005 yilda texnogen ob'ektdagi suv sathi 247 m, ko'llar kaskadining maydoni 3,7 ming km², suv massasi hajmi 33 km³ dan ortiq bo'lganligi aniqlandi, suv sathining tebranishi 0,8 m ga yetdi. Qish-bahorda Chordaradan oqizishlar hisobiga suv sathi oqizilishlar hajmiga mutanosib ravishda ko'tarilgan. Maksimal suv sathi may oyida kuzatilgan. Yoz-kuz davrida, suv sathining maksimal pasayishi 0,5-0,7 m oralig'ida sodir bo'lgan.

Texnogen ob'ektning ko'l suvi sathi va gidrokimyoviy rejimiga Chordara suv omboridan oqiziq, Mirzacho'l voxasidan kollektor-drenaj suvlari, atmosfera yog'inlari, Nurota tog' oldi va Mirzacho'l voxasi etaklaridan er osti suv oqimi sezilarli darajada ta'sir qiladi.

Qili tashlamasi Sangzor daryosining tabiiy davomi bo'lib, ortiqcha suv oqimi va selni Tuzkon ko'liga olib boradi, yilning barcha davrida u orqali sug'orish maydonlaridan drenaj va chiqindi suvlar quyiladi. Qili oqizmasi Sarkisov nomidagi Janubiy Mirzacho'l kanali zonasidan drenaj oqimini ham oladi.

Qili tashlamasi katta suv kollektoridir. Uning suv o'tkazish qobiliyati 80 m³/sek. Tuzkon ko'liga oqib tushadigan yillik suv hajmi 170 million m³ (2018 yil ma'lumoti). Qliga oqiziladigan suvning yillik hajmi 249 mln. m³ ni tashkil etadi, shundan 242 mln. m³ drenaj-tashlandiq suvlaridir. Bundan tashqari, eng yirik sun'iy sug'orish inshootlari mavjud: Kirov magistral kanali (KMK) va Sarkisov nomidagi Janubiy Mirzacho'l kanali (JMK).

KMK uzunligi 116 km bo'lgan yirik sug'orish inshooti bo'lib, foydalanishga 1913 yil qabul qilingan. Kanalning suv o'tkazish quvvati 230 m³/sek ga etadi. Kanalning butun uzunligi tuproqli kanalda qurilgan.

Sarkisov nomidagi JMK uzunligi 128 km bo'lgan sharqdan g'arbga keng yo'nalishda oqib o'tadi va Jizzax shahri shimolidagi Mirzacho'l voxasining janubi-g'arbiy chegarasida tugaydi. JMK ning o'tkazish quvvati 360 m³/sek. Kanaldan tashlamalar ham bor - bular Oqbuloq va To'kursoyning halokatli tashlandiqlari. Falokatli tashlama markaziy shoxobchadan 20 km masofada, Oqbuloq oqizmasi YuR-18 kanalining 68-piketida va JMKdan To'kursay oqizmasi 118 km da joylashgan. Ikkala oqizma ham irrigatsiya tarmog'iga aylantirilgan va sug'orish uchun ishlatiladi. Oqbuloq va To'kursay tashlamalari JMK ustida hosil bo'lgan sel oqimlarini qabul qilib, bu suvlarni Qili tashlamalarida, ya'ni Tuzkon ko'liga oqizadi.

Gidromeliorativ ekspeditsiyasi ma'lumotlariga ko'ra, Markaziy Mirzacho'l kollektoridagi oqim 1,3 million m³ dan oshadi (1998 yil). Turli manbalarga ko'ra, hozirgi vaqtda Mirzacho'l voxasidan keladigan kollektor va drenaj suvlarining o'rtacha yillik hajmi 2,0 km³ ni tashkil qiladi.

Yuqorida ta'kidlanganidek, texnogen ob'ektning ko'l suvlarining sathi va gidrokimyoviy rejimiga Chordara suv omboridan oqizish, Mirzacho'l voxasidan kollektor-drenaj suvlari, atmosfera yog'inlari, Nurota tog' oldi va Mirzacho'l etaklaridan er osti oqimi sezilarli darajada ta'sir qiladi. Kimyoviy tahlillar natijalari shuni ko'rsatadiki, eng past minerallanish 1994, 1995, 1998, 2005, 2008, 2014 va 2019 yil oktyabr oylarida ko'lni to'yingan suv oqimlarining qo'shilish zonalarida, Tuzkan ko'lining sharqiy qismida 4,7 g/l qayd etilgan. Aniqlanishicha, Aydarko'l-Tuzkon-Arnasoy ko'l tizimining suv sifati Chordaradan tushadigan suvga bog'liq. Chordaraning chuchuk suvining umumiy minerallanishi 0,68 g/l ni tashkil etib, gidrokarbonat-natriyli tarkibga ega. Suvning qattiqligi 6,0-6,4 mg-ekv/l gacha bo'ladi. O.A.Alekin tomonidan taklif qilingan tasnifga ko'ra, Chordara suvi kimyoviy tarkibi bo'yicha quyidagi nisbat bilan tavsiflanadi: $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, bunda Na^+ va K^+ ionlari ustunlik qiladi.

Chordaradan chuchuk suvning tishushi suv havzalarining tuzsizlanishiga olib keldi. 1,5 km³ dan kam bo'lgan tashlamalar ko'llar tizimining sekin qisqarishiga olib keladi. Agar suv omboridan suv chiqarish to'xtatilsa, birinchi uch yilda ko'llardagi suv sathi yiliga 0,4-0,6 m ga kamayadi. Minerallanish darajasining suv sathi pasayishining dastlabki davrida yillik o'sishi 0,4-0,5 g/l ga baholanadi. Ushbu variant bilan, 2005 yil oxiriga kelib, ko'l sathi 242 m gacha pasaydi, o'rtacha sho'rlanish 8,6 g/l ga etdi va qurigan tubining maydoni 262 km² ni tashkil etdi. Chordara suv omboridan 1,5 km³ dan ortiq suv tashlanishi yangi er maydonlarini suv bosishiga olib keladi. Har bir keyingi 1 km³ suv sathini 0,2-0,3 m ga ko'taradi va 50-70 km² maydonni suv bosadi.

Bu vaqtda Arnasoy ko'lining sharqiy qismida joylashgan suv sifati 2,9 g/l va gidrokarbonat-natriyli tarkibga ega, suvning qattiqligi esa 7,1 mg-ekv/l ni tashkil qiladi. Arnasoy ko'lining g'arbiy qismida er usti suvlari tarkibida SO_4^{2-} (2,6 g/l) va Na^+ (1,7 g/l) ionlari juda ko'p bo'lib, suvning kimyoviy tarkibi quyidagi nisbat bilan tavsiflanadi: $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$. Maksimal minerallanish suv almashinuvi sekin bo'lgan suv tizimlari uchun xos bo'lib, 8,4 g/l dan 10,8 g/l gachani tashkil etadi. Biroq KMKdan suv aralastirishda suv tarkibida kuchli o'zgarish kuzatilmaydi.

Suvning minerallanishi va umumiy qattiqligining oshishi Markaziy Mirzacho'l kollektorining drenaj va chiqindi suvlari tarkibi bilan chambarchas bog'liq bo'lib, buning natijasida Arnasoy ko'li suvlarining kimyoviy tarkibi shakllanadi (1-jadval). Kollektorning drenaj va oqava suvlari minerallanishi (8,0-9,0 g/l) va qattiqligi (8,6-9,5 mg-ekv/l) ortishi aniqlangan. Suvning kimyoviy tarkibi sulfat-magniylidir. Kollektor chiqindi suvlari bilan aralashgandan keyin Arnasoy ko'li suvining minerallanishi 7,9 g/l gacha oshadi, tarkibi sulfatga aylanadi, suvning qattiqligi 8,4 mg-ekv/l ga etadi.

Haydarko'lning o'zida minerallanishning ortishi sharqiy qismidan (5,24 g/l) g'arbiy qismiga (8,62 g/l) kuzatiladi. Haydarko'l orolining janubiy qismida suvning minerallanishi deyarli o'zgaragan va 8,4-8,6 g/l ni tashkil qiladi, suvlarda ionlar o'rtasida quyidagi nisbat mavjud: $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ yoki $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$.

Haydarko'l-Tuzkon-Arnasoy ko'llar tizimi suvining ifloslanishi Qilidan oqiziladigan yer usti suvlari tarkibi bilan chambarchas bog'liq (1-jadval). Qili oqizmasi Sarkisov nomidagi JMK zonasidan drenaj oqimini ham oladi. Tuzkon ko'liga oqib tushadigan yillik suv hajmi 170 million m³ ni tashkil etadi, shundan 165 million m³ drenaj-chiqindi suvlardir. Shu munosabat bilan Tuzkan suvining sifati butunlay drenaj va chiqindi suvlarning sifatiga bog'liq bo'lib qoladi. Bu vaqtda drenaj-chiqindi suvlarning minerallanishi 10,2 g/l (maksimal 13,6 g/l) va xlor-natriy tarkibli, qattiqligi 12,0-13,5 mg-ekv/l. Drenaj-chiqindi suvlarni aralastirgandan keyin Tuzkan suvining minerallanishi 11,8 g/l gacha oshadi, tarkibi xlor-magniyga aylanadi, suvning qattiqligi 13,8 mg-ekv/l ga etadi. Bu murakkab jarayon natijasida Tuzkan suvi ion va molekular shaklida erigan moddalar, kolloid va dag'al dispers sistemalarni hosil qiladi.

1-jadval

Tashlanma kollektor-drenaj suvining kimyoviy tarkibi

№	Ob'ekt	Meneral-lanish g/l	pH	Meneralanish komponentlari, mg/l									
				Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
1	Markaziy Mirzacho'l kollektori	8,4-8,7	8,2	1035	745,2	16,9	800,6	934,0	0,5	1140,0	2985,0	4,9	684,5
2	Qili kollektori	9,6-10,2	8,8	1750	834,2	6,9	916,5	1225,4	0,7	3568,6	1420,5	1,8	365,6

Ko'p yillik kuzatishlar shuni ko'rsatdiki, Haydako'l-Tuzkon-Arnasoy ko'llar tizimidagi suvning mineralanishi suv xavzasi uzunligi va chuqurligi, yil vaqtiga qarab ham o'zgaradi. Tuz konsentratsiyasining eng katta o'sishi yoz oylarida (14,8 g/l), bug'lanishning ko'payishi sodir bo'lganda kuzatiladi. Suv mineralizatsiyasining ortishi ko'pincha suv xavzasi tubiga (18,6 g/l) tomon kuzatiladi.

Shunday qilib, Sirdaryo daryosi yuqori qismida joylashgan suv omborlarida intensiv suv oqizishlari va kollektor-drenaj suvlari natijasida Mirzacho'l mintaqasida Aydarko'l-Tuzkon-Arnasoy texnogen ob'ektini hosil qilgan, ammo suvning kimyoviy tarkibi kollektor-drenaj suvlarining oqishi natijasida shakllangan.

ADABIYOTLAR

1. Борисов В.А. Ресурсы подземных вод и их использование в народном хозяйстве. Т.:Фан, 1990.
2. Ишанкулов Р., Норов А.Т., Акилов Д. Перспективы получения подземных вод для водоснабжения сельских населенных пунктов Зааминского района Джизакской области «Гидрогеологические и инженерно-геологические исследования в Узбекистане» Тр. ГИДРОИНГЕО –Ташкент: САИГИМС 1992 – с.43-54.
3. Позиллов М. Н. Структурно-гидрогеологический анализ формирования подземных вод Санзарских месторождений //Журн.«Вестник ТашИИТа». – 2008. – №. 1. – С. 68.
4. Позиллов М. Н., Каримова Ф. С., Муллажоннова З. С. Структурно-гидрогеологический анализ формирования подземных вод Северо-Нуратинского и Санзарского месторождений //Academic Research in Educational Sciences, 2021, 2(10), 638-644.
5. Позиллов М. Н., Каримова Ф. С., Холмунинова Д. А. Нарушение естественных процессов активного водообмена голодностепского региона и его воздействие на изменение рационального использования ресурсов подземных вод //Universum: химия и биология. – 2022. – №. 2-1 (92). – С. 5-9.
6. Позиллов М. Н., Каримова Ф. С., Жўраева У. Б. Қ. Жиззах вилоятида оқар сувлардан фойдаланишнинг истиқболли йўллари //Academic research in educational sciences. – 2022. – Т. 3. – №. 1. – С. 482-488.
7. Pozilov M.N., Qurbanova L.M., Ibrohimova Z.I. The Structural-Hydrogeological Analysis of Formation of Underground Waters//Eurasian Research Bulletin, May, 2022.
8. Pozilov M.N., Holmuminova D.A., Karimova F.S. Change of hydrogeological conditions of golodnostep region in connection with violation of the natural products of water supply //Akademica Globe: Inderseience Research. Volume 3, Issue 2, Feb, 2022.
9. Narziqulovich, P. M., Abulqosimovich, A. A., & Bobur Ulug'bek o'g, M. (2023). PROBLEMS OF PROVIDING CLEAN DRINKING WATER TO THE POPULATION OF JIZZAKH REGION. *TA'LIM VA RIVOJLANISH TAHLILI ONLAYN ILMYI JURNALI*, 3(1), 102-107.
10. Narziqulovich, P. M., & Abulkosimovich, A. A. (2023). POLLUTION CHARACTERISTICS OF SANGZOR RIVER WATER. *Ethiopian International Journal of Multidisciplinary Research*, 10(09), 221-224.



УДК: 633.88:543.544

Илџ РУЗИЕВ,
PhD, доцент Самаркандского государственного университета
E-mail: ruziyev78@inbox.ru
Дилдора КИЛИЧЕВА,
Магистрант Самаркандского государственного университета
Абдукодир МУХАМАДИЕВ,
PhD, доцент Самаркандского государственного университета
Зулхумор АБДУРАИМОВА,
бакалавр Самаркандского государственного университета

На основании отзыва доктора химических наук Абдурахманова Э.А, профессор Института биохимии СамГУ

ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ФЛАВОНОИДОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Аннотация

Исследовано хроматографическое удерживание некоторых производных флавоноидов в условиях обращено-фазового варианта ВЭЖХ. Определены факторы удерживания при различных составах элюента (CH_3OH , фосфатный буфер и H_2O). Исследовано взаимосвязь между строением, свойствами и хроматографическим удерживанием некоторых флавоноидов.

Ключевые слова: флавоноиды, элюент, ВЭЖХ, высокоэффективная жидкостная хроматография, фактор удерживания, поток элюента, зависимость удерживания от состава элюента.

BA'ZI FLAVONIDLARNI YUSSX USUL BILAN XROMATOGRAFIK USHLANISHNING O'ZIGA XOS XUSUSIYATLARI

Аннотация

Ba'zi flavonoid hosilalarining xromatografik ushlanishi murojaat fazali YuSSX sharoitida o'rganilgan. Turli xil eluent tarkiblari (CH_3OH , fosfat buferi) uchun ushlab ushlanish omillari aniqlangan. Ba'zi flavonoidlarning tuzilishi, xossalari va xromatografik ushlanishi o'rtasidagi bog'liqlik o'rganilgan.

Kalit so'zlar: flavonoidlar, elyuent, YuSSX, yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi, ushlanish omili, elyuent oqimi, ushlanishning elyuent tarkibiga bog'liqligi.

FEATURES OF CHROMATOGRAPHIC RETENTION OF SOME FLAVONOIDS BY HPLC METHOD

Annotation

The chromatographic retention of some flavonoid derivatives was studied under reverse-phase HPLC conditions. Retention factors were determined for different eluent compositions (CH_3OH , phosphate buffer). The relationship between the structure, properties and chromatographic retention of certain flavonoids has been studied.

Key words: flavonoids, eluent, HPLC, high-performance liquid chromatography, retention factor, eluent flow, dependence of retention on the composition of the eluent.

Введение. В современной аналитической химии широко применяется высокоэффективный метод — высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), представляющая собой специальное применение при анализе флавоноидов. Флавоноиды представляют собой группу природных соединений, обладающих выраженными биологическими свойствами и широким спектром применения, от фармацевтики до пищевой промышленности. Однако, для полноценного их исследования и выделения требуется точный и эффективный метод хроматографического разделения.

В настоящее время высокоэффективная жидкостная хроматография — один из наиболее перспективных методов используется для анализа биологически активных вещества, в частности изохинолины, а также выявить взаимосвязь «структура-свойство-активность».

Многие гетероциклические соединения, широко используются в биохимии и медицине в качестве антиоксиданты, ингибиторы, они входят в состав ряда натуральных вещества и лекарства, обладающие антигипертензивное, антибактериальное, противовирусное, противоопухолевое и другие виды фармакологического действия [1].

В настоящее время высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) представляет собой метод, обладающий большим потенциалом для надежного изучения закономерностей удержания сложных соединений, которые трудно испаряются и чувствительны к теплу. Этот метод особенно ценен при исследовании биологических объектов, содержащих биологически активные вещества. Среди них флавоноиды, такие как дигидрокверцетин (ДКВ) и дигидрокемпферол (ДКФ), обнаруживают широкий спектр биологической активности, включая антиоксидантные, противоопухолевые, противоаллергические, противовоспалительные, капилляроукрепляющие, гепатопротекторные [7-11] и другие свойства. Оценка содержания флавоноидов в экстрактах лекарственных растений становится ценным источником информации о перспективах использования растительного сырья в фармацевтике.

Определению флавоноидов с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в научной литературе посвящено огромное количество опубликованных работ. Однако в подавляющем большинстве из них приводятся результаты применения ВЭЖХ при определении состава флавоноидных комплексов природных объектов. И, несмотря на серьезные усилия в определении взаимосвязи между структурой и удерживанием веществ в хроматографии [5], значительных успехов применительно к удерживанию флавоноидов нами в научной литературе не обнаружено. Проблема, по нашему мнению, связана с тем, что попытки связать удерживание сорбатов в случайно выбранной хроматографической системе (т.е. с некоторым типом стационарной фазы и при некотором составе подвижной фазы) с каким бы то ни было параметром сорбата бесперспективны. Применение метода относительного анализа удерживания [3, 4] показывает, что линии трендов для различных веществ на карте разделения определяются двумя ортогональными факторами: положением точки конвергенции (являющейся функцией строения вещества) и наклоном линии тренда (также являющимся функцией строения вещества).

В теории жидкостной хроматографии к настоящему времени известно значительное число моделей удерживания, связывающих параметры хроматографической системы с различными электронными и физико-химическими характеристиками сорбатов, такими, как поляризуемость, ван-дер-ваальсов объем или площадь поверхности молекул, фактор гидрофобности, индексы молекулярной связанности, молекулярная масса или температура кипения, и др. [2, 6]. Однако, в такой сложной многокомпонентной системе, которую представляет собой хроматографическая колонка, заполненная сорбентом, и через которую движется поток элюента с растворенным в нем сорбатов (или смесью сорбатов) учесть все многообразие взаимодействий в условиях жидкостной хроматографии оказывается достаточно сложно.

Целью нашей работы явилось изучение влияния состава элюента на хроматографическое удерживание некоторых флавоноидов, оптимизации условий анализа рутина и кверцетина с применением ВЭЖХ, а также в количественной оценке их содержания в экстрактах лекарственных растений.

Объектами исследования были выбраны рутин и кверцетин.

Закономерности удерживания флавоноидов, в частности, рутина и кверцетина исследовали в условиях ВЭЖХ.

Эксперимент был выполнен на жидкостном хроматографе "Agilent 1200 Series Rapid Resolution LC System" с УФ детектором. Детектирование проводили при длине волны 254 нм. Сорбентом служил Exlipse XDB C-18, размер частиц 5 мкм. Размеры хроматографической колонки 4.0x250 мм. Объем подвижной фазы в колонке принимали равным объему удерживания нитрита натрия. В качестве элюентов применяли смесь ацетонитрил – вода с содержанием ацетонитрила от 15 до 40% (по объему). Для приготовления подвижной фазы использовали дистиллированную воду и ацетонитрил. Элюирование проводили в изократическом режиме; объемный расход элюента составлял 400 мкл/мин. Растворы сорбатов (концентрации 10-4 моль/л) готовили растворением индивидуальных образцов в соответствующей подвижной фазе; пробу вводили в количестве 20 мкл. Для изучения влияния природы подвижной фазы на хроматографическое удерживание в качестве элюента применяли смесь ацетонитрила с водой в разных объемных соотношениях (60:40, 70:30, 75:25, 80:20, 85:15).

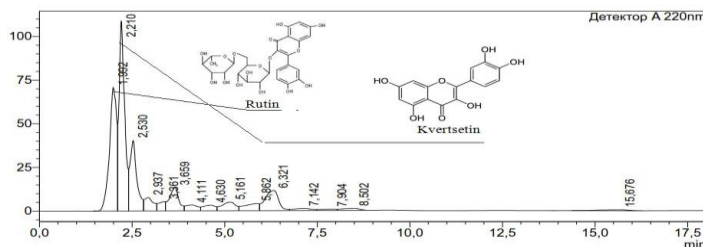


Рисунок 1. Хроматограмма смеси флавоноидов (состав элюента: CH_3CN /фосфатный буфер = 30:70)

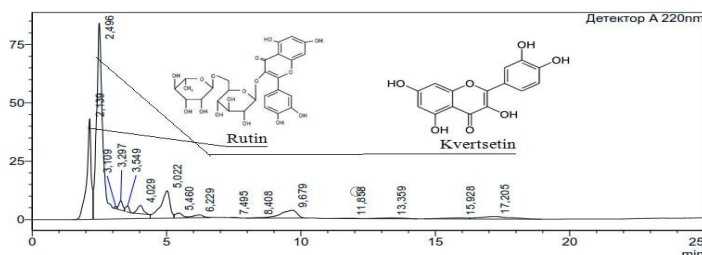


Рисунок 2. Хроматограмма смеси флавоноидов (состав элюента: CH_3CN /фосфатный буфер = 20:80)

Наилучшей селективностью к исследуемым соединениям обладает система с объемным содержанием органического модификатора (CH_3OH) в элюенте равным 30 %. Экспериментальные данные показали, что при содержании в элюенте 40% метанол сорбаты быстрее элюируются из колонки, что сопровождается пониженной селективностью такой хроматографической системы к рассматриваемым соединениям.

Увеличение концентрации фосфатного буфера с 70 до 80% приводит к возрастанию характеристик удерживания и высокой селективностью такой системы к изучаемым соединениям.

При этом были определены оптимальные условия разделения смеси экстрактов флавоноидов: элюент - ацетонитрил:фосфатный буфер = 20:80, скорость подвижной фазы - 1 мл/мин. Детектор УФ, длина волны 220 нм. Хроматограмма смеси, полученной в этих условиях, представлена на рисунках 1 и 2.

На основании полученных результатов можно отметить, что найденные оптимальные условия обеспечивают высокую эффективность ($N = 3287$; ВЭТТ = 0,03 мм), селективность ($\alpha=1,28$) и полное разделение ($R_s=2,75$). Время разделения 18-25 минут.

Нами было выявлено, что при постоянной концентрации ацетонитрила в элюенте удерживание сильно зависит от природы заместителей и от их взаимного расположения.

Обсуждение результатов. Особенности хроматографического поведения флавоноидов гидроксильная и карбонильная группы считаются полярными группами, рост их числа в молекуле должен приводить к росту гидрофильности сорбатов. Но для удерживания флавоноидов в ОФ ВЭЖХ все не так просто. Например, в работе [4], в которой сопоставлено удерживание 34 флавоноидов на стационарной фазе μ Bondapak C18 в подвижных фазах на основе смесей метанола с водой, подкисленных уксусной кислотой, удерживание 3,3',4',7-тетрагидроксофлаванона (фустина) оказалось меньше удерживания дигидроксифлаванона (ДФК), отличающего от фустина дополнительной ОН-группой. При этом удаление из ДПК карбонильной группы сказывается в резком уменьшении удерживания получающихся при этом диастереомерных катехинов. В принципе, объяснить такой эффект можно, если предположить относительную липофильность связанных водородной связью карбоксильной и гидроксильной

Свойства флавоноидов могут изменяться неодинаково при введении одних и тех же функциональных групп в различные положения каркаса молекулы. Наконец, точечный анализ удерживания любых соединений ненадежен, поскольку часто при смене состава подвижной фазы изменяется порядок элюирования аналитов.

Из изученных соединений менее всего удерживается рутин: при увеличении содержания ацетонитрила в подвижной фазе до 30 об.% время выхода этого соединения совпадает с «мертвым» временем. Установлено, что удерживание соединений возрастает по мере уменьшения содержания ацетонитрила в подвижной фазе. Так, например, рутин практически не удерживается на колонке при содержании ацетонитрила в подвижной фазе более 30%, а время выхода рутина увеличивается от 1,5 до 2,5 мин при уменьшении содержания ацетонитрила от 50 до 25%. На основании анализа данных по влиянию состава подвижной фазы на удерживание некоторых флавоноидов сделан вывод (табл. 1), что в исследуемой хроматографической системе за приемлемое время анализа (менее 20 мин) возможно разделение следующих смесей флавоноидов: 1) при соотношении в подвижной фазе ацетонитрила и 0,1%-го водного раствора H_3PO_4 20:80, рН=4,5: рутин, кверцетин, (время анализа 20 мин); 2) при соотношении в подвижной фазе ацетонитрила и 0,1%-го водного раствора H_3PO_4 30:70, рН 4,5: рутин, кверцетин (время анализа 10 мин).

Таблица 1.

Время и факторы удерживания исследованных флавоноидов в различных составах подвижной фазы.

Вещество	Подвижная фаза (CH_3CN /Фосфатный буфер)			
	20/80		30/70	
	t_R , сек	k	t_R , сек	k
Кверцетин	149,76	0,103	132,6	0,138
Рутин	128,34	0,087	119,52	0,112

Из анализа как видно из таблицы 1, наилучшей селективностью по отношению к изучаемым соединениям обладает система с объемом органического модификатора (CH_3CN) в элюенте, равным 20%.

Экспериментально показано, что если в элюенте содержится 20 % ацетонитрила, то сорбаты элюируются из колонки медленнее, что приводит к увеличению селективности такой хроматографической системы по отношению к рассматриваемым соединениям. Уменьшение концентрации фосфатного буфера с 80 до 70% приводит к снижению удерживаемости, высокой селективности изучаемых соединений и их разделения, что хорошо видно по данным хроматограммы, полученным в таблице 1.

Количество ацетонитрила в элюенте и функциональные группы в веществах, а также их взаимное расположение сильно зависят от характера удерживания исследуемых веществ.

Таким образом, ВЭЖХ представляет собой эффективный метод для хроматографического разделения и анализа флавоноидов. Его преимущества в высокой чувствительности, скорости анализа и точности делают его важным инструментом в исследованиях флавоноидов. Дальнейшие исследования в этой области позволят расширить наше понимание структуры и биологической активности различных флавоноидов, что в свою очередь может привести к разработке новых применений в медицине и пищевой промышленности. Исследование влияния структуры сорбатов на хроматографическое удерживание и сорбции некоторых флавоноидов как рутина и кверцетина методом ВЭЖХ на неполярном сорбенте показало, что наиболее выраженное разделение смеси производных азотсодержащих гетероциклов протекает при соотношении компонентов бинарной подвижной фазы ацетонитрил/вода (30/70 % об.).

Выводы.

1. Разработан быстрый и весьма воспроизводимый метод определения рутина и кверцетина в метанольных экстрактах лекарственных растений. Этот метод может быть применен для стандартизации препаратов на основе указанных данных о флавоноидах.

2. Исследование сорбции некоторых флавоноидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на неполярном сорбенте показало, что наиболее избирательно этот процесс протекает при соотношении компонентов бинарной подвижной фазы ацетонитрил/фосфатный буфер (30/70 % об.) в изократическом режиме.

3. Исследовано хроматографическое поведение некоторых производных рутина и кверцетина в условиях ВЭЖХ при использовании в качестве элюента смеси вода – фосфатный буфер в различных объемных соотношениях. Изучено влияние условий хроматографирования и структуры сорбатов на хроматографическое удерживание этих соединений.

4. Методом ВЭЖХ установлено присутствие основных некоторых флавоноидных веществ в метанольной фракции *Sophora raphanistrum* растительного средства. Установлено количественное содержание в *Sophora raphanistrum* рутина, кверцетина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kh R. I., Bebitova K. E., Kilicheva D. M. Influence of chromatography conditions on the retention of some isoquinoline and pyrimidinone derivatives //World Bulletin of Management and Law. – 2023. – Т. 21. – С. 91-93.

2. Рузиев И. Х., Тошматова Р. В. Особенности удерживания некоторых азотсодержащих гетероциклических соединений //Kimyo va tibbiyot: nazariyadan amaliyotgacha. – 2022. – С. 227-229.
3. Héberger K. // J. Chromatogr. A. 2007. Vol. 1158, pp. 273-305.
4. Дейнека В.И. // Ж. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 511-516.
5. Karpov S.I., Matveeva M.V., Selemenev V.F. // Russian Journal of physical Chemisnry A. 2001. Vol. 75. No 2. pp. 266-271.
6. Рузиев И. Х., Журакулов Ш. Н. Физико-химические закономерности хроматографического удерживания некоторых производных ряда изохинолина //Научный вестник. СамГУ. – 2019. – №. 5. – С. 117.
7. Колхир В.К., Тюкавкина Н.А., Быков В.А. и др.//Хим.фарм.журнал. 1995. №9. С.61-64.
8. Тарасова Е.А.//Практическая фитотерапия. 1999. №1. С. 37-41.
9. Тюкавкина Н.А., Руленко И.А., Колесник Ю.А.//Вопросы питания. 1997. №6. С. 12-15.
10. Bronner C., Landry Y.//Agents Actions. 1985. Vol. 16(3-4), P. 147-151.
11. Chu S.C., Hsieh Y.S., Lin J.Y.//J.Nat.Prod. 1992. Vol. 55(2), P. 179-183.



УДК: 8.08:537.297.13(384.4)

Зульфия САБИТОВА,

Магистрантка Ташкентского международного химического университета

E-mail: sabitova-9191@mail.ru

Кодиржон БОБОЕВ,

Гематологический республиканский специализированный научно-практический медицинский центр.

Д.т.н., профессор

Полвонжии ГАНИЖОНОВ,

Ф.Ж.С.Т.И Доцент кафедры физиологии

По материалам отзыва Мирзарахметовой Д., доцента Ташкентского международного химического университета.

"THE FUNCTION OF GENES RESPONSIBLE FOR THE BIOTRANSFORMATION OF XENOBIOTICS IN THE PROGRESSION OF TUMORS IN ACUTE LEUKEMIA" (LITERATURE REVIEW)

Annotation

Relevance: The significance of the problem lies in the fact that oncogenesis, like any pathogenetic process, is formed due to the activity of systemic genes in the gene network. Oncogenes and suppressor genes play the main role in this network, while other genes, including those involved in the biotransformation of xenobiotics, function as modifiers of the main genes

Key words: Oncogenesis, gene network, suppressor genes, xenobiotic biotransformation, modifier genes, MDR1 gene, C3435T gene polymorphism, acute leukemia.

"ФУНКЦИЯ ГЕНОВ, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА БИОТРАНСФОРМАЦИЮ КСЕНОБИОТИКОВ, В ПРОГРЕССИРОВАНИИ ОПУХОЛЕЙ ПРИ ОСТРОМ ЛЕЙКОЗЕ" (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Аннотация

Актуальность: Значимость проблемы заключается в том, что онкогенез, как и любой патогенетический процесс, формируется за счет активности системных генов в геной сети. Основную роль в этой сети играют онкогены и гены-супрессоры, в то время как другие гены, включая те, что участвуют в биотрансформации ксенобиотиков, выполняют функцию модификаторов главных генов [3].

Ключевые слова: Онкогенез, геной сеть, гены-супрессоры, биотрансформация ксенобиотиков, гены-модификаторы, ген MDR1, полиморфизм гена C3435T, острый лейкоз.

"O'TKIR LEYKEMIYADA O'SMALARNING RIVOJLANISHIDA KSENOBIOTIKLARNING BIOTRANSFORMATSIYASI UCHUN MAS'UL BO'LGAN GENLARNING VAZIFASI" (ADABIYOTLARNI KO'RIB SHIQISH)

Аннотация

Dolzarbli: muammoning ahamiyati shundaki, onkogenez, har qanday patogenetik jarayon singari, gen tarmog'idagi tizimli genlarning faolligi tufayli hosil bo'ladi. Ushbu tarmoqda onkogenlar va bostiruvchi genlar asosiy rol o'ynaydi, boshqa genlar, shu jumladan ksenobiotiklarning biotransformatsiyasida ishtirok etadiganlar asosiy gen modifikatorlari vazifasini bajaradi [3].

Kalit so'zlar: Onkogenez, gen tarmog'i, bostiruvchi genlar, ksenobiotik biotransformatsiya, modifikator genlar, mdr1 geni, c3435t gen polimorfizmi, o'tkir leykemiya.

Введение. Гены "внешней среды", такие как ген MDR1, отвечающий за метаболизм и инактивацию ксенобиотиков, часто выступают в качестве модификаторов онкогенеза. Мутации в гене MDR1, такие как вариант C3435T, которые приводят к снижению функции соответствующего фермента гликопротеина, рассматриваются как факторы риска возникновения опухолевых клеток различной природы. У людей с ослабленной функцией генотипа процессы инактивации и детоксикации ксенобиотиков, включая промышленные и сельскохозяйственные яды, а также лекарственные средства, происходят медленно [8].

Цель исследования. Определить влияние полиморфизма C3435T гена MDR1 на формирование и прогрессирование опухолевых клеток при острой форме лейкоза и разработать метод детекции данного полиморфизма на основе ПЦР для использования в диагностике и прогнозировании заболевания.

Задачи исследования: Включают подбор и оптимизацию тестовых систем, изучение частоты распределения вариантов полиморфизма C3435T гена MDR1, а также оценку его вклада в формирование опухолевых клеток и их прогрессию при остром лейкозе.

Предмет исследования. Предметом исследования послужили образцы венозной крови обследуемых и ДНК.

Материалы и методы исследования. Материалами данного исследования явились статьи, тезисы, авторефераты взятые из медицинских сайтов PubMed, Elsevier, Google academia, Cyberleninca. Произведен их ретроспективный анализ.

Практическая значимость: Исследования заключается в использовании разработанного метода на основе ПЦР для анализа генетической предрасположенности к острым лейкозам. Роль полиморфизма гена C3435T гена MDR1 в развитии опухолей гемопоэза может быть использована как диагностический и прогностический маркер для выявления групп риска развития острого лейкоза.

Данная статья предоставляет обзор тактик лечения пациентов с индолентными патологиями (ИП), эссенциальной тромбоцитозом (ЭТ) и первичной миелофиброзом (ПМФ), сосредоточившись на выборе стратегий в зависимости от риска тромбгеморрагических осложнений и ответа на проводимое лечение. Основные методы лечения включают кровопускания, ацетилсалициловую кислоту или клопидогрел для профилактики тромботических осложнений, и дополнительную терапию для предотвращения развития осложнений [11].

Существенные изменения в понимании биологии острых лейкозов в последние десятилетия произошли благодаря увеличению аналитических возможностей лабораторной диагностики: совершенствованию метода иммунофенотипирования, развитию новых чувствительных молекулярно-цитогенетических методов, включая флюоресцентную гибридизацию *in situ* (FISH), полимеразную цепную реакцию (ПЦР) с анализом целевых участков генов и секвенирование следующего поколения (NGS). Годы активного прицельного изучения патогенеза острых лейкозов, становления и развития диагностических и лечебных стратегий этого заболевания одновременно стали временем объединения фундаментальных открытий в биологии и биотехнологии в целом. Интенсивная расшифровка механизмов нормального кроветворения началась несколько десятилетий назад [3].

В современной медицине клеточная терапия становится все более признанным методом лечения различных заболеваний, особенно онкологических. За последние годы было разработано множество форм иммунотерапии, среди которых моноклональные антитела, ингибиторы контрольных путей (*checkpoint inhibitors*), генетически модифицированные дендритные клетки, противоопухолевые вакцины, онколитические вирусы, интерлейкин-27, натуральные киллеры (NK-клетки) и адаптивная иммунотерапия. В сравнении с тремя основными методами лечения онкологических заболеваний - хирургическим вмешательством, лучевой терапией и химиотерапией, иммунотерапия является относительно новым направлением. Развитие молекулярной биологии, генетики и иммунологии позволяет не только получать новые знания о функционировании иммунной системы, но и уточнять уже имеющиеся данные о способах воздействия на нее [7].

Ф-негативные миелопролиферативные новообразования (МПН) относятся к группе редких онкогематологических заболеваний, характеризующихся длительным индолентным течением. Эпидемиологические данные о таких заболеваниях значительно разнятся в различных географических регионах и периодах исследований. Прорыв, сделанный в начале 2000-х годов в понимании патогенеза МПН, позволил детально разработать подходы к их дифференциальной диагностике и лечению, что заметно улучшило прогноз пациентов с Ph-негативными МПН. Несмотря на то, что эти подходы зарегистрированы в Российских клинических рекомендациях, врачи по-прежнему сталкиваются с препятствиями при их интеграции в медицинскую практику [5].

С момента первого упоминания в 1948 году о краткосрочной ремиссии лейкоза, индуцированной химиотерапией, детский острый лимфобластный лейкоз (ОЛЛ) стал надежной моделью улучшения выживаемости среди пациентов с раком. Это обеспечивается постоянным совершенствованием эффективности полихимиотерапии (ПХТ), стратификацией групп риска и индивидуализацией лечения в соответствии с клиническими и биологическими характеристиками пациентов, а также ранним откликом на терапию [12].

Истинная полицитемия (ИП) представляет собой хроническое миелопролиферативное заболевание, связанное с поражением стволовой клетки, характеризующееся мутацией в гене JAK2 рецепторов цитокинов. Это приводит к пролиферации мие-лоидного ростка кроветворения, возможному экстрамедуллярному кроветворению, тромботическим осложнениям и возможной трансформации в постполицитемический миелофиброз или бластную трансформацию. Ранее данное заболевание называли истинной эритремией, красной эритремией, болезнью Вакеза и другими синонимами, но наиболее широкое распространение получило название истинная полицитемия. Это название подчеркивает важность дифференциальной диагностики с вторичными формами эритроцитоза [1].

Острый миелобластный лейкоз (ОМЛ) представляет собой наиболее распространенный гемобластоз среди взрослых, частота которого составляет от 3 до 4 случаев на 100 тысяч населения. Большинство пациентов с ОМЛ выявляются в возрасте старше 60 лет. Это заболевание является клинически гетерогенной группой, характеризующейся патологической пролиферацией предшественников клеток, что приводит к блокировке их нормального созревания, подавлению дифференцировки и активации антиапоптотических путей, увеличивая объем лейкоэмических клеток [6].

Работа представляет собой исследование, посвященное оценке прогностического значения комбинации цитогенетической группы риска и молекулярно-генетических показателей при лечении острой лимфобластной лейкемии (ОЛЛ) у детей. Авторы данного исследования выбрали первоначальный подход, основанный на выделении генетических групп риска по работе А. Моорман и коллег, и применили его для оценки прогностической ценности у детей, получавших лечение согласно протоколам группы Москва—Берлин (МВ) [15].

Молекулярная диагностика сегодня занимает ключевое место в сфере медицины, особенно в онкологии, поскольку возникновение онкологических заболеваний напрямую связано с накоплением мутаций в ДНК. В настоящее время для анализа нуклеотидной последовательности ДНК применяются традиционные методы, такие как секвенирование по методу Сэнгера, пиро-секвенирование и аллель-специфическая ПЦР [10].

Исследование направлено на прогнозирование эффективности цитостатической терапии и определение риска возникновения рецидива у пациентов, страдающих от острого миелоидного лейкоза (ОМЛ). Улучшение качества медицинской помощи в случае тяжелых онкогематологических заболеваний, таких как ОМЛ, является важным аспектом, и для этого необходимо предвидеть течение заболевания и риск его возврата. Обычно до начала индукционной терапии рассматриваются такие факторы риска, как возраст пациента, количество лейкоцитов и характер молекулярно-генетических изменений. Однако, в постремиссионном периоде выбор прогностических маркеров ограничен. Целью данного исследования было определить клиническую значимость уровня металлопротеиназы-9 (ММП-9) в плазме аспиринов костного мозга пациентов с ОМЛ в качестве предиктора характера течения заболевания в постиндукционном периоде [8].

Данная работа представляет собой обзор существенных изменений в терапевтической концепции лейкологии. В отличие от предыдущего фокуса на продлении жизни, сейчас основной целью стало достижение длительной безрецидивной выживаемости, приравненной к общей продолжительности жизни. Авторы подчеркивают, что эффективность лечения острых лейкозов непосредственно зависит от нескольких факторов: целенаправленного

воздействия цитостатиков или эпигенетической терапии, точной сопроводительной терапии и адекватного трансфузионного обеспечения. Важным также является непрерывный мониторинг эффективности лечения с использованием современных методов оценки минимальной остаточной болезни [9].

Исследование активирующих мутаций генов (NRAS, KRAS, FLT3, JAK2, CRLF2) в сигнальных каскадах RAS/RAF/MEK/ERK и JAK/STAT при В-клеточном остром лимфобластном лейкозе (В-ОЛЛ) у взрослых пациентов в рамках российских многоцентровых исследований ставит целью изучить генетические особенности заболевания. Исследование включило 119 взрослых пациентов с В-ОЛЛ, проведенных в проспективной и ретроспективной манере. Группа с BCR-ABL1-негативным В-ОЛЛ состояла из 93 пациентов (48 женщин и 45 мужчин от 17 до 59 лет), которым предоставлена терапия по протоколам ОЛЛ-2009, ОЛЛ-2016. Группа с BCR-ABL1-позитивным В-ОЛЛ включала 26 пациентов (16 женщин и 10 мужчин от 23 до 78 лет), лечившихся по протоколам ОЛЛ-2009 и ОЛЛ-2012 с ингибиторами тирозинкиназ. Методы молекулярного анализа включали секвенирование по Сэнгеру для исследования мутаций NRAS, KRAS, FLT3, JAK2, CRLF2 и фрагментный анализ для обнаружения внутренних тандемных повторов (ITD) гена FLT3. Экспрессия белка CRLF2 анализировалась методом проточной цитофлуориметрии [2].

Рассмотренная работа подчеркивает важность внебольничной пневмонии, вызванной *Klebsiella pneumoniae*, как серьезной угрозы, особенно для пациентов с онкогематологическими заболеваниями. Она уточняет, что данное заболевание характеризуется повышенной степенью резистентности к антибактериальным препаратам, что усиливает его патогенность, особенно у иммуносупрессированных пациентов. Работа обращает внимание на широкий разброс летальности при внебольничной пневмонии, вызванной *Klebsiella pneumoniae*, у пациентов с острыми лейкозами, который составляет от 18 до 72% [13].

Данная статья обращает внимание на потенциальные риски развития эпилептических приступов, связанных с применением различных антибактериальных, противогрибковых и противовирусных препаратов у пациентов, перенесших трансплантацию гемопоэтических стволовых клеток (ТГСК). Основываясь на литературных данных и метаанализе, в статье описаны различные препараты и их связь с развитием эпилептических приступов. Некоторые антибактериальные препараты, такие как линезолид, имипенем и карбапенемы, ассоциированы с увеличенным риском возникновения эпилептических приступов у пациентов после трансплантации. Кроме того, исследования указывают на потенциальную ассоциацию эпилептических приступов с противогрибковыми препаратами и даже использованием антибиотиков при краниотомии. Авторы также подчеркивают важность учета межлекарственных взаимодействий, которые могут увеличивать риск развития эпилептических приступов, а также ухудшать общий прогноз заболевания [14].

Вывод. Обзор литературы, представленный в данной работе, представляет значимый вклад в исследование и применение комбинированного подхода, включающего цитогенетические и молекулярно-генетические данные для предсказания результатов лечения острой лимфобластной лейкемии (ОЛЛ) у детей. Он подчеркивает значимость индивидуализированного подхода к лечению рака и указывает на потенциальные направления для дальнейших исследований в данной области.

Современная молекулярная диагностика играет ключевую роль в медицине, особенно в онкологии, поскольку развитие онкологических заболеваний напрямую связано с мутациями в ДНК. Несмотря на то, что традиционные методы анализа ДНК, такие как метод Сэнгера, пиро-секвенирование и аллель-специфическая ПЦР, ориентированы на обнаружение распространенных мутаций, они имеют свои ограничения в точности и производительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдулкадыров К. М. и др. Современные представления о диагностике и лечении истинной полицитемии //Вестник гематологии. – 2015. – Т. 11. – №. 1. – С. 4-46.
2. Бальжанова Я. Б., Савченко В. Г. Роль интерлейкина-3 и его рецептора в патогенезе острых лейкозов //Гематология и трансфузиология. – 2020. – Т. 65. – №. 3. – С. 335-350.
3. Баранова О. Ю., Ширин А. Д. Современный взгляд на патогенез, диагностику и лечение отдельных редких вариантов острых лейкозов //Клиническая онкогематология. Фундаментальные исследования и клиническая практика. – 2022. – Т. 15. – №. 4. – С. 307-326.
4. Зарубина К. И. и др. Исследование активирующих мутаций генов сигнальных каскадов RAS/RAF/MEK/ERK и JAK/STAT при В-клеточных острых лимфобластных лейкозах взрослых //Терапевтический архив. – 2020. – Т. 92. – №. 7. – С. 31-42.
5. Иванова М. О. и др. Ph-негативные миелолифолиферативные новообразования: проблемы диагностики и терапии в России на примере Санкт-Петербурга //Клиническая онкогематология. Фундаментальные исследования и клиническая практика. – 2021. – Т. 14. – №. 1. – С. 45-52.
6. Козич Ж. М., Новик Д. К., Смирнова Л. А. Прогностическое значение молекулярно-генетических маркеров при остром миелобластном лейкозе //Медицинские новости. – 2015. – №. 9 (252). – С. 4-6.
7. Кувшинов А. Ю. и др. Современные представления о CAR T-клеточной терапии //Вестник гематологии. – 2019. – Т. 15. – №. 2. – С. 4-13.
8. Лесниченко И. Ф. и др. Клиническое значение уровня матриксной металло-протеиназы-9 (ММП-9) в плазме аспиринов костного мозга больных острым миелоидным лейкозом //Вестник гематологии. – 2017. – Т. 13. – №. 3. – С. 49-49.
9. Мамасаидов Ж.Т., & Ганижонов П.Х. (2023). Морфофункциональные изменения слизистых оболочек пищеварительного тракта при стессе. Central Asian Journal of Medical and Natural Science, 4(5), 541-546. Retrieved from <https://cajmns.centralasianstudies.org/index.php/CAJMNS/article/view/1860>
10. Новикова Е. И., Снигирева Г. П. Секвенирование «нового поколения»(NGS): применение для молекулярно-генетических исследований в онкологии //Вестник Российского научного центра рентгенорадиологии Минздрава России. – 2016. – Т. 16. – №. 1. – С. 6.
11. Паровичникова Е. Н., Савченко В. Г. Российские многоцентровые исследования по лечению острых лейкозов //Терапевтический архив. – 2019. – Т. 91. – №. 7. – С. 4-15.

12. Румянцев А. Г. Эволюция лечения острого лимфобластного лейкоза у детей //Педиатрия. Журнал им. ГН Сперанского. – 2016. – Т. 95. – №. 4. – С. 11-22.
13. Сахаров В. И. и др. Особенности клинического течения тяжелой внебольничной пневмонии, вызванной *Klebsiella pneumoniae* у пациентов с острым лейкозом //Здравоохранение Таджикистана. – 2023. – №. 4. – С. 76-82.
14. Скиба Я. Б. и др. Остро возникшие симптоматические эпилептические приступы при проведении трансплантации гемопоэтических стволовых клеток //Эпилепсия и пароксизмальные состояния. – 2021. – Т. 13. – №. 1. – С. 65-82.
15. Цаур Г. А. и др. Использование комбинации цитогенетических факторов риска и молекулярно-генетических показателей, выявляемых методом множественной лигазно-зависимой амплификации зондов, для прогнозирования исходов лечения острого лимфобластного лейкоза из В-линейных предшественников у детей не дает существенных преимуществ по сравнению с изолированной оценкой делеций в гене IKZF1 //Российский журнал детской гематологии и онкологии. – 2018. – №. 1. – С. 34-43.
16. Krajinovic M. et al. Polymorphisms in genes encoding drugs and xenobiotic metabolizing enzymes, DNA repair enzymes, and response to treatment of childhood acute lymphoblastic leukemia //Clinical cancer research. – 2002. – Т. 8. – №. 3. – С. 802-810.
17. Croom E. Metabolism of xenobiotics of human environments //Progress in molecular biology and translational science. – 2012. – Т. 112. – С. 31-88.
18. Guengerich F. P. Pharmacogenomics of cytochrome P450 and other enzymes involved in biotransformation of xenobiotics //Drug development research. – 2000. – Т. 49. – №. 1. – С. 4-16.
19. Abou-Donia M. B. Metabolic biotransformation of xenobiotics //Mammalian Toxicology. – 2015. – С. 101-129.



UDK: 547.1:621.792.053:661.174

Rustam SADIKOV,
O'zbekiston Respublikasi FVV Favqulodda vaziyatlar muammolari
va yong'in xavfsizligi ilmiy-tadqiqot instituti bo'limi boshlig'i
E-mail: jamshidxalilov885@gmail.ru

Fayzulla NURQULOV,
Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti t.f.d., prof.

Abdulahad DJALILOV,
Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti k.f.d., akademik.

Qarshi muxandislik iqtisodiyot instituti "Umumiy kimyo" kafedrasi mudiri Narzullayev Akmal. Taqrizi asosida

MAHALLIY XOMASHYOLAR ASOSIDAGI KARBOMID VA AMMOFOS ASOSIDAGI AK-1 MARKALI OLIGOMER ADDUKT OLIISH, OLINGAN MATERIALLARNING OLOVBARDOSHLIGINI OSHIRISH

Annotatsiya

Mahalliy xomashyolar asosidagi karbomid va ammfos asosida addukt olindi, uning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganildi. Olingan tadqiqotlar natijasida AK-1 oligomerning oquvchanligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: karbomid, ammfos, oquvchanlik, bosim, unum, zichlik.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕРНОГО АДДУКТА МАРКИ АК-1 НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА И АММОФОСА НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ, ПОВЫШАЮЩЕГО ОГНЕСТОЙКОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация

Получен аддукт на основе карбамида и амфоса на основе местного сырья, изучены его физико-химические свойства.

Ключевые слова: карбамид, амфос, текучесть, давление, выход, плотность.

PREPARATION OF AN OLIGOMERIC ADDUCT OF THE AK-1 BRAND BASED ON UREA AND AMMOPHOS BASED ON LOCAL RAW MATERIALS, WHICH INCREASES THE FIRE RESISTANCE OF THE RESULTING MATERIALS

Annotation

An adduct based on carbamide and amphos based on local raw materials was obtained, its physico-chemical properties were studied.

Key words: carbamide, amphos, fluidity, pressure, yield, density.

Kirish. Sintetik polimer materiallar ayniqsa, poliolefinlar juda yonuvchan materiallardir. Poliolefinlar (PO) halq xo'jaligining barcha sohalarida keng qo'llaniladigan yirik tonnali sintetik polimer ekanligini bilgan holda, ularning yonuvchanligini kamaytirish kerak, chunki ular eng past o'tga chidamliligi va kislorod indeksiga (KI) 17,0 - 22,0% ega [1; 1-63b]. Polimer materiallarning yonishi materiallarning tabiati, kimyoviy tarkibi va tuzilishiga bog'liq. Odatda, yonish jarayonining dastlabki bosqichlari kuchsiz bog'larning uzulishi, uglevodorod bo'laklarining oksidlanishi, uglerod-uglerod va uglerod-element bog'larning hosil bo'lishi (kimyoviy tuzilishdagi geteroatomlar xolida) bilan belgilanadi, keyinchalik esa gazsimon va kondensatsiyalanadigan mahsulotlar hosil bo'lishiga olib keladi. Alanganish va yonish nuqtai nazaridan har qanday polimer material tarkibida "yoqilg'i", ya'ni termik parchalanishi va termik oksidlanishi mumkin bo'lgan fragmentlar mavjud. Bunday holda, o'z-o'zidan so'nish chegarasiga erishish ehtimoli, dissotsilanish energiyasining yuqori darajasiga ega bo'lgan issiqlik, oksidlanish va issiqlik urushi(toki) ta'siri ostida bog'lanish hosil bo'lishi bilan ortadi. Shunisi e'tiborga loyiqki, PO uchun termal oksidlanish va yonish jarayonida hosil bo'lgan uglerod-kislorod aloqalarining dastlabki uglerod-uglerod birikmalaridan oshib ketishi qayd etilishi mumkin. Shu munosabat bilan, juda ko'p miqdordagi oson oksidlanadigan obligatsiyalarga ega PO lar past KI darajasiga ega (~ 17,0%), polisulfonlarning KI esa ~ 33,7% bilan xarakterlanadi [2; 16-25b, 3; 328b].

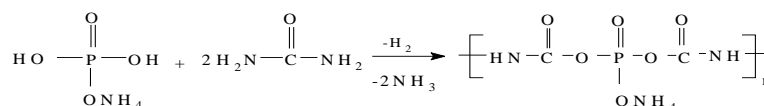
IHS Consulting ning 2020 yilgi bozor tadqiqotlariga ko'ra, yong'in dan himoyalovchi moddalarni iste'mol qilish so'nggi 4 yil ichida sezilarli darajada o'sdi. Xususan elektronika sohasida 2019 yildan 2025 yilgacha global miqyosda yillik o'sish sur'ati 2,7 foizga o'sishda davom yetadi. Antipirenlar asosan plastik va qatronlar sanoatida eng ko'p sarflanadi.



1-Rasm. Dunyoda ishlatiladigan organik va noorganik antipiren turlarining qisqacha tasnifi.

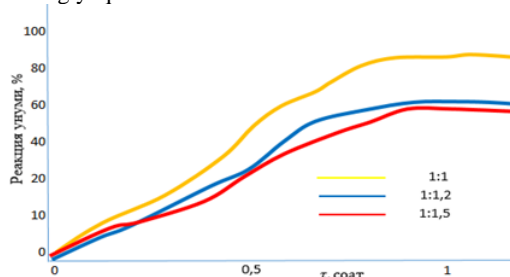
Tadqiqot obektlari va usullari.

AK-1 adduktining sintezi. Ammafos va karbamid natijasida olingan qattiq holatdagi oq rangli oligomer idish tubidan ajratib olinadi va xona haroratida quritiladi. Nazariy hisoblaganda hosil bo'lgan mahsulot unumi 85 % ni tashkil qiladi. Reaksiya quyidagicha boradi:



2-rasm. AK-1 ning hosil bo'lish reaksiyasi.

Keltirilgan grafikda AK-1 addukti hosil bo'lish unumining harorat va vaqt davomiyligiga bog'liqligi ko'rsatilgan (2-rasm). Grafikdan ko'rishimiz mumkinki eng yuqori unum harorat 160°S da 1 soat davomida erishiladi.



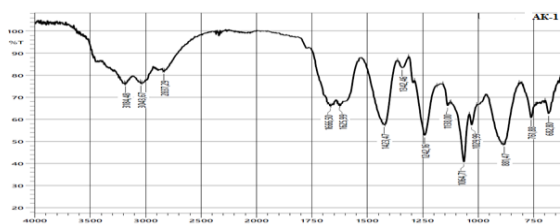
Rasm-3. 160°Sdagi reaksiya davomiyligining AK-1 adduktining chiqish unumi bilan bog'lik grafigi.

1- jadval
Tarkibida kislorod va fosfor saqlagan tiokol oligomerining chiqish unumining mollar nisbatiga bog'liqligi (160°S, tau=1 soat).

Monomerlarning mol nisbatlari	Reaksiyaning unumi, %	O'rtacha molekulyar massasi (krioskopik)	Tashqi ko'rinishi	Zichligi
Ammafos va karbamid AK-1				
1:1	85	860	Oq rangli oligomer	1,06
1:1,2	60	700		1,04
1:1,5	50	660		1,01

Ushbu olinayotgan oligomer olish uchun ammafos 1 soat davomida aralashtirib quyiladi. Keyin karbamid qo'shimchasidan qo'shiladi va reaksiya aralashmasi yana 1 soat davomida 160 °S da ushlab turiladi. Shundan so'ng sovutishga yo'naltiriladi va hosil bo'lgan oq tusli massa olinadi. Keyin u xona xaroratida quritiladi. Olingan oligomerining massasi umumiy massaning 85% tashkil etadi (nazariy hisoblaganda). AK-1 oligomerlarini sintez qilish jarayonida 160 °S haroratda reaksiya hosil bo'lishi unumining vaqtga bog'liqligi o'rganildi. Reaksiya vaqti 1 soat bo'lganda yuqori unum bilan AK-1 oligomer olingan (3-rasm). Shuningdek, tajribalar shuni ko'rsatdiki, AK-1 oligomeridan yuqori unum bilan sintez qilish uchun jadvalga muvofiq reaktivlarning ekvimolyar nisbatini olish zarur.

Natijalarni taxlil qilish. Keltirilgan 4-rasmda ammoniy fosfat va karbamid reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan AK-1 antipirinning IK-spektri berilgan. Bu yerda 1138,00 cm^{-1} sohalarda C-N guruhlarining assimetrik va simmetrik valent tebranishlari ko'zatilgan. 3043,67-3184,48 cm^{-1} yutilish sohasida NH_4^+ hos bo'lgan valent tebranishli keng polasini ko'rish mumkin. 1423,47 $^{-1}$ yutilish sohasida NH_4^+ hos bo'lgan deformasion tebranishli keng polasini ko'rish mumkin. C=O guruhning valent tebranishlariga tegishli yutilish polasalari IQ-spektrning 1666,5 cm^{-1} oralig'ida ko'zatiladi. NH- guruhiga tegishli bo'lgan tekis deformasion tebranishi 1625,99 $^{-1}$ yutilish sohasida namoyon bo'ladi. 1242,16 cm^{-1} yutilish sohasida P=O tegishli bo'lgan bog'langan molekulyar valent tebranishga mos soha mavjud. C-O-P tegishli bo'lgan yutilish sohasida 1064,71-1029 cm^{-1} sohasida ko'rish mumkin (4-rasm).



3-rasm. Ammafos+Karbomidning AK-1 ning IK-spektri.

2-Jadval.
Polietilen, AK-1 va alyuminiy gidroksid to'ldiruvchilar asosida olingan kompozitning oquvchanlik koeffitsenti. (GOST 11645-80), SOK 2,16 kg/10 daq, 190°C

№	Modifikatsiya	%	Suyuqlanmalarning oquvchanlik koeffitsenti (SOK)
1	PE	100	2,1
2	PE	79	2,48
	Stearin kislota	0,5	
	Dof	0,5	
	Alyuminiy gidroksid	10	
3	PE	69	2,12
	Stearin kislota	0,5	
	Dof	0,5	
	Alyuminiy gidroksid	20	
4	PE	59	2,05
	Stearin kislota	0,5	
	Dof	0,5	
	Alyuminiy gidroksid	30	

5	PE	49	1,91
	Stearin kislota	0,5	
	Dof	0,5	
	AK-1	10	
	Alyuminiy gidroksid	40	

2-jadvalda polietilenga 10 % AK-1 va 10 % alyuminiy gidroksid qo'shganimizda hosil bo'lgan kompazitning oquvchanlik koefitsenti polietilenga nisbatan 18 % ga ortadi.

Polietilenga 10 % AK-1 va 20 % alyuminiy gidroksid qo'shganimizda hosil bo'lgan kompazitning oquvchanlik koefitsenti polietilenga nisbatan 0,95 % ga ortadi.

Xulosa. Tatqiqotlar natijasida mahalliy xomashyolar asosidagi karbomid va ammofos asosida AK-1 addukt olindi va uning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganildi. Olingan oligomerning oquvchanligi 0,95% dan 18 % gacha ortganligi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

- Каприелов, С.С. Модифитсирование бетоны нового поколения: реальность и перспектива / С.С. Каприелов, В.Г. Батраков, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1999. – № 6. – С. 6-10.
- Каприелов, С.С. Влияние органоминерального модификатора МБ-50С на структуру и деформативность цементного камня и высокопрочного бетона / Каприелов, С.С., Карпенко, Н.И., Шейнфельд, А.В., Кузнецов, Е.Н. // Бетон и железобетон. – 2003. – № 3. – С. 2-7.
- Каприелов, С.С. Микрокремнезем: классификация; основные факторы механизма действия; влияние на структуру и свойства цементного камня / С.С.Каприелов // Химические добавки и их применение в технологии производства сборного железобетона. – М.: Сентралний Российский Дом Знаний, 1992. – С.62-68.
- Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С.С.Каприелов // Бетон и железобетон. – 1995. – № 4. – С. 16-20.
- Каприелов, С.С. Модифитсирование высокопрочные бетоны классов В80 и В90 в монолитных конструкциях / С.С. Каприелов, В.И. Травуш, Н.И.Карпенко, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян, Й.А. Киселева, О.В Пригоженко //Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 9-13.
- Каприелов, С.С. Тузилиши и свойства высокопрочных бетонов, содержащих комплексный органоминеральный модификатор "Эмбелит" / С.С.Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян, В.Г. Дондуков // Бетон и железобетон – пути развития. – М.: мат-ли второй Всероссийской Международной конф. по бетону и железобетону, 2005. – т. 3. – С. 657-671.
- Каприелов, С.С. Новые бетоны и технологии в конструкциях висотных зданий / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Г.С. Кардумян, Й.А. Киселева, О.В.Пригоженко // Висотные зданий. – 2007. – № 5. – С. 94-101.
- Каприелов, С.С. Обеспечение термической трещиностойкости массивных фундаментных плит из модифитсированных бетонов нового поколения/ С.С. Каприелов, А.В Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1995. – № 6. – С. 2-6.
- Каприелов, С.С. Опыт применения высокопрочных бетонов / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, А.Г. Ферджулян, А.В. Пахомов, М.Й. Лившин //Монтаж и спетсиальные работы в строительстве. – 2002. – № 8. С. 33-37.
- Кардумян, Г.С. Получение высокопрочных бетонов из самовиравнивающихся смесей / Г.С. Кардумян, А.В. Батудаева // Бетон и железобетон в III-м тысячелетии. – Ростов-на-Дону: Материали III-й Международной научно-практической конференции, 2004. – Т. 1. – С. 239-247.
- Хисматов Р.Г., Сафин Р.Г., Д.В., Романчева И.С.Казан Термическое разложение древесины при кондуктивном подводе тепла. Монография | Издательство КНИТУ 2015 г.112 стр.



УДК 547.538.241.661.727.82.728.85.362

Санъат САМАТОВ,

Университет экономики и педагогики, (PhD)

E-mail: sanat10011990@mail.ru

Одилжон ЗИЯДУЛЛАЕВ,

Чирчикский государственный педагогический университет, (DSc)

Саида АБДУРАХМАНОВА,

Национальному университету Узбекистана имени Мирзо Улугбека, (PhD)

Гузал ОТАМУХАМЕДОВА,

Чирчикский государственный педагогический университет, (PhD)

Фарход БУРИЕВ,

Чирчикский государственный педагогический университет, (преподаватель)

Под рецензии профессор ТХТИ, д.т.н. А.Икромова

СИНТЕЗ КЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГАЛОГЕНОВЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

Аннотация

Синтез соответствующих кетонов окислением ацетиленовых спиртов, содержащих галогеновые заместители. В качестве объекта исследования ацетиленовые спирты, содержащие галогеновые заместители, в том числе 1-(2-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (**1a**), 1-(2,4-дихлорфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (**2a**), 1-(4-бромфенил)-3-фенилпропин-2-ол-1 (**3a**) ацетиленовые спирты были выбраны. Процесс окисления ацетиленовых спиртов **1a**, **2a** и **3a**, выбранных в качестве объекта исследования, впервые был проведен на открытом воздухе без присутствия катализатора. В результате образуются соответствующие кетоны, в том числе 1-(2-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 (**1b**), 1-(2,4-дихлорфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 (**2b**) и 1-(4-бромфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 (**3b**) синтезированы с различными выходами.

Ключевые слова: окисление, ацетиленовый спирт, кетон, биологическая активность, хроматография, галоген заместители.

SYNTHESIS OF KETONES BASED ON OXIDATION OF ACETYLENE ALCOHOLS CONTAINING HALOGEN SUBSTITUTETS

Annotation

Synthesis of the corresponding ketones by oxidation of acetylene alcohols containing halogen substituents. The object of study was acetylene alcohols containing halogen substituents, including 1-(2-chlorophenyl)-3-phenylpropyn-2-ol-1 (**1a**), 1-(2,4-dichlorophenyl)-3-phenylpropyn-2-ol-1 (**2a**), 1-(4-bromophenyl)-3-phenylpropyn-2-ol-1 (**3a**) acetylene alcohols were selected. The oxidation process of acetylene alcohols **1a**, **2a** and **3a**, chosen as the object of study, was carried out for the first time in open air without the presence of a catalyst. As a result, the corresponding ketones are formed, including 1-(2-chlorophenyl)-3-phenylpropyn-2-one-1 (**1b**), 1-(2,4-dichlorophenyl)-3-phenylpropyn-2-one-1 (**2b**) and 1-(4-bromophenyl)-3-phenylpropyn-2-one-1 (**3b**) were synthesized in various yields.

Key words: oxidation, acetylene alcohol, ketone, biological activity, chromatography, halogen substituents.

GALOGEN O'RINBOSARLAR SAQLAGAN ATSETILEN SPIRTLARINI OKSIDLASH ASOSIDA KETONLAR SINTEZI

Annotatsiya

Tarkibida galogen o'rinbosarlari bo'lgan atsetilen spirtlarini oksidlash yo'li bilan tegishli ketonlarni sintez qilish. Tadqiqot ob'ekti sifatida galogen o'rinbosarlar saqlagan atsetilen spirtlari, jumladan 1-(2-xlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**1a**), 1-(2,4-dixlorfenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**2a**) va 1-(4-bromofenil)-3-fenilpropin-2-ol-1 (**3a**) asetilen spirtlari tanlangan. Tadqiqot ob'ekti sifatida tanlangan **1a**, **2a** va **3a** atsetilen spirtlarining oksidlanish jarayoni birinchi marta katalizator ishtirokisiz ochiq havoda o'tkazildi. Natijada, 1-(2-xlorofenil)-3-fenilpropin-2-on-1 (**1b**), 1-(2,4-dixlorfenil)-3-fenilpropin-2-on-1 (**2b**) va 1-(4-bromofenil)-3-fenilpropin-2-on-1 (**3b**) kabi mos ravishdagi turli unumdorlikda hosil bo'ldi.

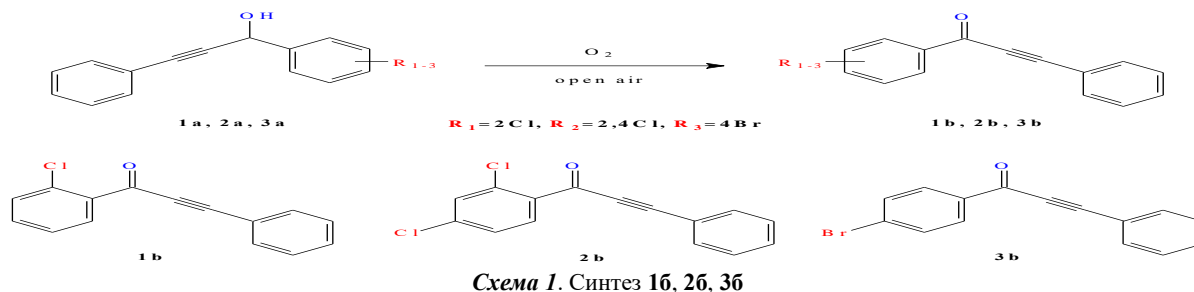
Kalit so'zlar: oksidlanish, atsetilen spirti, keton, biologik faollik, xromatografiya, galogen o'rinbosarlar.

Введение. Ацетиленовые спирты, образующиеся в результате реакций образования связей С-С в органическом синтезе, служат важной основой в синтезе тонкой химии и биологически активных веществ, а также в области фармацевтики и производства натуральных продуктов [1, 2]. Поэтому в последние годы возрос интерес химиков к изучению свойств ацетиленовых спиртов. Распространенным методом синтеза альдегидов и кетонов является окисление алкенов, при котором симметричные дизамещенные алкены окисляются с образованием альдегидов, а несимметричные дизамещенные или тризамещенные алкены окисляются с образованием кетонов. Единственным промышленно используемым методом синтеза альдегидов, основанным на окислении, является гидроформилирование алкенов. В этом методе алкены реагируют с окисью углерода и водородом в присутствии сложных металлических катализаторов, таких как октакарбонилдикоальбат, при высокой температуре и давлении с образованием альдегидов. При синтезе кетонов окисляются вторичные спирты [3]. Для каталитического окисления ацетиленовых спиртов O₂ металлическую медь

считают активной, поскольку медь содержит каталитически активный центр различных ферментов (например, галактозооксидазы), катализирующих реакцию превращения [4]. Разработка синтетических катализаторов процессов окисления является важным средством повышения эффективности реакций [5]. Разрабатываются аэробные окисления, основанные на биомиметических подходах к активации O_2 [6]. Продолжаются также исследования по аэробному замещению стехиометрических окислений путем разработки упрощенных имитаторов галактозооксидазы для окисления первичных и вторичных спиртов [7, 8]. Х. Боран и его научная группа провели исследования по поиску альтернативных механистических путей окисления спиртов, заполняющих систему Cu/TEMPO. Они сообщили об успешных исследованиях этого подхода, которые привели к созданию практического медного катализатора аэробного окисления различных активированных и неактивированных спиртов. В своем исследовании они провели аэробное окисление 1-октанола в присутствии 4 мол% $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ и 5 мол% DBED. Однако выход реакций был очень низким. Реакции проводили в присутствии ароматических аминов, таких как пиридин, NMI и DMAP, выход увеличивался до 92% (время реакции 3 ч) [9]. Окисление первичных и вторичных спиртов обычно проводят стехиометрическими количествами неорганических окислителей, в частности реагентов хрома (VI) [10]. Учитывая, что эти реагенты дороги, образуют большое количество отходов тяжелых металлов, а проводимые реакции часто проводятся в невыбранных растворителях, в постоянном поиске более чистых («зеленых») технологий были проведены стехиометрические исследования диклороксида (O_2) или перекиси водорода. осуществляют на окислительных процессах, используемых в качестве окислителей [11]. А. Шелдон и его сотрудники сообщили об очень эффективном аэробном окислении спиртов с активированными и неактивными гидроксильными группами в воде растворимым катализатором [12].

- Материалы и методы. В качестве объектов исследования были выбраны спирты **1a**, **2a** и **3a**. Сначала взяли ацетиленовый спирт **1a** (чистота 98%) в количестве 37 г (0,015 моль) и поместили в широкогорлую колбу Эрленмейера емкостью 200 мл (марка Duran 200/79/50/131) для окисления при температуре 20 °С. Продолжительность реакции процесса окисления составила 144 часа. Затем смесь окисленных ацетиленовых спиртов растворяли в 75 мл дихлорметана. Полученный раствор упаривали на ротаторном испарителе (торговая марка "Heidolph-VAP Value") в течение 2 часов. После выпаривания органический катализатор сначала фильтровали через небольшой силикагелевый фильтр с последующим градиентным элюированием смесью гексан:дихлорметан. Образцы фракций, собранных при градиентном элюировании, анализировали методом тонкослойной хроматографии. Среди проб был обнаружен кетон 1-(2-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 (**1b**), образующийся при окислении **1a**, и эту смесь сначала упаривали, а затем фракционировали перегонкой. Выход реакции составил 36% (13,5 г). По этому методу также были окислены ацетиленовые спирты **2a** и **3a**. В результате синтезирован соответствующий кетон 1-(2,4-дихлорфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 (**2b**) с выходом 58,3% и 1-(4-бромфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 (**3b**) кетон синтезирован с выходом 36,1%.

Результаты и обсуждение. В данной работе впервые описан процесс окисления 1-(2-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 [13], 1-(2,4-дихлорфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 [13] и 1-(4-бромфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 [13] ацетиленовых спиртов. Процесс окисления проводился на открытом воздухе без катализатора и сильных окислителей. Схема реакции следующая (Схема 1).



Изучен ряд факторов, влияющих на процесс окисления ацетиленовых спиртов, в том числе влияние температуры и продолжительности реакции на процесс окисления. Сначала было изучено влияние температуры на процесс (рисунок 1). Реакции окисления проводились с интервалом -20 °С ÷ -60 °С. Окисление ацетиленовых спиртов, выбранных в качестве объекта исследования, при температуре -20 °С практически не наблюдалось. При повышении температуры реакции окисление ацетиленовых спиртов было относительно высоким и выход продукта увеличивался. Когда температура достигла 60 °С, уровень окисления резко снизился.

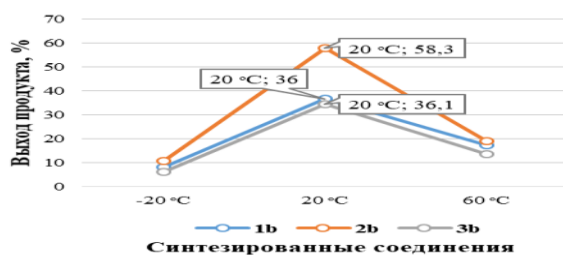


Рисунок 1. Влияние температуры на окисление ацетиленовых спиртов (продолжительность реакции 144 часа)

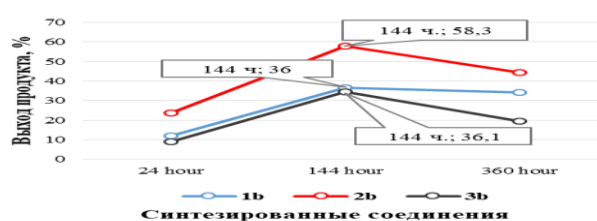


Рисунок 2. Влияние времени реакции на окисление ацетиленового спирта (температура 20 °С)

Ацетиленовые спирты, синтезированные на основе бензальдегида и его производных, легко окисляются по сравнению с другими органическими соединениями под действием кислорода воздуха. При этом производительность процесса окисления бывает низкой или высокой в основном в зависимости от времени нахождения спиртов на открытом воздухе, то есть продолжительности реакции.

В данном исследовании процесс окисления выбранных ацетиленовых спиртов первоначально проводился в течение 24 часов, максимальный выход продукта составил 23,7%, окисление практически не происходило. Реакцию снова продолжили, а время реакции установили на 144 часа, при этом продуктивность реакции окисления ацетиленовых спиртов значительно возросла. На основании полученного результата время процесса окисления было принято равным 360 часам, однако ожидаемый выход продукта был снижен (рисунок 2).

На образование кетонов влияет и природа заместителей в молекуле синтезированных в ходе исследования ацетиленовых спиртов. Хлор и бром галогены в молекуле ацетиленовых спиртов по-разному влияют на процесс реакции. Это зависит от их мезомерного или индуктивного воздействия на молекулу. В частности, углерод в карбонильной группе стабилизируется под действием заместителей электронодонорной группы бензольного кольца и дестабилизируется под влиянием электроноакцепторной группы.

В результате это положительно или отрицательно влияет на активность атома водорода в молекуле спирта. Если активность атома водорода в молекуле спирта высока, производительность процесса окисления высока, и наоборот, если активность атома водорода относительно мала из-за влияния заместителей, процесс окисления будет затруднен, и производительность будет низкой.

Строение синтезированных кетонов было подтверждено спектроскопическими методами ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C и получены следующие результаты:

1-(2-хлорфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 (**1b**)– R_f (гексан-метилхлорид 1:1) = 0,36; (выход продукта 36%): ^1H - ЯМР (CDCl_3 , 400.1 МГц): δ 8.16-8.14 (d, 2H), 7.69-7.66 (m, 2H), 7.51-7.46 (m, 3H), 7.44-7.40 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ЯМР (CDCl_3 , 100.6 МГц): δ 176.53, 140.63, 135.24, 133.04, 130.91, 130.78, 128.93, 128.67, 119.81, 93.57, 86.53.

1-(2,4-дихлорфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 (**2b**)– R_f (гексан-метилхлорид 1:1) = 0,41; (выход продукта 58,3%): ^1H - ЯМР (CDCl_3 , 400.1 МГц): δ 8.28-8.23 (m, 2H), 7.71-7.68 (m, 2H), 7.53-7.48 (m, 1.02H), 7.46-7.42 (m, 2.02H), 7.23-7.17 (m, 2.03H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ЯМР (CDCl_3 , 100.6 МГц): δ 176.38, 167.76, 165.21, 133.445, 133.06, 132.24, 130.90, 128.73, 119.97, 115.87, 93.36, 86.61.

1-(4-бромфенил)-3-фенилпропин-2-он-1 (**3b**)– R_f (гексан-метилхлорид 1:1) = 0,38; (выход продукта 36,1%): ^1H - ЯМР (CDCl_3 , 400.1 МГц): δ 8.35-8.33 (d, 1.99H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.81-7.79 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.73-7.70 (m, 2H), 7.55-7.51 (m, 1H), 7.48-7.44 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ЯМР (CDCl_3 , 100.6 МГц): δ 176.74, 139.42, 135.71, 135.69, 135.06, 134.73, 133.21, 131.21, 129.82, 128.82, 127.62, 125.73, 124.92, 122.21, 119.71, 119.49, 94.51, 86.61.

Учитывая разнообразие фармакологических свойств синтезированных кетонов, мы изучили спектр биологической активности с помощью компьютерной онлайн-программы PASS.

Эта программа сейчас рассматривается как подходящий инструмент для оценки общего биологического потенциала органических молекул и эффективного поиска новых биологически активных соединений.

С помощью этой программы можно прогнозировать фармакологические эффекты, механизмы действия, токсические и побочные эффекты на основе структуры соединений [14]. Результаты исследования выражаются в значениях P_a и P_i .

P_a (вероятность активности) оценивает вероятность принадлежности изучаемого соединения к подклассу активных соединений на основе его структурного сходства с наиболее типичными молекулами в определенном подмножестве «активных веществ».

P_i (вероятность неактивности) оценивает вероятность принадлежности изучаемого соединения к «неактивному» подклассу неактивных соединений. Результаты исследования представлены в таблицах 1 и 2.

Вероятность появления «активности» (P_a) и «неактивности» (P_i) в эксперименте сортируется по уменьшению их разницы.

Таблица 1

Фармакологические свойства синтезированных соединений

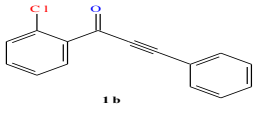
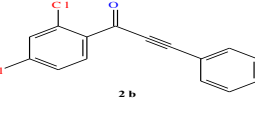
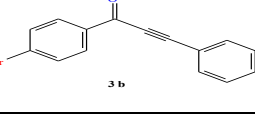
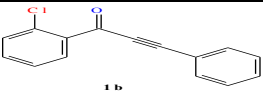
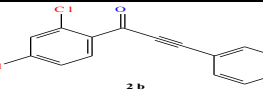
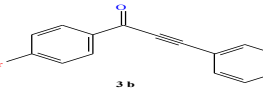
Синтезированные соединения	Вероятность	Фармакологические свойства					
		Phobic disorders	Antiinflammatory	Antineurotic	Pediculi-cide	Insulin promoter	Dermatologic
	P_a^1	0,868	0,641	0,546	0,533	0,477	0,437
	P_i^2	0,021	0,026	0,062	0,007	0,041	0,053
	P_a^1/P_i^2	41,33	24,65	8,80	76,14	11,63	8,24
	P_a^1	0,671	0,633	0,643	0,317	0,379	0,422
	P_i^2	0,081	0,025	0,064	0,041	0,111	0,048
	P_a^1/P_i^2	8,28	25,32	10,04	7,73	3,41	8,79
	P_a^1	0,796	0,611	0,514	0,271	0,448	0,531
	P_i^2	0,012	0,038	0,073	0,051	0,052	0,031
	P_a^1/P_i^2	64,08	16,07	7,04	5,31	8,61	17,12

Таблица 2

Токсикологические свойства синтезированного соединения

Синтезированные соединения	Степень опасности при непосредственном приеме внутрь, мг/кг	Уровень опасности при внутривенном введении, мг/кг	Уровень опасности при пероральном приеме, мг/кг	Уровень риска при введении под кожу, мг/кг
 1 b	0,197	0,907	0,206	0,646
 2 b	0,049	-0,746	0,315	0,579
 3 b	-0,217	-0,673	0,364	0,290

- Заключение. В данной работе впервые изучено окисление ацетиленовых спиртов, содержащих в молекуле двойные ароматические кольца и галогеновые заместители, как объект исследования на открытом воздухе без катализатора. В результате исследований синтезировано новое поколение кетонов, содержащих в молекуле двойное ароматическое кольцо и гетероатомы. Изучены факторы, влияющие на реакцию, и предложены удобные методы синтеза. Кроме того, изучались фармакологические и биологические свойства синтезированных кетонов с точки зрения молекулярной структуры изучали с помощью специальных программ.

ЛИТЕРАТУРА

- Bing Zh., Zhiyuan L., Feipeng L., Ynhua W., Junjian Sh., Qinghua B., Shicong H., Ming W. Highly Enantioselective Addition of Phenylethynylzinc to Aldehydes Catalyzed by Chiral Cyclopropane-Based Amino Alcohols. *Molecules*, 2013, 18, 15422-15433.
- Ming N., Rui W., Zhi-jian H., Bin M., Chao-shan D., Lei L., Chao Ch. Synthesis of New C₂-Symmetrical Bissulfonamide Ligands and Application in the Enantioselective Addition of Alkynylzinc to Aldehydes and Ketones. *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 1659 – 1665.
- Otamuxamedova, G.Q., Ziyadullayev O.E., Shmid E., Maniecki T. Enantioselective alkylation of some cyclical ketones by 3,3'-diphenylbinaphthol dilithium. *Chem. and Chem. Eng.*, 2019, 2, 30-36.
- Wang Y., DuBois J., Hedman B., Hodgson K. Catalytic Galactose Oxidase Models: Biomimetic Cu(II)-Phenoxy-Radical Reactivity. *Science*, 1998, 279, 537-540.
- Que L. Jr., Tolman W.B. Biologically inspired oxidation catalysis. *Nature*, 2008, 455, 333-340.
- Largeron M., Fleury M.B. Bioinspired Oxidation Catalysts. *Science*, 2013, 339, 43 – 44.
- B. L. Ryland, S. S. Stahl. Practical Aerobic Oxidations of Alcohols and Amines with Homogeneous Copper/TEMPO and Related Catalyst Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 8824 – 8838.
- Allen S. E., Walvoord R. R., Padilla-Salinas R., Kozlowski M. C. Aerobic Copper-Catalyzed Organic Reactions. *Chem. Rev.* 2013, 113, 6234-6458.
- Xu B., Lumb J., Arndtsen B. A TEMPO-Free Copper-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols. *Angew. Chem.* 2015, 127, 1-5.
- Cainelli C., Cardillo C. Chromium Oxidants in Organic Chemistry. Springer, Berlin, 1984, 118.
- Sato K., Aoki M., Noyori R., A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide. *Science*, 1998, 281, 1646.
- Brink G.J., Isabel W., Arends C. E., Sheldon R.A. Green, Catalytic Oxidation of Alcohols in Water. *Science*. 2000, 287, 1636-1639.
- Samatov S., Ikramov A., Abdurakhmanova S., Ziyadullayev O., Otamukhamedova G. Synthesis of aromatic acetylene alcohols based on benzaldehyde and its halogenated products benzaldehyde and its halogenated product. *Chem. and Chem. Eng.*, 2022, 1, 42-48.
- D. Filimonov, V. Poreykov. Forecast of the spectrum of biological activity of organic compounds. *Rus. Chem. J.*, 50/2, 66-75, 2006.



УДК 544.723.23

Бекзод СОТИБОЛДИЕВ,
Базовый докторант Наманганского инженерно-технологического института
Райхон МУЯССАРОВА,
Базовый докторант Национального университета Узбекистана
Сарвар КОРАЕВ,
Базовый докторант Денауского института предпринимательства и педагогики
Бекзод БАБАМУРАТОВ,
Независимый соискатель Национального университета Узбекистана
Жахонгир РАХМОНОВ,
Магистрант Национального университета Узбекистана
Хамдам АКБАРОВ,
Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н.
Бахтиёр САГДУЛЛАЕВ,
Доцент Национального университета Узбекистана, к.х.н.
Нуриддин КАТТАЕВ,
И.о. профессора Национального университета Узбекистана, д.х.н.

Статья представлена профессором ИОНХ АН РУз, д.х.н. И. Эшметовым

LOW TEMPERATURE ADSORPTION OF NITROGEN ON AMPHIPHILIC SILICA

Annotation

In this article, the sorption of nitrogen on amphiphilic silica was studied at low temperatures. The adsorption isotherm was considered within the framework of the BET model and, on its basis, the parameters of the capillary-porous structure of amphiphilic silica were calculated.

Key words: amphiphilic silica, adsorption isotherm, porous structure parameters, specific surface area, average pore size.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ АЗОТА НА АМФИФИЛЬНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

Аннотация

В данной статье изучена сорбция азота на амфифильном кремнеземе при низкой температуре. Изотерма адсорбции рассмотрена в рамках модели БЭТ и на её основании рассчитаны параметры капиллярно-пористой структуры амфифильного кремнезема.

Ключевые слова: амфифильный кремнезем, изотерма адсорбции, параметры пористой структуры, удельная поверхность, средний размер пор.

AMFIFIL KREMNEZEMDA QUYI TEMPERATURALI AZOT ADSORBSIYASI

Annotasiya

Mazkur maqolada amfifil kremnezemda quyi temperaturali azot adsorbsiyasi o'rganilgan. Adsorbsiya izotermasi BET modeli doirasida ko'rib chiqilgan va u asosida amfifil kremnezemning kapillyar-g'ovaklik ko'rsatkichlari hisoblangan.

Kalit so'zlari: amfifil kremnezem, adsorbsiya izotermasi, g'ovaksimon struktura ko'rsatkichlari, solishtirma sirt yuzasi, g'ovaklarning o'rtacha o'lchami.

Введение. Материалы с высокой пористостью широко применяются в различных областях, таких как электроника, медицина, катализ, водородная энергетика и др. Управление пористой структурой таких материалов является необходимым условием их практического применения. Изучение пористости важно в адсорбционных и каталитических процессах для оценки влияния внутренней диффузии на их скорость, а также для синтеза структур в производстве разнообразных приборов, теплоизолирующих материалов, наполнителей, адсорбентов и др.

Среди пористых материалов производные и композиты диоксида кремния привлекают особое внимание благодаря их уникальной структуре. Изменяя их структурные характеристики (размер пор, распределение пор по размерам, удельная поверхность, объем пор) можно расширить области применения. При этом особенное место занимает амфифильный кремнезем, обладающий как гидрофильными, так и гидрофобными функциональными группами. На основании вышеизложенного целью данного исследования является исследование пористости амфифильного кремнезема низкотемпературной адсорбцией азота.

Обзор литературы. Путем регулирования гидрофильно-гидрофобности, т.е. полярности функциональных групп материалов на основе кремнезема получены аэрогели, обладающие уникальными механическими свойствами, большой площадью поверхности ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$), очень низкой плотностью ($0,03\text{--}0,20 \text{ г}/\text{см}^3$), отличающиеся такими уникальными свойствами, как эффективная теплоизоляция, высокая термостойкость, негорючесть, хорошая прозрачность, низкий показатель преломления и низкая электропроводность, звукопоглощение [1-2].

Замена одной органооксигруппы в тетраорганоксисилоксане, имеющем сильную гидрофильную природу, на углеводородный радикал приводит к значительному увеличению гидрофобности кремнезема. Чем больше количество

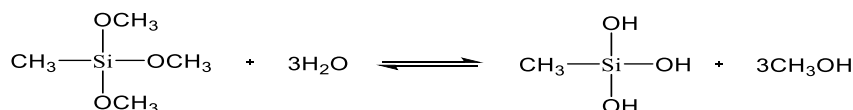
функциональных групп Si-O-Si, Si-C и CH в кремнеземе, тем выше его гидрофобность. Поэтому для получения гидрофобных материалов используются альтернативные прекурсоры с высоким процентом гидрофобных групп [3-4].

Методология исследования. Для исследований использовали адсорбционный метод. Адсорбционные методы являются одними из традиционных и информативных при изучении пористых материалов и для их характеристики [5]. Адсорбционные методы, связанные с явлениями адсорбции газов, относятся к проникающим методам анализа. Их можно назвать самым распространенным способом анализа пористой структуры материалов. Прямые адсорбционные измерения могут осуществляться в статических условиях, когда перенос адсорбтива на поверхность твердого тела обусловлен преимущественно диффузией.

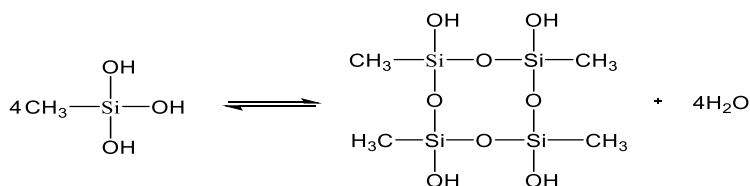
Низкотемпературная адсорбция азота кремнеземом изучена на порозиметре Quantachrome ASiQwin 5.21 при температуре 77,15 К (-196°C) и остаточном давлении $6.58 \cdot 10^{-5}$ Торр ($8,77 \cdot 10^{-3}$ Па).

Объектом исследования служил амфифильный кремнезем, полученный на основе метилтриметоксисилана (MTMS) золь-гель методом. Процесс получения гидрофобного кремнезема можно представить следующей схемой [6]:

гидролиз:



конденсация



Анализ и результаты. Результаты низкотемпературной адсорбции паров жидкого азота на амфифильном кремнеземе в виде зависимости адсорбированного вещества от относительного давления, т. н. изотермы адсорбции, представлены на рис.1. Для сравнения и расчета параметров капиллярно-пористой структуры образца также приведена изотерма десорбции паров молекулярного азота при температуре измерения.

Из представленных на рис.1 данных следует, что амфифильный кремнезем обладает высокой сорбционной емкостью по отношению паров жидкого азота. При этом при достижении относительного давления паров жидкого азота 0,994 величина адсорбции составляет $303,03 \text{ см}^3/\text{г}$, что свидетельствует о высокой пористой структуре образца. Из рис.1 также следует, что по геометрической форме (S-образная) изотерма адсорбции относится к II классу, для которой применима модель Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). В этой модели поверхность твердого тела рассматривается как совокупность адсорбционных мест. В состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест. Испарение адсорбированных молекул с поверхности является активированным процессом [7-8].

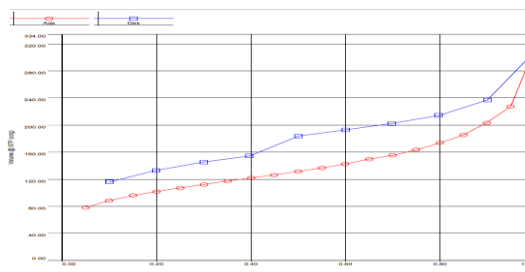


Рис.1. Кривые сорбции-десорбции паров жидкого азота на амфифильном кремнеземе при температуре 77,15 К (-196°C)

Известно, что теория БЭТ широко применяется для расчета удельной поверхности адсорбента. Уравнение БЭТ в линейном виде выглядит следующим образом:

$$\frac{p/p_0}{a[(1-p/p_0)]} = \frac{C-1}{a_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{a_m C}$$

где p/p_0 – отношение давления в системе к давлению конденсации, a – величина адсорбции, a_m – объем монослоя на поверхности адсорбента, C – отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Для нахождения значения удельной поверхности адсорбента построили график зависимости $\frac{1}{a[(p_0/p)-1]}$ от $\frac{p}{p_0}$, который представлен на рис.2.

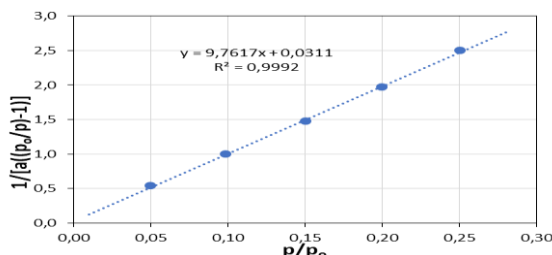


Рис.2. График зависимости $\frac{1}{a((p_0/p)-1)}$ от $\frac{p}{p_0}$ при низкотемпературной адсорбции паров азота на амфифильном кремнеземе.

Найденные константы уравнения БЭТ представлены в таблице.

Таблица

Значения константы линейного уравнения БЭТ

Константа	Значение
$\frac{C-1}{a_m C}$	9,7617
$\frac{1}{a_m C}$	0,0311
R ²	0,9992
константа C	313,881

Константы уравнения БЭТ позволяют рассчитывать характеристики адсорбционной системы. По константе a_m , представляющий емкость мономолекулярного слоя рассчитывается удельная поверхность:

$$S_{уд} = a_m \cdot N_A \cdot S_o$$

где N_A – число Авогадро, 1/моль; S_o – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном мономолекулярном слое (для азота $S_o = 0,16 \text{ nm}^2$).

Найденное значение удельной поверхности составляет 368,08 м²/г, которое подтверждает, что изученный адсорбент обладает развитой пористой структурой.

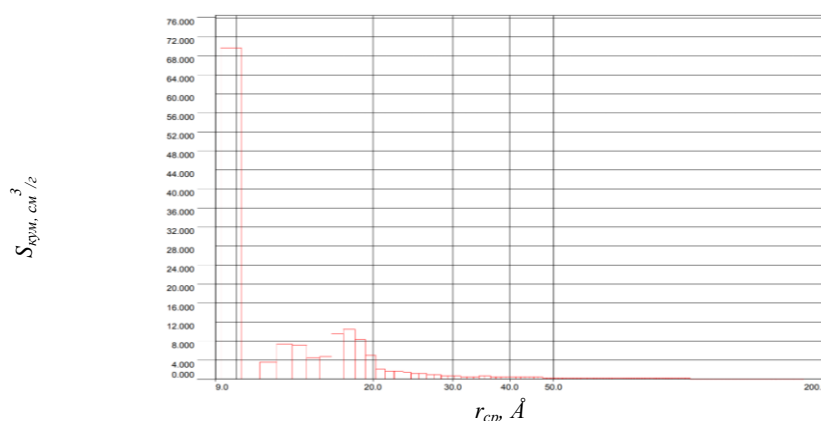


Рис.3. Зависимость кумулятивной удельной поверхности ($S_{кум}$) от среднего размера пор адсорбента

Общий объем пор находится по следующей формуле на основании предположения, что при $p/p_0 \approx 1$ поры полностью заполняются жидким азотом:

$$V_{жид} = \frac{p_0 V_{адс} V_m}{RT}$$

где p_0 – давление насыщенного пара, T – температура, V_m – молярный объем жидкого адсорбата, для жидкого азота равен 34,7 см³/моль, R – универсальная газовая постоянная.

Найденное по выведенному уравнению значение общего объема пор или объем адсорбированного жидкого азота ($V_{жид}$) составляет 0,469 см³. Средний размер пор (r_{cp}) адсорбента рассчитывается по уравнению:

$$r_{cp} = \frac{2V_{жид}}{S_{уд}}$$

Найденное значение r_{cp} составляет 25.5 Å или 2.55 нм. На основании значения r_{cp} по классификации ИЮПАК исследуемый адсорбент можно отнести к микро- и мезопористым материалам, что подтверждается S-образной формой изотермы и зависимостью кумулятивной удельной поверхности ($S_{кум}$) от среднего размера пор адсорбента (рис. 3). Из данных, представленных на рис.3 следует, что основной вклад в формировании удельной поверхности вносят микропоры с размером 9-20 Å, а также мезопоры, находящиеся по размеру в интервале 20-30 Å.

Заключение и рекомендации. Таким образом, методом изотермической адсорбции азота при температуре 77,15 К исследована пористость амфифильного кремнезема. Показана применимость теории БЭТ для описания процесса адсорбции. На основании уравнения БЭТ рассчитаны параметры пористости адсорбента. Высокое значение $S_{уд}$ (368,08 м²/г) свидетельствует от высокопористой структуры кремнезема. По значению r_{cp} (25.5 Å) адсорбент можно отнести к микро- и макропористым материалам, что подтверждается характером распределения кумулятивной удельной поверхности по среднему размеру пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benjamin J. Privett, Jonghae Youn, Sung A. Hong, Jiyeon Lee, Junhee Han, Jae Ho Shin, Mark H. Schoenfish. Antibacterial Fluorinated Silica Colloid Superhydrophobic Surfaces // *Langmuir*, 2011, 27, 9597–9601.
2. В.В. Семенов. Гибридные органо-неорганические соединения, получаемые методом золь-гель химии из органоалкоксисиланов и металлокомплексов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*, 2021. – Т. 13, №4. – С. 19-54.
3. Yi-Feng Lin, Chia-Chieh Ko, Chien-Hua Chen, Kuo-Lun Tung, Kai-Shiun Chang. Reusable methyltrimethoxysilane-based mesoporous water-repellent silica aerogel membranes for CO₂ capture // *RSC. Adv.*, 2014, 4, 1456-1459.
4. Shan Yun, Tan Guo, Jiadong Zhang, Lei He, Yanxing Li, Huaju Li. Facile synthesis of large-sized monolithic methyltrimethoxysilane-based silica aerogel via ambient pressure drying // *J Sol-Gel Sci. Technol.*, 2017, 83, 53-63.

5. А.А.Фомкин, Г.А.Петухов. Особенности адсорбции газов, паров и жидкостей микропористыми адсорбентами // *Журнал физической химии*, 2020. – Т. 94, № 3. – С. 393–403.
6. Сотиболдиев Б.С., Гулямов Б.Б., Рахмонов Ж.А., Катгаев Н.Т., Боймирзаев А.С., Акбаров Х.И. Синтез и характеристика гидрофобного кремнезема // *Universum: химия и биология*, 2023, 10(112). DOI - 10.32743/UniChem.2023.112.10.16060.
7. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск, 1999. – 470 с.
8. Ж.К. Маматов, О.Н. Рузимурадов, Н.Т. Катгаев, Х.И. Акбаров. Изучение капиллярно-пористой структуры гибридных ПАН-кремнеземных композиций // *Узб. хим. журн.*, 2020. – № 3. – С. 16-22.



УДК: 665.335.9.094.1

Фаёза СУВАНОВА,

профессор кафедры Каршинский инженерно-экономический институт
doc.fayoza@mail.ru

На основе рецензии (PhD) Фармонова Ж.

ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА

Аннотация

В данной статье рассмотрено влияние некоторых адсорбентов на процесс гидрирования хлопкового масла. Для предотвращения отравления никелевых катализаторов в реакционную среду рекомендуется вводить в качестве детоксикантов природные сорбенты, полученные из местных глин и обладающие адсорбционными свойствами. Проведенные исследования показали, что это положительно сказывается на глубине процесса, позволяет повысить стойкость используемых катализаторов и получать гидрогенизаты с различными показателями.

Ключевые слова: гидрогенизация, хлопковое масло, реакционная среда, природный сорбент, катализатор, детоксикант, адсорбционная активность.

APPLICATION OF ADSORBENTS IN THE PROCESS OF HYDROGENATION OF COTTON OIL

Annotation

This article discusses the influence of some adsorbents on the process of hydrogenation of cottonseed oil. To prevent poisoning of nickel catalysts, it is recommended to introduce natural sorbents obtained from local clays and having adsorption properties as detoxicants into the reaction medium. Studies have shown that this has a positive effect on the depth of the process, makes it possible to increase the stability of the catalysts used and to obtain hydrogenates with various indicators.

Key words: hydrogenation, cottonseed oil, reaction medium, natural sorbent, catalyst, detoxicant, adsorption activity.

PAXTA YOG'INI VIDROGENLASH JARAYONDA ADSORBENTLARNING QO'LLANISHI

Annotatsiya

Ushbu maqolada ba'zi adsorbentlarning paxta yog'ini gidrogenlash jarayoniga ta'siri ko'rib chiqilgan. Nikel katalizatorlarining zaharlanishini oldini olish uchun mahalliy gillardan olingan va adsorbtsion xususiyatga ega tabiiy sorbentlarni detoksikant sifatida reaksiya muhitiga kiritish tavsiya etiladi.

Tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, bu jarayonning chuqurligiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi, ishlatiladigan katalizatorlarning barqarorligini oshirish va turli ko'rsatkichlarga ega gidrogenatlarni olish imkonini beradi.

Kalit so'zlar: gidrogenlash, paxta moyi, reaksiya muhiti, tabiiy sorbent, katalizator, detoksikant, adsorbtsion faollik.

Введение. Гидрогенизация масел позволяет получать из жидких растительных масел твердые жиры, так называемые саломасы (гидрогенизаты). Пищевые саломасы используются в производстве маргариновой продукции, технические – являются основой для получения глицерина, стеарина, пальмитина, жирных кислот, производства мыла и т.д.

Гидрированные жиры лучше хранятся в отличие от растительных масел, которые окисляются и прогоркают из-за наличия непредельных жирных кислот, при этом у них появляется посторонний неприятный запах и вкус.

Процесс гидрирования протекает в присутствии катализаторов. Наиболее эффективным считается катализатор на основе никеля. Однако в маслах содержатся сопутствующие вещества (свободные жирные кислоты, фосфатиды, пигменты, влага и т.п.). Количество и состав этих веществ зависит от проведения и технологических параметров процесса рафинации.

Данные вещества даже в малом количестве накапливаются в адсорбционной фазе на поверхности катализатора [1], что приводит к его дезактивации [2]. Полностью удалить все сопутствующие вещества из масла невозможно.

В процессе гидрирования масел (при температуре свыше 200⁰С) образуются и другие соединения, способствующие отравлению катализатора.

Таким образом, стабильность процесса гидрогенизации растительных масел зависит от качества проведения процесса рафинации. Это показало и системное исследование технологических линий гидрогенизационного производства [1, 3]

Обзор литературы. Изучение влияния степени очистки триацилглицеринов соевого масла, а также влияния добавки некоторых других веществ на скорость и селективность гидрирования рафинированного соевого масла показало, что повторное рафинирование и отбеливание масла приводит к увеличению скорости его гидрирования [4].

К известным способам предотвращения отравления (детоксикации) катализаторов при гидрировании растительных масел относятся [3]:

- индивидуальная очистка каждого компонента до гидрогенизации;
- ввод детоксиканта, нейтрализующего каталитические яды в гидрируемую среду;
- модификация (промотирование) гидрирующего катализатора.

Для предотвращения отравления используемых катализаторов в реакционную среду добавляли такие адсорбенты как активированные угли, цеолиты, силикагель и т.п. [5,6,7]. Однако не все адсорбенты показали хороший результат. Поэтому поиски в этом направлении продолжаются.

Методы исследования. Для гидрирования было использовано рафинированное хлопковое масло, полученное на Касанском маслоэкстракционном заводе, имеющее следующие показатели: кислотное число 0.2 мг КОН, йодное число 106,8 % J₂, цветность 5...10 кр.ед. в 13.5 см слое.

Йодные числа масла и саломаса определяли по стандартной методике [8].

Температуру плавления сырья и гидрогенизатов определяли методом поднятия жира в открытом капилляре [9, 10].

Кислотное число масла и гидрогенизата определяли спирто-эфирным методом [11].

Твердость саломаса определяли на твердомере Каминского [10].

Для насыщения масла использовали электролитический водород с чистотой 99,98% и влажностью 0,02%.

Для повышения эффективности процесса гидрогенизации растительных и, в особенности, хлопкового, масел в гидрируемую среду вводили цеолиты типа NaX, имеющие развитую поверхность и объем элементарных ячеек, равные 0,306 см³/г и 0,322 см³/г, соответственно, которые обладают способностью поглощать ненасыщенные органические, серосодержащие соединения, различные газы. Цеолиты, имеющие диаметры пор от 3 до 15 Å, способны сорбировать свободные жирные кислоты, красящие вещества, влагу, слизи и т.д. [12,13]. Проведенные исследования показали эффективность использования синтетических цеолитов при рафинации хлопкового масла в мисцелле. На основе способа гидрогенизации хлопкового масла в мисцелле с применением синтетических цеолитов были получены высокотвердые саломасы (с твердостью 600±800 г/см).

Подобные адсорбционные свойства проявили природные глины, добытые в месторождениях на территории нашей республики: бентониты, каолины, диатомит, палыгорскит. Все эти природные адсорбенты отличаются химическим и минералогическим составом, что отражается на их сорбционных и селективных свойствах.

Результаты и обсуждение. Для преимущественной оценки адсорбентов определяли показатели получаемого продукта. Для этого предварительно активированные сорбенты вводили в реакционную среду в качестве адсорбентов детоксикантов при гидрировании хлопкового масла.

Перед использованием сорбенты предварительно активировали: бентонит и палыгорскит подвергли кислотной активации (10...15% H₂SO₄), каолин термической активации при температуре 500...550°C. Бентонит и палыгорскит промывали до нейтральной реакции и сушили до 8...9% влажности. Образцы адсорбентов измельчали до порошкообразного состояния.

Гидрированию подвергали хлопковое масло на дисперсном никель-кизельгуровом катализаторе. Количество вводимого детоксиканта во всех опытах составляло 0,2% к массе масла. Эффективность процесса оценивали по температуре плавления, твердости и кислотному числу (Кч) получаемых гидрогенизатов.

Результаты применения предлагаемых адсорбентов в процессе гидрогенизации представлены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбент	Температура гидрогенизата, °С	Твердость гидрогенизата (по Каминскому) при 15°C, г/см	Кислотное число (Кч), мг КОН/г
Без адсорбента (контроль)	35,4	312	0,77
Каолин	36,6	376	0,58
Бентонит	36,1	352	0,55
Палыгорскит	36,9	412	0,57

Из полученных данных (табл.1) видно, что введение в реакционную среду адсорбентов в качестве детоксикантов положительно сказывается на глубине процесса гидрирования хлопковых масел. Температура плавления и твердость полученных гидрогенизатов по сравнению с контрольным образцом увеличились, кислотные числа снизились.

Такие изменения температуры плавления и твердости саломасов можно объяснить тем, что добавленный адсорбент, находясь во взвешенном состоянии, сорбирует вещества, содержащиеся в исходном масле и водороде, а также образующиеся в процессе гидрирования и дезактивирующие применяемый катализатор. Вместе с тем, меняется его изомеризующая активность и селективность [14].

При этом каждый из адсорбентов проявил индивидуальные адсорбционные свойства. Добавление бентонита способствовало повышению температуры плавления и твердости саломаса на 0,7°C и 40 г/см, соответственно. При введении каолина эти показатели увеличились на 1,2°C и 64 г/см, палыгорскита - 1,5°C и 100 г/см, соответственно. Использование палыгорскита, имеющего более пористую структуру, позволяет получать высокоплавкие и высокотвердые саломасы специального назначения.

По действию исследуемых адсорбентов на глубину процесса их можно расположить в следующем порядке убывания палыгорскит... каолин... бентонит.

Таким образом, с введением в гидрируемую среду адсорбентов, увеличивается скорость гидрирования, соответственно повышается температура плавления и твердость получаемых саломасов. С их помощью можно решить проблему транс-кислот, применяя сверхтвердые саломасы для перезтерификации.

Заключение. Критический анализ литературных источников и полученные научно-экспериментальные данные показали, что изучение и разработка способов гидрирования является многосторонней областью со значительным потенциалом и инноваций. Решение проблем существующих в этой области позволит повысить эффективность пищевой, химической промышленности, энергетики, сократить количество отходов. Этому будет способствовать также разработка эффективных катализаторов гидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суванова Ф.У. Разработка математических моделей подсистем технологических линий гидрогенизационных производств. Химия и химическая технология. №3, 2015,- С.63-67.

2. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Янова А.И. и др. Технология переработки жиров. Учебник. 2-е изд. М. Пищепромиздат, - 1998. - 451с.
3. Maxted E.B. The Poisoning of Metallic Catalyst/ E.B.Maxted / Adv. Catal. – 1951.- Vol. 3. –P. 129-178.
4. Koritata Sembasisvasav Selectioe hydrogenation of soylean oil VIII Poisons and inhibitors for copper catalyste “ J Amer oil Chem soi”, 1995, № 7, с.240-243.
5. Суванова Ф.У. Использование детоксикантов в каталитических процессах. Труды межвузовской научно-практической конференции преподавателей вузов, ученых, специалистов, аспирантов, студентов «Стратегия развития пищевой промышленности». -Нижний Новгород. 2007.-С.43-45.
6. Ф.У.Суванова. Синтетические цеолиты- эффективные детоксиканты каталитических процессов. //Neft va gaz jurnali, 2007. №3. -с.41-42.
7. Мышов А.Н. Перспективы развития гидрогенизационных производств. // Вестник науки. 2023. №2. (59). с.226-228.. 226-
8. ГОСТ 5475-69. Масла растительные. Методы определения йодного числа. 23 с.
9. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности.//Л.: ВНИИЖ, Т. 6, Выпуск 2 , 1974,-585 с.
10. G.R. List, J.W. King. Hydrogenation of Fats and Oils. Theory and Practice. Second Edition/ 2011 by AOCS Press. Urbana, Illinois. 419 p.
11. ГОСТ Р 52110-2003 Масла растительные. Методы определения кислотного числа. Введ.2004-31-05. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 8 с.
12. Suvanova F.U., Serkaev Q.P., Xujamshukurov N.A. Spektral karakteristik of the cotton oil the Miscella Before and Refining the Syntetic Zeolit of NaX. International Journal Enjnieering and Technology. №4, 2018. -С.5596-5603
13. J. Krstic, M. Gabrovska, D. Loncarevic, D. Nikolova, V. Radonjic, N. Vukelic, D.M. Jovanovic. Influence of Ni/SiO2 activity on the reaction pathway in sunflower oil hydrogenation//Chemical engineering research and design.- 2015. - Vol.100. -P. 72-80.
14. Глушенкова А.И., Маркман А.Л. Гидрогенизация жиров. //Ташкент: Фан, 1979.-144 с.



UDK: 547.313

Normurot FAYZULLAYEV,
Samarqand davlat universiteti professori
Jonibek JAVHAROV,
Samarqand davlat universiteti Kattaqo'rg'on filiali o'qituvchisi
Nurbek ERGASHEV,
Samarqand davlat universiteti Kattaqo'rg'on filiali o'qituvchisi
E-mail: javharovjonibek844@gmail.com

O'zR FA O'simlik moddalari kimyosi yetakchi ilmiy xodimi, k.f.d Sh.Jo'raqulov taqrizi asosida

SYNTHESIS OF ETHYLENE SERIES HYDROCARBONS FROM MONOCHLOROMETHANE

Annotation

Thermal analysis of the catalysts obtained for the pyrolysis process of methyl chloride was carried out in the Q-1500D derivatograph. The pore structure of the samples was studied using the low-temperature nitrogen adsorption method in the NOVA 1200 E device. The specific surface of the samples was determined by the BET method, and the average mesopore size was determined by the BJH method. The main products are C₂-C₄ unsaturated hydrocarbons. There were also few by-products, mostly saturated open-chain hydrocarbons (C₁-C₄). To implement the process, the activity of catalysts such as YuKS, Fe₂O₃ (YuKS^{Fe}), SiO₂ (YuKS^{Si}), (YuKS^{Mg}) was studied and the following order of activity was determined: YuKS^{Mg} > YuKS^{Fe} > YuKS^{Si} > YuKS. As a result of the research, a technological scheme for producing monochloromethane and obtaining ethylene and propylene was created for the implementation of the process, and the results were analyzed.

Purpose of work: It consists in studying the technology of obtaining hydrocarbons of the molecular unsaturated ethylene series lower than monochloromethane.

Key words: methane, ethylene, propylene, pyrolysis, monochloromethane, silicon aluminum magnesium phosphate, hydrogen chloride, oxychlorination.

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ЭТИЛЕНОВОГО РЯДА ИЗ МОНОХЛОРОМЕТАНА

Аннотация

Термический анализ полученных катализаторов процесса пиролиза хлористого метила проводили на дериватографе Q-1500D. Пористую структуру образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200 E. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ, средний размер мезопор – методом ВЖ. Основная продукция – ненасыщенные углеводороды C₂-C₄. Также было мало побочных продуктов, в основном насыщенных углеводородов с открытой цепью (C₁-C₄). Для реализации процесса была изучена активность таких катализаторов, как ЮКС, Fe₂O₃ (ЮКС^{Fe}), SiO₂ (ЮКС^{Si}), (ЮКС^{Mg}) и определен следующий порядок активности: ЮКС^{Mg} > ЮКС^{Fe} > ЮКС^{Si} > ЮКС. В результате исследований создана технологическая схема получения монохлорметана и получения этилена и пропилена для реализации процесса и проанализированы результаты.

Цель работы – изучение технологии получения углеводородов низкомолекулярного непредельного ряда этилена из монохлорметана.

Ключевые слова: метан, этилен, пропилен, пиролиз, монохлорметан, кремний-алюминий-магниевый фосфат, хлористый водород, оксихлорирование.

ETILEN QATORI UGLEVODORODLARINI MONOXLORMETANDAN SINTEZ QILISH

Annotasiya

Ishda metilxloridning piroliz jarayoni uchun olingan katalizatorlarning termal tahlili Q-1500D derivatografida o'tkazildi. Namunalarning g'ovak tuzilishi NOVA 1200 E moslamasida past haroratli azot adsorbsiyasi usuli bilan o'rganildi. Namunalarning o'ziga xos yuzasi BET usuli bilan o'rtacha mezog'ovak kattaligi esa BJH usuli bilan ishlab chiqilgan. Asosiy mahsulotlar C₂-C₄ to'yinmagan uglevodorodlardir. Qo'shimcha mahsulotlar kam bo'lib asosan to'yingan ochiq zanjirli uglevodorodlar (C₁-C₄) ham hosil bo'ldi. Jarayonni amalga oshirish uchun YuKS, Fe₂O₃ (YuKS^{Fe}), SiO₂ (YuKS^{Si}), (YuKS^{Mg}) kabi katalizatorlarning faolligi o'rganildi va aktivlik bo'yicha quidagi ketma-ketlik aniqlandi: YuKS^{Mg} > YuKS^{Fe} > YuKS^{Si} > YuKS. Tadqiqotlar natijasida jarayonni amalga oshirish uchun monoxlormetan ishlab chiqarish va etilen va propilen olishning texnologik sxemasi tuzildi va natijalar tahlili olib borildi.

Ishning maqsadi: Monoxlormetandan quyi molekulyar to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarni olish texnologiyasini o'rganishdan iborat.

Kalit so'zlar: metan, etilen, propilen, piroliz, monoxlormetan, silikoaluminomagniyfosfat, vodorod xlorid, oksixlorlash.

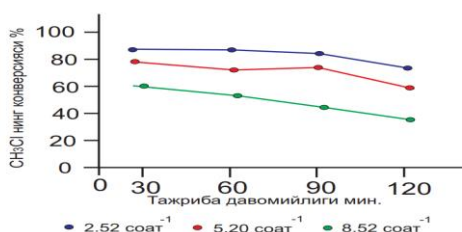
Kirish. Tabiiy gazni monoxlormetanga qisman oksidlanish jarayonining eng muhim kamchiliklari metanni monoxlormetanga aylantirish uchun qoniqarli tanlab ta'sir etuvchanligilikka erishish uchun kislorodning past boshlang'ich konsentratsiyasini (3%) ushlab turish zarurati hisoblanadi, bu esa qoniqarli konversiyaga erishishning iloji yo'qligiga olib keladi. Oxirgi jarayonlar, [1-5] ga ko'ra, reaksiya 90% tanlab ta'sir etuvchanligilik bilan davom etadi[6,7]. Bugungi kunga kelib, monoxlormetanni to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlarga aylantirish bo'yicha eng yaxshi ma'lumotlar[8-11]]da keltirilgan. Agar biz ushbu ma'lumotlarga tayanadigan bo'lsak, o'tkazilgan jarayonlarda

monoxlormetandan-etilen 48%, propilen - 33%, butilenlar - 10% unum bo'lishi mumkun bo'ladi[12]. Mavjud adabiyot ma'lumotlari dimetilefirndan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlarni ishlab chiqarish jarayoni monoxlormetandan ko'ra samaraliroq ekanligini ko'rsatadi[13-18]. Dimetilefirning modifikatsiyalangan YuKSda 450°C da konversiyasi 100%, to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlar uchun tanlab ta'sir etuvchanlik 83,6%, shu jumladan C₂H₄ - 5,8%, C₃H₆ - 46,7% [19,20]

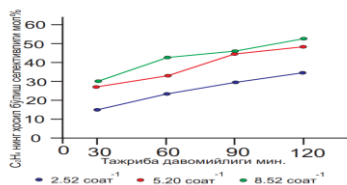
Tajriba qismi. Metilxlorid molekularini katalitik piroliz qilish bo'yicha tajribalar oqimli reaktorda olib borildi (katalizator fraksiyalarining o'lchami 2-4 mm) jarayon 400-460°C da, metilxlorid molekularining hajmiy tezligi 500-2500 soat⁻¹ bo'lganda, odatdagi atmosfera bosimida o'tkazildi. Reaksiyaning asosiy mahsulotlari C₂-C₄ to'yinmagan ya'ni qo'sh bog' saqlagan uglevodorodlar bo'lib, qo'shimcha mahsulot sifatida kam miqdorda C₁-C₄ to'yingan ochiq zanjirli uglevodorodlar ham hosil bo'ladi.

Metilxlorid molekularining pirolizi bo'yicha tajribalar qat'iy katalizator qatlami (fraksiyasi 2-3 mm) bo'lgan metilxlorid molekularini katalitik piroliz jarayonini amalga oshirish uchun mo'ljallangan reaktor yordamida amalga oshiriladi. Jarayon 420 va 440°C haroratda, atmosfera bosimida, amalga oshiriladi Metilxloridning prolix mahsulotlarini sifati va miqdoriy tahlil qilish uchun LXM-80 (issiqlik o'tkazuvchanligi bo'yicha detektor) va "Kristall 4000" (alanga ionizatsion detektorli) xromatograflaridan foydalanildi. Olingan katalizatorlarning termal tahlili Q-1500D derivatografida o'tkazildi. Namunalarning g'ovak tuzilishi NOVA 1200 E moslamasida past haroratli azot adsorbsiyasi usuli bilan o'rganildi. Namunalarning o'ziga xos yuzasi BET usuli bilan o'rtacha mezog'ovak kattaligi esa BJH usuli bilan ishlab chiqilgan. Ommaviy katalizatorlarning tayyorlangan namunalarning fazaviy tarkibi monoxromatik CuK_α-nurlanishida DRON-4 difraktometridan foydalangan holda rentgen-fazaviy tahlil usulida o'rganildi.

Tajriba natijalari va ularning muhokamasi. Havosiz joyda yuqori haroratda qizdirish jarayoni tarkibida magniy fosfat saqlovchi yuqori kremniyli (YuKS) tipidagi silikoaluminofosfat katalizatorining suyuq qatlamli metilxloridni pirolizlash jarayonini amalga oshirish uchun mo'ljallangan reaktorida taxminan 470°C haroratda va 2-3 atm bosimda amalga oshiriladi. Havosiz joyda yuqori haroratda qizdirish jarayonida xlorometanlarning parchalanishi tufayli katalizator doimiy ravishda karbonlanadi.



1-rasm. YuKS da monoxlormetanni havosiz joyda va yuqori haroratda parchalash uchun tanlangan katalizatorida 430°C da CH₃Cl konversiyasining monoxlormetanning massaviy berilish tezligiga qarab o'zgarishlar dinamikasi.



2-rasm. YuKSda monoxlormetanni havosiz joyda va yuqori haroratda parchalash uchun tanlangan katalizatorida 430°C da C₂H₄ hosil bo'lishining tanlab ta'sir etuvchanligi monoxlormetanning massaviy berilish tezligiga qarab o'zgarish dinamikasi

Monoxlormetanning yuqori haroratda va havosiz joyda qizdirish jarayonida etilen hosil bo'lishining tanlab ta'sir etuvchanligini oshirishga ta'sir qiluvchi asosiy omil katalizatorning deaktivatsiyasi darajasi bo'lib, u to'g'ridan-to'g'ri jarayon sharoitlariga bog'liq: harorat, monoxlormetanni havosiz joyda va yuqori haroratda parchalash uchun tanlangan katalizatorning ishlash muddati va monoxlormetanning massa oqimi.

YuKS monoxlormetanni havosiz joyda va yuqori haroratda parchalash uchun tanlangan katalizatorida 430°C haroratda va monoxlormetanning massaviy berilish tezligi 3,6-4 soat⁻¹ bo'lganida monoxlormetanning konversiyasi ~70-80%, etilen ~50-54% hosil bo'lishining tanlab ta'sir etuvchanligi ko'rsatilgan.

Har bir monoxlormetandan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlari olish uchun tanlangan katalizator qatlami chiqish joyidagi harorat, 400-420°C, kislorod yetkazib berish orqali nazorat qilinadi. Kislorodning past konsentratsiyasi uglerod oksidi hosil bo'lishini kamaytiradi va monoxlormetandan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlari olish uchun tanlangan katalizator qatlamida kislorodning deyarli to'liq faollashishi oldindan belgilangan haroratdan oshib ketishiga yo'l qo'ymaydi. 10 atm monoxlormetandan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarini olish uchun mo'ljallangan reaktordagi bosim keyingi bosqichda 10 atm bosim uchun mo'ljallangan grafit issiqlik almashinuvi uskunasidan foydalanganda tanlangan.

Rekuperativ issiqlik almashtirgich orqali metanni havo kislorodi ishtirokida vodorod xlorid ta'sirida katalitik oksidlashning reaksiya gazi kondensatsiyani tozalash ustuniga kiradi, unda xlorid kislotasi bir vaqtning o'zida reaksiya gazidan kondensatsiyalanadi va reaksiya suvini olib tashlash uchun rektifikatsiya qilinadi. Bunda rektifikatsiya qilish uchun reaksiya gazidan suvning kondensatsiyalanish issiqligi va undagi reaksiyaga kirishmagan vodorod xloridning erishi ishlatiladi. Keyinchalik, reaksiya gazi monoxlormetanning asosiy qismini (80% dan ortiq) kondensatsiya qilish uchun issiqlik almashtirgichlarda minus 35-40°C haroratgacha sovutiladi. Bunday holda, qolgan namlik issiqlik almashinuvi yuzasida muzlaydi. Shuning uchun vaqti-vaqti bilan issiqlik almashinuvchilari namlikni muzdan tushirish va zaxira issiqlik almashtirgichlarga o'tish uchun sozlanishi kerak. Monoxlormetandan tozalangan reaksiya gazi metanni havo kislorodi ishtirokida vodorod xlorid ta'sirida katalitik oksidlash uchun qayta ishlanadi. Reaksiya gazining bir qismi (inertlarni N₂, CO₂) olib tashlash uchun puflanadi.

Tozalash tarkibida taxminan 55% metan, 9,5% CO va 7,5% H₂ bo'lganligi sababli, bug' ishlab chiqarish maqsadida yonish uchun yuboriladi.

Absorbsiya ustunining pastki qismidagi xlororganik birikmalar desorbsiya ustuniga yuboriladi, u yerda erigan monoxlormetan distillanadi. Kubdagi haroratni pasaytirish uchun ustundagi bosim 9 atmgacha kamayadi. Qayta tiklangan xlororganik birikmalar nasos bilan rekuperativ issiqlik almashtirgich orqali absorberning yuqori plastinkasiga yetkazib beriladi.

Desorbsiya kolonnasida distillangan monoxlormetan, chuqur sovutish natijasida kondensasiyalangan xlorometanlar bilan birga va gidrogenlash jarayonida reaksiyaga kirishmagan xlorometanlarni qayta ishlash uchun erigan gazni tozalash ustuniga yuboriladi. Ushbu ustunning pastki qismidan xlorometan keyingi ustunga oqib o'tadi, u erda yuqoridan monoxlormetan olinadi, havosiz joyda yuqori haroratda qizdirib parchalash uchun beriladi va pastdan metilxlorid, xloroform va uglerod tetraxlorid olinadi va to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarini olish uchun mo'ljallangan reaktoriga beriladi.

Xulosa.

1. Monoxlormetanni havosiz joyda va yuqori haroratda parchalash uchun tanlangan katalizatorga maksimal yuklanganda (8,52 soat⁻¹), tajribaning 120-daqiqasida etilen hosil bo'lishining tanlab ta'sir etuvchanligi 54 mol% ga etadi.

2. Etilen hosil bo'lishining tanlab ta'sir etuvchanligi tajriba davomiyligiga bog'liqligi o'rganildi.

3. Jarayon tajriba zavodida monoxlormetanni pirolizlash uchun mo'ljallangan reaktorlarda sinovdan o'tkazildi, bu esa uni sanoat dizayni uchun tavsiya qilish imkonini berdi.

ADABIYOTLAR

1. Treger Yu.A., Rozanov V.N. Polucheniye xlororganicheskix soyedineniy na osnove odnouglerodnykh molekul. // *Uspexi ximii*, 1989. -T. 58. -V.1. -S. 138.
2. Rozanov V.N., Treger Yu.A. Razrabotka prosessov polucheniya xlorometanov.// *Nauchnyye trudy NII «Sintez»*. -M., 1996. -S. 176.
3. Chen J.Q., Vora B.V. Most recent developments in ethylene and propylene production from natural gas using the UOP/Hydro MTO process. // 7th Natural Gas conversion Symposium. Dalian, China, June 6-10. -2004. -abs. 1-01-071.
4. Zhao T-S., Takemoto T., Tsubaki N. Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5//*Catalysis Communications*.-2006.-V.7.-P. 647.
5. Shevchuk V.U., Abadjev S.S., Pzix I.P., Krupey T.I. Polucheniye nepredelnykh uglevodorodov iz metana cherez metilxlorid. // *Ximiya tverdogo topliva*. -1993. -№ 2. -S. 89.
6. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Timoshenko A.V. Polucheniye nizshix olefinov iz prirodnogo gaza cherez sintez i piroliz xloristogo metila // *Gazoximiya*, 2010, № 2. S. 44–50.
7. Wei Y., Zhang D., Liu Z., Su B-L. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over HSAPO-34 as studied by catalytic testing and in situ FTIR. // *Journal of Catalysis*. -2006. -V. 238. -P. 46.
8. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Lunkov S.A., Murashova O.P., Dasayeva G.S. Kataliticheskii piroliz metilxlorida dlya polucheniya etilena i propilena. // *Kataliz v promyshlennosti*, 2009. -№ 2. -S. 14.
9. Moiseyev I.I. Gaz i etilen. Alternativa nefti – yest // *Chem. J. (Ximicheskii jurnal)*. 2008. № 4. S. 28–31.
10. Wei Y., Zhang D. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over HSAPO-34 as studied by catalytic testing and in situ FTIR // *J. Catal.* 2006. V. 238. № 1. P. 46–57.
11. Svelle S., Aravinthan S., Bjoergen M., Lillerud K.-P., Kolboe S., Dahl I.M., Olsbye U. The methyl halide to hydrocarbon reaction over H-SAPO-34 // *J. Catalysis*. 2006. V. 241. № 2. P. 243–254.
12. Wei Y., Zhang D. Methyl halide to olefins and gasoline over zeolites and SAPO catalysts: A new route of MTO and MTG // *Chin. J. Catal.* 2012. V. 33. № 1. P. 11–21.
13. Wei Y., Zhang D., Xu L., Chang F. Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-incorporated SAPO-34 for chloromethane transformation to light olefins // *Catalysis Today*. 2008. V. 131. P. 262–269.
14. Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdehfar S., Asadi M., Feng Y.Z. // Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process // *Appl. Catal. A:General*. 2009. V. 364. P. 48–56
15. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Flid M.R. Kataliticheskii spsob pererabotki metana. // *Zayavka № 2008115140/04 (016915) ot 22.04.2008 g.*
16. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Timoshenko A.V. Polucheniye nizshix olefinov iz prirodnogo gaza cherez sintez i piroliz xloristogo metila // *Gazoximiya*, 2010, № 2. S. 44–50.
17. Aslanov, S.C., Buxorov, A.Q., Fayzullaev, N.I. Catalytic synthesis of C₂-C₄-alkenes from dimethyl ether // *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 202, 69(4), str. 67–75
18. Fayzullaev N. I. et al. Catalytic change of C₁-C₄-alkanes // *International Journal of Control and Automation*. – 2020. – T. 13. – № 2. – S. 827-835.
19. Omanov, B.S., Fayzullaev, N.I., Xatamova, M.S. Vinyl acetate production technology // *International Journal of Advanced Science and Technology*, 2020, 29(3), str. 4923–4930
20. Tursunova, N.S., Fayzullaev, N.I. Kinetics of the reaction of oxidative dimerization of methane // *International Journal of Control and Automation*, 2020, 13(2), str. 440–446.



УДК: 66.097.661.961

Бехзод ФАРМАНОВ,
Доцент Каршинский инженерно-экономический институт
E-mail: behzod_9900@bk.ru
Аббос ШАРОПОВ,
Магистрант Каршинский инженерно-экономический институт

На основе отзывает доцент КИЭИ, к.т.н. Рузиева З.Т.

STUDY OF NICKEL-CONTAINING INDUSTRIAL CATALYST WASTE

Annotation

Currently, scientific research is underway around the world on the synthesis of catalysts with high strength, low hydraulic resistance and specific surface area. In this regard, special attention is paid to the creation of technology for the production of our own highly efficient and durable catalysts based on the processing of spent industrial catalysts; development of technology for extracting nickel from spent industrial catalysts; technologies for producing high-strength reforming catalyst carriers and the scientific basis for producing nickel-containing catalyst on a high-strength carrier.

Keywords: synthesis gas, carrier, catalyst, spinel, aluminum, nickel, calcium and magnesium.

TARKIBIDA NIKEL SAQLOVCHI SANOAT CHIQINDI KATALIZATORLARINI O'RGANISH

Annotatsiya

Hozirgi vaqtda butun dunyoda yuqori mustahkamlikka, past gidravlik qarshilikka va solishtirma sirtga ega katalizatorlar sintezi bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada sarflangan sanoat katalizatorlarini qayta ishlash asosida o'zimizning yuqori samarali va bardoshli katalizatorlar ishlab chiqarish texnologiyasini yaratishga alohida e'tibor qaratilmoqda; ishlab chiqarilgan sanoat katalizatorlaridan nikel olish texnologiyasini ishlab chiqish; yuqori quvvatli reforming katalizator tashuvchilarni ishlab chiqarish texnologiyalari va yuqori quvvatli tashuvchida nikel o'z ichiga olgan katalizator ishlab chiqarishning ilmiy asoslari ushbu maqolada keltirilgan.

Kalit so'zlar: sintez gaz, tashuvchi, katalizator, shpinel, alyuminiy, nikel, kaltsiy va magniy.

ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Аннотация

В настоящее время в мире ведутся научные исследования по синтезу катализаторов с высокой прочностью, низким гидравлическим сопротивлением и удельной поверхностью. В этом плане особое внимание уделяется созданию технологии производства собственных высокоэффективных и прочных катализаторов на основе переработки отработанных промышленных катализаторов; разработка технологии извлечения никеля из отработанных промышленных катализаторов; технологии получения высокопрочных носителей катализаторов риформинга и научные основы получения никельсодержащего катализатора на высокопрочном носителе.

Ключевые слова: синтез-газ, носители, катализатор, шпинель, алюминия, никеля, кальция и магния.

Введение. В земной коре содержание никеля (Ni) составляет всего 0.0045% масс. Масса никеля в слое суши Земли глубиной 1 км составляет около 16 трлн. тонн, когда земля с площадью суши - $149 \cdot 10^6$ км² и средней плотности - 2.5 т/м³. До настоящего времени, разведанные запасы никелевых руд не превышают 54 млн. тонн, а это объясняется его крайней рассеянностью с содержанием 0.01% Ni. В земной коре содержание так называемой "богатой" руды никеля 2÷4% масс. Хотя, в 70-х годах прошлого века применяемое количество руды никеля снизилось до 0.3%. Это говорит о том, что на Земном шаре очень редки запасы никелевых руд. Крупными месторождениями никеля обладает Европейская часть Российской Федерации (Красноярский край), где построены 2 крупных металлургических предприятий - "Североникель" и "Норильский никель". В Европейских странах ряд месторождений никеля расположены во Франции, в Германии, Норвегии, Финляндии и Англии и др. Крупными запасами металлического никеля также обладают Куба, Канада и Соединенные штаты.

Обзор литературы. В этих месторождениях медно-никелевые руды, главным образом представлены в виде пентландита (Ni₃Fe)S - изоморфная смесь из сульфидов Fe и Ni переменным соотношением.

Для получения чистого никеля также служит его же отходы. В табл. 1. приведены запасы и основные характеристики отходов, содержащие элемент – никель (Россия). О количествах никелсодержащих шлаков из рудных печей и хвостов флотационного обогащения говорится в работе [1; С. 173].

Таблица 1

Запасы и состав никельсодержащих отходов

Наименование отхода	Количествоотходов (ориенти-ровочные)	Содержание металлов,% вес.				Ресурс никеля, г/т
		Ni	Cu	Al	Fe	
Шлаки руднотер-Мических печей	2.0-2.2 млн. г/т	0.07±0.11	0.06±0.01	5±12	24±30	1400±2200
Хвосты флотационного обогащения	1.5±2 млн. г/т	0.70±0.73	3.5±4	0.1±0.3	2.5±3	6800±14400
Отработанные катализаторы	600 г/т	5.5±8.0	-	90±95	1.5±2	30±50
Шламы электро-литические	540 г/т	0.12±0.15	0.48	-	0.5	0.6480±0.81
Отходы никелирования	260 г/т	0.5±0.1	-	-	0.1±0.3	1±2
Шлаки окисленной руды	1.0±1.5	1.1±1.8	0.18	6±8	10±16	1200±2550

Техническая характеристика катализаторов представлены из производства синтеза аммиака ОАО "Корунд" и "Куйбышевазот". С учетом насыпного веса катализатора и производительности производства аммиака можно определить порядок образующихся за год объемов и разгрузок никельсодержащих отходов.

В Узбекистане для конверсии метана используются никельсодержащие катализаторы марок НИАП-12-05 (48% Ni), ГИАП-8 (6-10% NiO), ReForMax (10-12% Ni), НИАП-18 (11-12% Ni), ТО-2 (38-40% NiO) и они хранятся на складах химических предприятий. Общий объем NiO в этих катализаторах составляет – 80 тонн.

Методика. Для разработки отечественной технологии получения высокопрочных катализаторов первичного риформинга природного газа в экспериментах использовали отработанный в промышленных условиях АО «Махам-Чирчиқ» алюмоникелевый катализатор марки ГИАП-8, что представляет собой экструдированный нанесенный катализатор повышенной активностью и содержит 91÷92% Al_2O_3 и 7,5÷8% NiO. Носителем у никельсодержащих катализаторов является окись алюминия, которая представлена в 2-х и 3-х формах. 2-ая форма оксида алюминия – наиболее устойчивая, содержит около 99% Al_2O_3 и называется корунд. Активная окись алюминия в виде 2-ой формы содержит 80÷99% Al_2O_3 , которую получают прокаливанием гидроксида алюминия. По прочности 2-ая форма Al_2O_3 уступает корунду, но имеет большую поверхность и пористость. А по результатам химического анализа, образцы отработанного катализатора ГИАП-8 содержат, (масс.%): NiO – 6,49÷6,78; Al_2O_3 – 93,70÷93,48. Масспектральный анализ показал наличие Ni – 5,3%, Al – 49,3% и O – 45,4%, что соответствует содержанию 6,73% NiO; и 93,27% Al_2O_3 .

В работе использовали три образца отработанных катализаторов ГИАП-8, составы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав образцов отработанных катализаторов ГИАП-8

Образец	Химический состав (масс.%)			
	Al_2O_3	NiO	Al	Ni
1	93.17	6.78	49.33	5.33
2	93.27	6.73	49.38	5.33
3	93.48	6.49	49.49	5.11

Для извлечения никеля из отработанного катализатора использовали азотную кислоту, содержащую 56%-ную HNO_3 производства АО «Махам-Чирчиқ» по ТУ-00203068-15-2014. Исследования по извлечению никеля из отработанных промышленных катализаторов проводили на лабораторной установке, приведенной на рисунке 1.

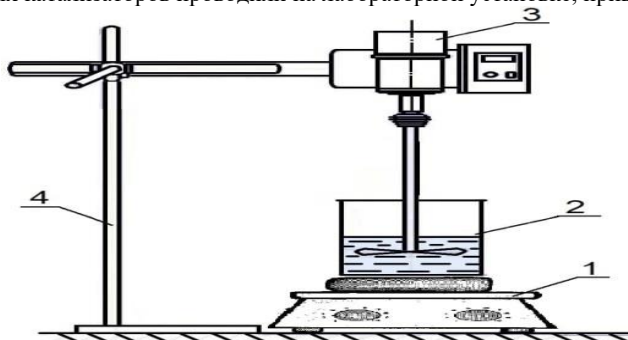


Рис. 1. Лабораторная установка по извлечению никеля из отходного катализатора ГИАП-8:

1 –плитка; 2 – химический стакан; 3–перемешивающее устройство; 4 – штатив.

Результаты исследований. Никель является основным активным компонентом никельсодержащих катализаторов используемых в химической и нефтехимической промышленности марки ГИАП-8, ГИАП-16, R-67, АНМ. Стоимость никельсодержащих катализаторов во многом определяет цена цветного металла-никеля. В мире резко увеличивается потребление никеля, в конце XX века мировое производство никеля возросло с 500 т/год до 1 млн т/год.

Рост дефицита никеля на планете привел к достаточно высокой цене на никель и по данным [2; №18] в конце 1997 года он составил в среднем 5957 \$/т. Такой уровень позволяет организовать рентабельную переработку никельсодержащих промышленных отходов.

На рисунках 2, 3 и 4 представлены результаты рентгенографии, ИК-спектроскопии и микрофотография сканурующей электронной микроскопии отработанного ГИАП-8.

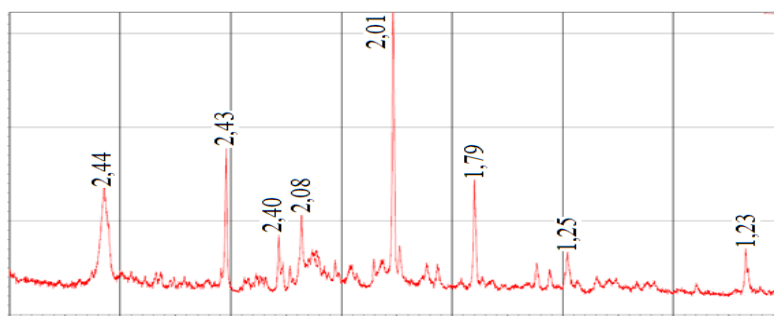


Рис. 2. Рентгенограммы отработанного никельсодержащего катализатор ГИАП-8.

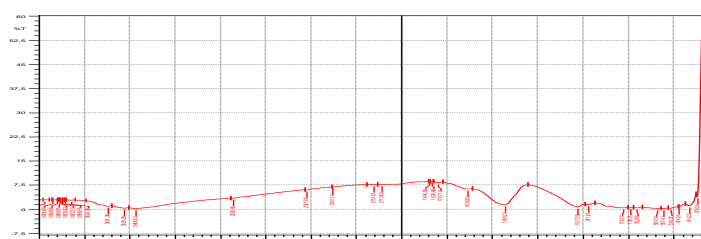
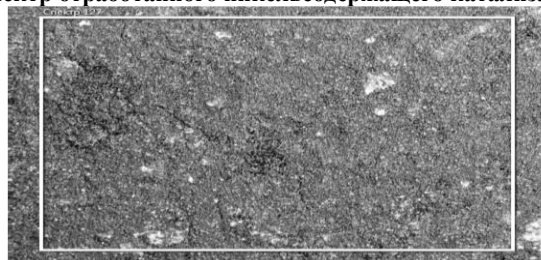


Рис. 3. ИК-спектр отработанного никельсодержащего катализатора ГИАП-8.



Элемент	Al	O	Ni	Сумма:
Вес. %	49.3	45.4	5.3	100.0
Сигма Вес. %	0.7	0.7	0.5	

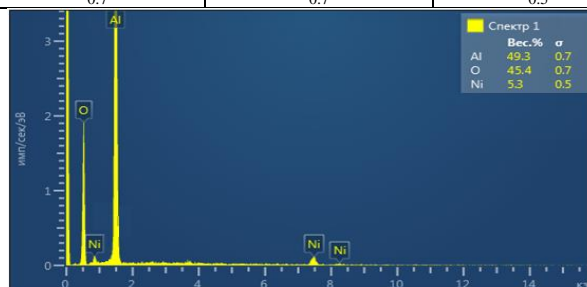


Рис. 4. Микрофотография сканирующей электронной микроскопии отработанного никельсодержащего катализатора ГИАП-8

На рис. 2 приведена рентгенограмма отработанного никельсодержащего катализатора ГИАП-8, на котором имеются интенсивные пики 2,44; 1,79; 1,23 Å, характерные для γ - Al_2O_3 , 2,43; 2,01 Å - для NiAl_2O_4 , 2,40; 2,08; 1,25 Å - для NiO .

На ИК-спектрах (рис. 3) наночастиц шпинели NiAl_2O_4 образована влиятельная и обширная полоса поглощения, обнаруженная примерно в области 3468 см^{-1} , которая может быть связана с колебаниями молекул двойного соединения. Полоса, наблюдаемая на уровне около 1636 см^{-1} , присутствует во всех конфигурациях, которые могут быть отнесены к вибратору изгиба Н-О-Н. Спектр показывает характерные пики сегмента позвоночника примерно на $739\div 518 \text{ см}^{-1}$, что обеспечивает кубическую структуру шпинели. Обнаруженный пик при 518 см^{-1} связан с уширением режима колебаний Al-O для октаэдрических координированных ионов Al^{3+} . Общий состав образца NiAl_2O_4 , частоты растяжения металл-кислород (Me-O) находятся в диапазоне от 739 см^{-1} до 518 см^{-1} , что связано с колебаниями связей Al-O и Ni-O-Al [5; 252-260 pp].

Данные микрофотографии сканирующей электронной микроскопии исходного, отработанного никельсодержащего катализатора ГИАП-8 со снятием штрих-рентгенограмм и установлении количественных характеристик, присутствующих в отработанных катализаторах химических элементов (рис. 4). Свидетельствует, что основными элементами являются алюминий, кислород, никель.

Из данных видно, что содержание алюминия, кислорода и никеля составляют: 45,4%, 49,3%, 5,3%, соответственно. Никель в нем находится в виде с алюминием NiAl_2O_4 . Никель из исходных материалов извлекают обычно методами гидрометаллургии или пирометаллургии без перевода соединений никеля в раствор. Известно, основными методами гидрометаллургического извлечения соединений никеля являются кислотное извлечение и растворение соединений никеля в аммонийно-аммиачных растворах [6; 264-266 pp].

Для кислотного извлечения никеля обычно применяют растворы серной, азотной и соляной кислот.

Выбор неорганических кислот объясняется, в первую очередь, их относительной дешевизной и достойностью, связанной с наличием много-тоннажных производств. Кроме того, соли минеральных кислот никеля при обычных температурах обладают высокой растворимостью в воде.

Наиболее высокая растворимость нитрата никеля в воде 94,2 г/1000 г H_2O , и наличие крупнотоннажных производств азотной кислоты на АО «Махам-Чирчиқ», «Навоизазот», «Ферганазот» позволили выбрать метод извлечения никеля с применением азотной кислоты.

Выбор метода извлечения с применением азотной кислоты из отработанных катализаторов объясняется еще тем, что раствор нитрата никеля может быть использован для производства свежих катализаторов конверсии углеводородных газов. В настоящей работе объектом исследований являлись отработанные никельсодержащие катализаторы ГИАП-8, ГИАП-16, R-67.

Эти отходы отработанных цветных металлов, содержащих катализаторов не перерабатывают, а сдают в качестве лома.

Заключение. Исследованиями извлечения никеля из отработанных промышленных катализаторов серии ГИАП-8 30% азотной кислотой установлена возможность извлечения в раствор 81,05-92,07%, при этом содержание оксида никеля в жидкой фазе достигает 14,56-14,72%. Установлены оптимальные технологические параметры процесса извлечения никеля из катализатора ГИАП-8: Концентрации азотной кислоты 45-50%, нормы кислоты 110%, температуре 30°C, продолжительности процесса извлечения 4 часа. Изучением реологических свойств растворов извлечения показано, что с повышением концентрации азотной кислоты с 20% до 50% плотность повышается с 1,200 г/см³ до 1,318 г/см³, тогда как вязкость при этом повышается с 0,042 сПз до 0,055 сПз при температуре 20°C. Повешение температуры до 80°C приводит к незначительному снижению плотности и вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов С.А. Исследование процесса и разработка технологии извлечения соединений никеля из отработанных катализаторов: Дисс. канд. техн. наук: Нижний Новгород, 2000. - 173 с.
2. Тенденции и перспективы российской экономики в 1997- М.: Институт перспектив перестройки экономики. – 1997. - №18..
3. Development of a technology for obtaining strong carriers and nickel catalysts for the primary reforming of natural gas BI Farmanov, SH Tavashov - Universum: Engineering Sciences,(5-5), 2021.
4. The effect of the amount of the Ca-containing component and the modes of heat treatment of the corundum catalyst support has been studied BI Farmanov, SK Tavashov, AT Dadakhodzhaev - Technical and Technological Modernization of Russia ..., 2020
5. Development of a technology for the production of aluminum-nickel calcium catalyst for steam conversion of natural gas FB Ikhomovich, DA Tursunovich - Asian Journal of Multidimensional Research (AJMR), 2020
6. Farmanov B.I., Tavashov Sh.X., Ismailov F.S. Development of production of natural gas primary reforming catalyst. // International Journal on Integrated Education. – 2020. - Volume 3. - Issue 9. – pp. 264-266.



Xaqberdi XAMZAYEV,
Jizzax davlat pedagogika universiteti
E-mail: haqberdi2009@mail.ru

O‘zMU Kimyo fakulteti dotsenti G‘. Abduraxmonov taqrizi asosida

STUDY OF THE STRUCTURE OF POLYETHYLENE-BASED METAL-FILLER NANOCOMPOSITE POLYMERS

Annotation

In this paper, it was found experimentally that the cadmium particles of nanocomposites are almost evenly distributed in the metalpolymer composition by volume.

Key words: polymer, nanocomposite materials, synthesis.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОПОЛНИТЕЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Аннотация

В данной работе экспериментально установлено, что частицы кадмия нанокompозитов практически равномерно распределены в металлополимерной композиции по объему.

Ключевые слова: полимер, нанокompозитные материалы, синтез.

ASOSIDA POLIETILEN BO‘LGAN METALL TO‘LDIRUVCHILI NANOKOMPOZIT POLIMERLARNING TUZILISHINI O‘RGANISH

Annotatsiya

Ushbu maqolada nanokompozitlarning kadmiy zarralari hajm bo‘yicha metallpolimer tarkibida deyarli teng ravishda taqsimlanishi tajribada aniqlandi.

Kalit so‘zlar: polimer, nanokompozit materiallar, sintez.

Kirish. Zamonaviy ilm-fan va texnologiyada eng muhim sohalaridan biri – nanofazali materiallarini yaratish, ularning xususiyatlarini o‘rganish va ularning asosida yangi texnologiyalar, qurilmalar va elektron qurilmalar ishlab chiqishdir. Bunday materiallar yordamida noyob xususiyatlarga ega nanostrukturalarni yaratishi mumkin. Ushbutuzilmalarda nanozarrachalar alohida yirik molekulalar, organometalik molekulyar klasterlardan iborat bo‘lishi mumkin. Ushbu klaster molekulalari metallatomlarini va uglevodorod zanjirlarini qobig‘ini o‘z ichiga olgan yadrodan iborat [1].

Polimer matritsalariga asoslangan kompozitsion nanostrukturali materiallarni ishlab chiqish va o‘rganish juda muhimdir, chunki bunday nanosistemalarda noyob kimyoviy, fizikaviy, fizikaviy-mexanikva operatsion xususiyatlar mavjud. Bunday materiallarning murakkablik xarakteristikalarini nanozarrachalarning tarkibi, shakli va kattaligi, ularninghajmini taqsimlash, polimer matritsasi hajmida nanozarrachalarning joylashishini bir xilligi kabi strukturaviy parametrlarga bog‘liq. So‘nggi paytlarda polimerlar asosida yaratilgan yangi materiallar paydo bo‘ldi, masalan, supero‘tkazuvchi polimerlar, nanostrukturali polimerkompozitlar, magnitlikompozitlar, uglerodli materiallar bilan to‘ldirilgan mahsulotlar (fullerenlar, uglerodli nanotubkalar). Ayniqsa, antistatik, elektrokimyoviy, radioelektrik, pe‘zovapiroelektrikli maxsus xususiyatlarga ega polimer materiallarni ishlab chiqish hozirgi vaqtda materialshunoslikning eng muhim sohalaridan biri hisoblanadi [1,2].

Nanofazali materiallar o‘lchamlari nanometr xarakterli ichki strukturaga ega bo‘lgan moddalardir. Strukturali kompozit nanofazali materiallar oddiy fazalardagi moddalarning xususiyatlaridan farq qiladigan o‘ziga xos xususiyatlarga ega masalan, ular turli chastota diapazonlarida, shu jumladan mikroto‘lqinli diapazonda boshqa mexanik va elektrofizik xususiyatlarga ega bo‘lishi mumkin. Nano o‘lchamli strukturaning asoslari metall nanozarralar va organo metalik molekulyar klasterlar bo‘lishi mumkin [2].

Hozirgi vaqtda individual elementlarning nanostrukturali morfologiyasi bo‘lgan kompozit materiallarni ishlab chiqarish sohasiga katta qiziqish uyg‘onmoqda. Nanometriyani yaratish metodlarni ishlab chiqishda muhim ahamiyatga ega bo‘lgan nanoo‘lchamli dispers tizimlar mavjud. Metallpolimerlarga asoslangan ommaviy axborot vositalarining noyob xususiyatlari tufayli radio va optoelektronikalarda magnit, elektr o‘tkazuvchan va optik vositalar sifatida keng qo‘llaniladi. Bundan tashqari, dielektrik matritsani metall nanozarralar bilan to‘ldirish konsentratsiyasiga xususan, temirga qarab metall-polimer nanokompozitlarning elektrofizik va optik xususiyatlarida o‘zgarishlari kvant miqdor ta‘sirida keng doirada bo‘lishi mumkin [3-7]. Nanometriya dispers sistemasining noyob xossalari ular ichida individual nanozarralarning xususiyatlari ularning kollektiv harakati bilan bog‘liq va har qanday fizikaviy jarayonlarning korrelyatsiya shkalasi bilan nanometriyalarning miqdori o‘z navbatida turli o‘lchamdagi ta‘sirlarni amalga oshiradi. Kichik zarralar strukturaviy morfologik elementlarning nanoo‘tkazuvchi hajmi bilan ajralib turadi va nanografiya tizimlari atomlar (klasterlar) va massiv metallar o‘rtasida oraliq masofalarni egallaydi [8].

Nanokristalli metallar yuqori kuchlanish va mustaxkamlik kabi ajoyib mexanik xususiyatlarga ega. Boshqa tomondan, ularning yuqori ichki chegara hududi va shuning uchun yuqori interfeysli energiya tufayli ular issiqlik va yoki mexanik kuchlanish ostida "zarra"ning o‘shiga ta‘sir ko‘rsatadilar va bu ularning ajoyib xususiyatlarini pasaytiradi. Odatda, nanometr kattaligidagi zarra tarkibini barqarorlashtirish uchun kichik blokli elementlar (masalan, C, S, P) bloklarning chegaralari bo‘linib, ularning harakatchanligini yoki harakatlantiruvchi kuchini kamaytirish uchun ishlatiladi. Biroq, bu elementlar, odatda, yuqori

haroratlarda chegara kuchini kamaytiradi. Masalan, Cu va Co kabi aralash metallardan iborat metallnanokompozitlar bu muammolarni yengib chiqishi mumkin [7,8]. An'anaviy sintez yo'llari ushbu kompozitlarni ishlab chiqara olmaganligi sababli, mexanik to'ldiruvchili va elektrokimyoviy cho'kma kabi yangi usullar talab qilinadi. Bu yerda juda ko'p miqdordagi qattiq eritmalar ko'pm iqdordagi konsentratsiyalarda olinishi mumkin. Keyingi tayyolantiruvchi vositalar, masalan, metall nanokompozitsiyasini olish uchun qattiq eritmani parchalash uchun ishlatilishi mumkin. Elementlarning aralashmasligi va qoida tariqasida interdiffuzionning zaifligi tufayli bu tuzilmalar mexanik va issiqlikka chidamliligi jihatdan juda barqarordir.

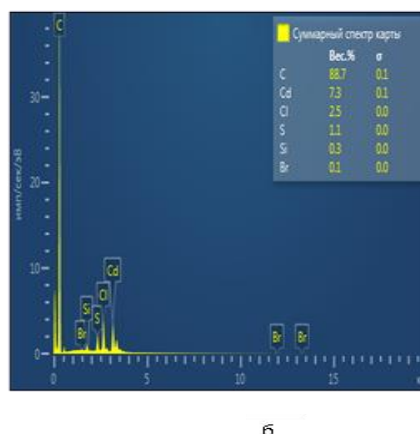
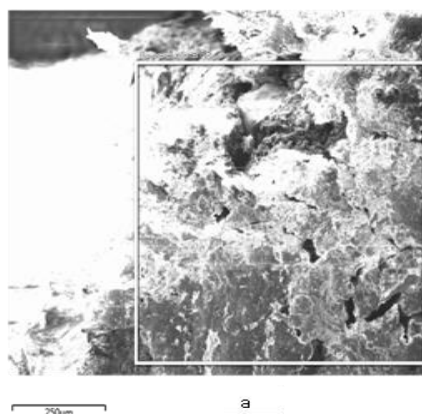
Metall-polimer nanokompozitlarda, polimer va metallning zarracha kattaligi pasayganda, dastlabki tarkibiy qismlarning ham, kompozitning deyarli barcha fizik-kimyoviy xossalari sezilarli darajada o'zgaradi. Bu materialning elektrofizik, fizik-mexanik, kimyoviy parametrlariga ta'sir etishga imkon beradigan va shuning uchun kerakli funksional xususiyatlarga ega yangi materiallarni yaratishga imkon beruvchi interfeys komponentining nisbatlarini oshiradi [9]. Xususiyatlarining kombinatsiyalanligi sababli, polimer matritsa tarkibidagi metallar nanozarrachalarga asoslangan kompozit materiallar elektromagnit moslashuv, shovqinni muhofaza qilish, va elektromagnit nurlanishdan biologik obyektlarni muhofaza qilishda foydalanish uchun istiqbolli. Ammo polimer nanokompozitsiyali materiallarni yaratish sohasida ko'plab ishlar qaramasdan, ularning tuzilishi va xususiyatlari uchun ishlab chiqarishning texnologik sharoitlari xususiyatlari aniqlanmagan, bu tarkibiy qismlar turi va tabiati o'rtasidagi aloqani har tomonlama o'rganishni talab qiladi, interfeysli ta'sirlar tabiati, reaksiya usullari, olingan materiallarning mexanik va funksional xususiyatlari hisoblanadi

Belgilangan xususiyatlarga ega nanomateriallarni yaratish uchun ushbu obyektlarning sintezi va ularning xususiyatlarini aniqlash usullari va shartlari o'rtasida aloqani o'rnatish kerak. Ko'pgina texnologiyalardan foydalangan holda, murakkab tuzilishga ega bo'lgan nanozarrachalar paydo bo'ladi, bu ko'pincha standartlarning har qanday turi (masalan, rentgenli o'zgarishlar tahlillari) yordamida aniqlanmaydi. Ushbu muammoni hal etish uchun nanostrukturaning mahalliy va ommaviy xossalari haqida ma'lumotni taqqoslash imkonini beradigan turli usullarni qo'llash kerak [10,11]. Bu yerda kompozitsion materiallarni ishlab chiqarish bo'yicha tadqiqot natijalari kadmiy sulfidning nanometrliligi zarralari bo'lgan polietilen matritsasi asosida tayyorlangan.

Adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, tadqiqotchilarning qiziqishi eritmalaridagi nanozarrachalar stabilashadigan moddalarni suyuqliklarda o'rganish osonroq, ammo ularning amaliy qo'llanishi cheklangan. Lukashin A. V., Yeliseyev A. A. va Goglidze T.M., Gutsul T.D larning ishlarida polimer matritsada sintez texnologiyasi tasvirlangan. Sintez reaktori quvvati bo'lgan floroplastik silindrsimon idish 4 sm³ hajmli floroplastik qopqoq bilan jihozlangan. Ish paytida reaktor metallga joylashtirilgan suyuqlik siqilishini ta'minlash va mustahkamlash uchun mustahkam vintlanadigan qopqoq bilan mahkamlangan.

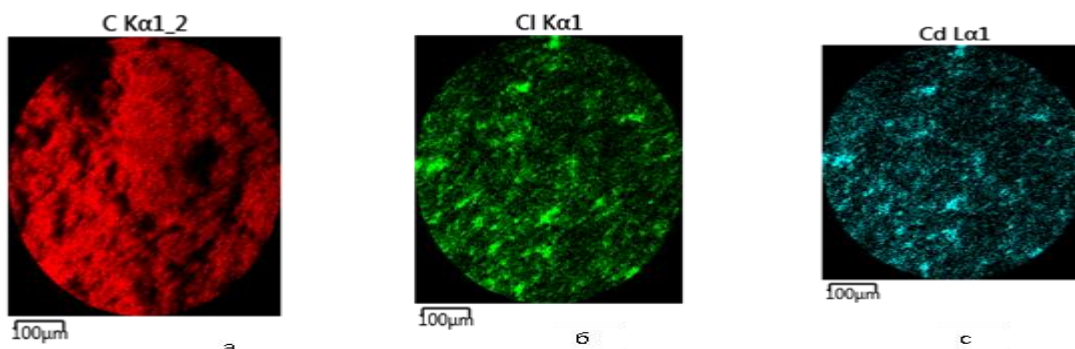
Reaktorga ishlov berish uchun ishchi aralashmani quyidagi usul bo'yicha tayyorlash kerak. Butilmetakrilatli stirolli sopolimerbenzolda eritildi va eritma hisobiga hisoblangan kadmiyustearat (C₁₇H₃₅COO)₂Cd, misstearat (C₁₇H₃₅COO)₂Cu vatiourea qo'shildi CS (NH₂)₂. Yarim tayyor mahsulotning bir qismi reaktorga o'rnatildi, u qattiq tarzda yopilgan va 50-70 ° C gacha oldindan isitiladi, undan so'ng harorat 180 ° C ga ko'tarilgan va bu holat reaktorning aralashmasi bilan aralashma 20-25 daqiqa davomida saqlanib turiladi [12-16].

Reaksiya vaqtida turli konsentratsiyali kadmiy sulfid bilan birlashtirilib kukunli kompozit tarkibida kadmiy bo'lgan nanomateriallar sintez qilindi. Izlanishlar natijasi nanokompozitlarning tuzilishlari morfologiyasi shuni ko'rsatdiki ularning elementlari tarkibi elektron mikroskop yordamida (SEM) EVO MA 10 (Carle Zeiss, Germaniya) aniqlandi, energiyani disperslovchi rengenogramma uchun mikroanalitik tizim bilan jixozlangan (EDX) mikro tahlillar INCA Energy (Oxford Instruments, Velikobritaniya) olindi va bor elementidan boshlab barcha kimyoviy elementlarning aniqlash imkoni yaratildi. Nanozarralarning fazoviy o'zgarishlar tarkibini kukunli rentgen difraktometrlar yordamida o'rganildi (Empyrean firmasi Panalytical B.V.) (Niderlandi) (rentgen nurlari-kadmiy anodi, K α 1=1.54060 Å, K α 2=1.54443 Å, K β 1=1.39225 Å, o'lchov oralig'i – 5.0038-84.9928 [°2 θ]– 5.0038-84.9928 [°2 θ], o'lchov bosqichi – 0.0130 [°2 θ], o'lchov vaqti – 97.9200 s/qad).



1-rasm Metallpolimer nanokompozitning mikroskopik tasviri (a) va (b) tarkibida kadmiy bo'lgan nanokompozitning energiya dispersli rentgen spektri.

Tadqiqot natijasida polietilenli polimer matritsasi tarkibida tarqalgan kadmiy zarralari bo'lgan yangi metallpolimer nanokompozitlar olindi. Yangi metallpolimer nanokompozitning mikroskopik tasviri (a) va (b) tarkibida kadmiy bo'lgan nanokompozitning energiya dispersli rentgen spektri keltirilgan 1-rasmda keltirilgan.



2-rasm Tarkibida kadmiy bo'lgan nanokompozitlardagi asosiy elementlarni taqsimlash xaritasi

2-расмда tarkibida kadmiy bo'lgan nanokompozitlardagi asosiy elementlarni taqsimlash xaritasi keltirilgan. Rasmlardan ko'rinib turibdiki, nanokompozitlarning kadmiy zarralari hajm bo'yicha metallpolimer tarkibida deyarli teng ravishda taqsimlanar ekan.

АДАБИЁТЛАР

1. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии/ С.П. Губин// Рос.хим.журн.- 2000.- т.44 , №6, с.23.
2. Помогайло А.Д. /А.Д. Помогайло// Успехи химии.- 1997, №8, С.750.
3. Shauer С.К./ С.К. Shauer, S.Harris. et. al// Inorg. Chem.- 1995.- V.34, P. 5917.
4. С.П.Губин Химия кластеров. Основы классификации и строения. М.: Наука, 1987, 263с.
5. Shmid G./ G. Shmid //Chem. Rev.- 1992.-V. 92, P. 1709.
6. Kubo R.J./ R.J. Kubo// Phys. Soc. Jpn.- 1962.- V.17, P. 975.
7. Kubo R.J./ R.J.Kubo, A.Kawabata, S. Kobayashi //Ann. Rev. Mater. Sci.- 1984.- V.14, P. 49.
8. Bachmaier, A., Aboulfadl, H., Pfaff, M., Mücklich, F., Motz, C., Structural evolution and strain induced mixing in Cu-Co composites studied by transmission electron microscopy and atom probe tomography, Materials Characterization, V.100, February 2015, Pages 178-191.
9. Помогайло, А. Д. Металлополимерные гибридные наноконпозиты. Москва: Наука, 2015. – 494 с.
10. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Москва: Химия, 2000.
11. Журавлёва М.Н. Новые композиционные материалы для оптики и радиоэлектроники: наночастицыCdS и Cu/Cu2O в матрице полиэтилена высокого давления: Автореферат диссертации. - Саратов, 2006.
12. Marzia Pentimali, Francesco Antolini, Elvira Maria Bauer and other. A solid state nuclear magnetic resonance study on the thermolitic synthesis of CdS nanoparticles in polystyrene matrix. Materials Letters (2006) 2657-2661.
13. Бирюков А.А.,Изаак Т.И., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю. Синтез и свойства композиционных материалов на основе наночастицCdS и оптически прозрачного полимера// Известия вузов, 2009, №12, с.2.
14. Способ получения наноконпозитного сульфида кадмия в полимерной матрице. МД. АС20080281 от17.11.2008.
15. Goglidze T.I., Gutsul T.D., Dementiev I.V. and Petrenco P.A. Preparation of Nanocomposite Cadmium Sulfide in Polymer Matrix // Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2010, v.9, no.2.
16. Мескин П.Е. Гидротермальный синтез нанодисперсных неорганических материалов// Ж-л неорг. химии, 2007, т.52, №11, с.1755-1764.



UDK: 541.64;661.183.123

Мавлуда ХИДИРОВА,
O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti
E-mail: movludaxidirova298@gmail.com

Dilbar SHAXIDOVA
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, k.f.d

Dilfuza ATOBAYEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti mustaqil tadqiqotchisi

Muzaffar MAHKAMOV,
O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d

Toshkent Tibbiyot Akademiyasi Tibbiy va biologik kimyo kafedrası f.f.d (PhD) B.Y.Matmurodov Taqrizi asosida.

STUDY OF SORPTION OF Cu^{2+} IONS BY POLYAMPHOLYTIC FIBROUS ION EXCHANGES BASED ON «NITRON» FIBER

Annotation

In the work, by chemical modification of the local "Nitron" fiber, a fibrous ionite with polyampholyte properties was obtained. Its structure was determined by analyzing its IR spectra. The kinetics of static sorption of Cu^{2+} ions from aqueous solutions was studied spectrophotometrically, the main parameters of sorption were determined, and the thermodynamic functions of the process were calculated. In the dynamic method, it was determined that the exchange capacity of ionite for Cu^{2+} ions is maximum 320 mg/g.

Key words: fiber, modification, ionite, spectrophotometry, sorption, ion exchange capacity.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu^{2+} ВОЛОКНИСТЫМИ ИОНИТАМИ ПОЛИАМФОЛИТНОГО ХАРАКТЕРА НА ОСНОВЕ ВОЛОКНА «НИТРОН»

Аннотация

В работе химической модификацией волокна «Нитрон» местного производства, были получены волокнистые иониты имеющий полиамфолитный характер. Идентификацию полученного ионита проводили анализом его ИК-спектров. Исследованием кинетики сорбции ионов Cu^{2+} полученным ионитом из водных растворов методом спектрофотометрии определены основные параметры сорбции и рассчитаны термодинамические функции процесса. Установлено, что максимальная обменная емкость ионита в динамических условиях по ионам Cu^{2+} равна к 320 мг/г.

Ключевые слова: волокно, модификация, ионит, спектрофотометрия, сорбция, ионообменная емкость.

«NITRON» TOLASI ASOSIDAGI POLIAMFOLIT XOSSALI TOLASIMON IONITNING Cu^{2+} IONLARINI SORBTSIYASINI TADQIQ QILISH

Annatatsiya

Ishda maxalliy «Nitron» tolasini kimyoviy modifikatsiya qilish orqali poliamfolitlik xossasiga ega bo'lgan tolasimon ionit olingan. Uning tuzilishi IQ-spektrlarini taxlil qilish orqali aniqlangan. Suvli eritmalaridan statik usulda Cu^{2+} ionlarini sorbtsiya qilish kinetikasi spektrofotometrik usulda o'rganilib, sorbtsiyaning asosiy parametrlari aniqlangan, jarayonning termodinamik funksiyalari hisoblab topilgan. Dinamik usulda ionitning Cu^{2+} ionlari bo'yicha almashinuv sig'imi maksimal 320 mg/g ga teng ekanligi aniqlangan.

Kalit so'zlar: tola, modifikatsiya, ionit, spektrofotometriya, sorbtsiya, ionalmashinuv sig'imi.

Kirish. Xozirda oqava suvlar tarkibidagi og'ir metallarni ajratib olish yoki ular kontsentratsiyasini kamaytirishda ionalmashinuv materiallardan (ionitlar) foydalanish eng samarali usullaridan biri xisoblanadi. Ionitlarning turlari ko'p bo'lib, ular orasida tolasimon ionitlar alohida o'ringa ega. Chunki, ularning sirt yuzasi donador ionitlarga qaraganda katta bo'lib, bu ionalmashinuv jarayonini tezlashishiga hamda almashinish sig'imini boshqa ionitlarga nisbatan yuqoriroq bo'lishiga olib keladi. Tolalsimon ionitlarning muhim afzallik tomonidan yana biri ulardan nafaqat ipsimon balki turli o'lchamga ega matolar ko'rinishidagi ionitlar ishlab chiqarish imkoniyatining mavjudligidir [1-4]. Ionalmashinuvchi tolalar odatda tabiiy yoki sintetik tolalarni kimyoviy modifikatsiyalash usuli bilan olinadi [5,6]. Respublikamizda sanoat miqyosida sintetik «Nitron» tolası ishlab chiqarilib, uning tarkibidagi sian guruxlarini xar xil reagentlar bilan modifikatsiyalash yordamida turli tuzilishga ega bo'lgan ionitlar olish imkoniyatlari mavjud. Xozirda ushbu tola asosida turli ionitlar olingan bo'lib [7, 8] bu soxada izlanishlar davom etmoqda. Ushbu ishning maqsadi «Nitron» tolasini kimyoviy modifikatsiyalash yordamida poliamfolit xususiyatiga ega bo'lgan yangi tolasimon ionit sintez qilish hamda uning suvli eritmalaridan Cu^{2+} ionlarini sorbtsiya qilish qobiliyatini tadqiq qilishdir.

Foydalanilgan reagentlar va tajribalar olib borish metodikasi. Foydalanilgan reaktivlar: «Nitron» tolası-akrilonitril (90% dan yuqori) va boshqa monomerlar asosidagi sopolimer ("Navoiazot" OAJ, O'zbekiston). Etilendiamin ($\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$)- rangsiz suyuqlik, "toza" markali (Rossiya). Gidroksilaminning sulfatli tuzi ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$) – oq kristall modda, "analiz uchun toza" markali (Rossiya). Fosfit kislotasi (H_3PO_3)- oq kristall modda, "toza" markali (Rossiya). Ishda foydalanilgan erituvchilar ishlatilishidan oldin standart usullar yordamida tozalandi.

Ionit olish metodikasi: Ionitlar olishda avval «Nitron» tolası gidroksilamin ishtirokida faollashtirildi. Buning uchun tola gidroksilaminning sulfatli tuzi va natriy gidroksi suvli eritmasida 100 °C haroratda 5-6 daqiqa davomida ishlov berildi. So'ngra

uni 90 °C haroratda 3 soat davomida avval etilendiamin bilan kimyoviy modifikatsiyalash amalga oshirildi. So'ngra ushbu modifikatsiyalangan tola fosfit kislotasining 40ml 60 % hamda 20ml 20% formalin eritmalari bilan 5 soat davomida 100 °C haroratda ishlov berildi. Modifikatsiyalangan tola distillangan suvda yaxshilab yuvildi hamda massasi o'zgarmay qolgunicha quritildi.

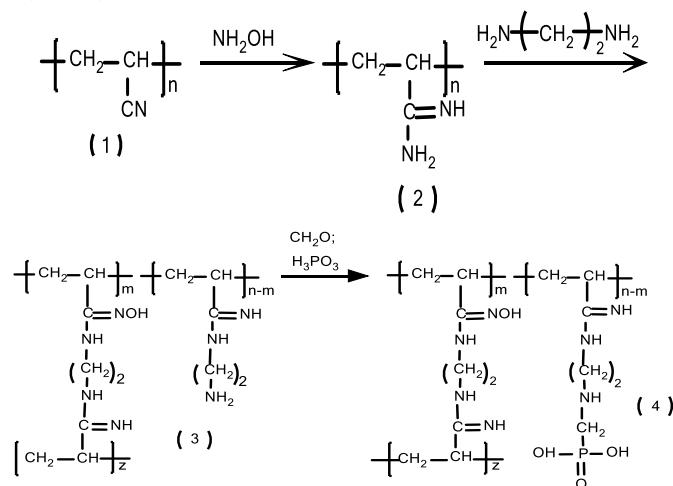
Ionitning statistik almashinuvchi sig'imi (SAS) quyidagi tenglama yordamida hisoblandi:

$$SAS = \frac{(200 \cdot K_1 - 200/25 \cdot a \cdot K_2) \cdot 0,00365 \cdot 1000}{36,5 \cdot g}$$

Bu yerda: a- titrlash uchun sarflangan 0,1N NaOH, ml; K_1 - HCl ni 0,1Nga keltirish uchun tuzatish koeffitsenti; K_2 - NaOH ni 0,1N ga keltirish uchun tuzatish koeffitsenti; 0,0036- 0,1 N HCl titri; 36,5- HCl ning molekular massasi; g - anionit og'irligi, g.

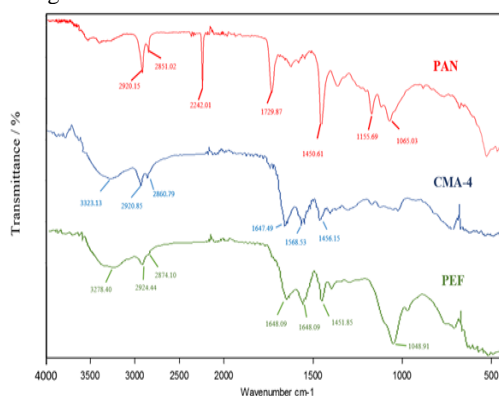
Ionitlarning eritmadan Cu^{2+} ionlarini sorbtisiyasi statik sharoitda spektrofotometrik usulda aniqlandi. Bunda eritmada Cu^{2+} ionlarini ammiak ishtirokida intensiv xavo rangli $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kompleks hosil qilishidan foydalanib, 749 nm to'lqin uzunligida eritma optik zichligini aniqlash orqali metall ionining konsentratsiyasi topildi.

Olingan natijalar va ularning taxlili. Ma'lumki, «Nitron» tolasini tarkibidagi nitril guruhlarini qiyin reaksiyaga kirishadi. Shuning uchun ham tola avval uni gidroksilamin bilan ishlov berish yordamida faollashtirildi, so'ngra uni reagentlar bilan kimyoviy modifikatsiya qilindi (1-rasm).



1-rasm. «Nitron» tolasini kimyoviy modifikatsiyalashning reaksiya sxemasi

1-rasmdan ko'rinib turibdiki, «Nitron» tolasini (I) gidroksilamin bilan kimyoviy reaksiyasi natijasida tola tarkibidagi nitril guruhlarini faol amidoksim guruhlariga (II) aylantirildi (8). Ushbu usul bilan faollashtirilgan tola etilendiamin bilan reaksiyaga kiritildi, natijada etilendiamin miqdori tolaning asosiy zanjirlarini bir biri bilan bog'lasa, qolgan qismi esa tola tarkibida reaksiyon qobiliyatli amin guruxlari mavjud funksional guruxlar hosil qiladi (III). Tolani asosiy zanjirlari orasida etilendiamin yordamida choklar hosil qilishdan maqsad uning erib ketishini oldini olishdir. So'nggi bosqichda tola formaldegid va fosfit kislotasi bilan ishlov berildi. Natijada tarkibida fosfit, birlamchi va ikkilamchi amin hamda imin guruhlarini tutgan tolasimon poliamfolit (IV) hosil bo'ladi. Ushbu poliamfolit tolasini etilendiamin va fosfit kislotalari asosida sintez qilingani uchun ham ular PEF deb nomlandi. PEF poliamfolitining identifikatsiyasi uning IQ-spektrini taxlil qilish orqali amalga oshirildi. 2-rasmda ionit olishda foydalanilgan «Nitron» tolasini, uni gidroksilamin bilan modifikatsiyalash asosida olingan tola hamda tolasimon ionitlarning IQ-spektrlari keltirilgan.

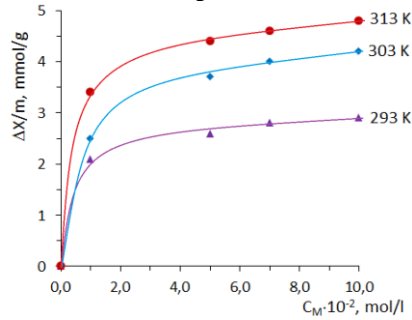


2-rasm. «Nitron» tolasini hamda sintez qilingan ionitlarning IQ-spektrlari

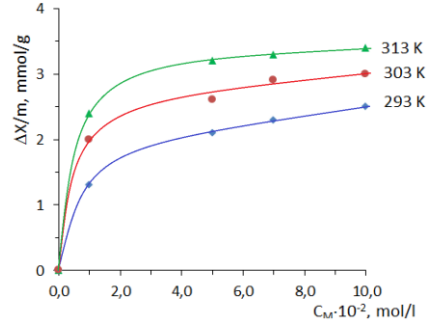
2-rasmdan ko'rinib turibdiki nitron tolasini etilendiamin bilan modifikatsiyasidan olingan tola fosfit kislotasi bilan formalin ishtirokida kimyoviy o'zgartirishdan oldingi va keyingi IQ-spektrlari kel yutilish chiziqlari tirilgan. Modifikatsiyadan oldingi nitron tolamizni IQ-spektrini ko'radigan bo'lsak $-CN$ guruxining 2242 cm^{-1} da deformatsion tebranishi va 1729 cm^{-1} da $C=O$ va COO ning 1450 cm^{-1} da guruxiga taluqli, 2920 cm^{-1} - 2860 cm^{-1} da $-CH_2$ va $-CH$ guruxlariga tegishli valent tebranishlar kuzatilgan. Nitron tolasini gidroksilamin va etilendiamin bilan modifikatsiyasidan keyingi IQ spektrlarini kuzatadigan bo'lsak 3323 cm^{-1} va 1647 cm^{-1} da yutilish chiziqlar $=NH$ va $-NH_2$ guruxlarining valent tebranishlariga, va 1568 - 1456 cm^{-1} yutilish chiziqlarida $>NH$ guruxga taluqli deformatsion tebranishlar va fosfit guruxga mos keluvchi valent tebranishlar 1230 , 1068 va 713 cm^{-1} mos ravishda $P=O$, va $P-O-H$ guruxlarining valent tebranishlarini ko'rishimiz mumkin.

Ma'lumki, sorbentlarning ionalmashuv xossasini belgilab beruvchi funksional guruhlار miqdorini potensiomеtrik titrlash yordamida SAS qiymatini aniqlash orqali aniqlanadi. Shuning uchun ham sintez qilingan poliamfolit HCl va NaOH eritmalari bilan titrlanib, SAS qiymatlari hisoblab topildi. Olingan natijalar ushbu poliamfolit HCl bo'yicha 2,7 mg-ekv/g, NaOH bo'yicha esa 5,2 mg-ekv/g SASga ega ekanligini ko'rsatdi. Bu natijalar ishda olingan ionit xaqiqatdan ham poliamfolit xususiyatiga ega ekanligini isbotlaydi.

Poliамfolitni ishqor eritmasi bilan ishlov berish orqali uning tarkibidagi fosfit guruxlari faollashtirish orqali (PEF-K) kationit xossasini, kislota bilan ishlov berish orqali ularni (PEF-A) anionitlik xossalarini kuchaytirgan holda foydalanish mumkin. Shuning uchun ham ishda poliamfolitning xar ikki xolatida ham eritmadan Cu²⁺ ionlarini sorbtsiya qilish qobiliyati tadqiq qilindi. 3- va 4-raslarda PEF-K va PEF-A ionitlarining turli haroratlarda CuSO₄ suvli eritmasidan metall ionlarini sorbtsiya qilish izotermalari keltirilgan.

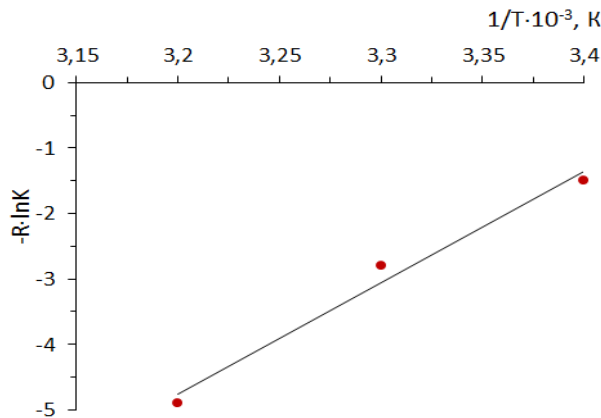


3-rasm. PEF-K ionitining eritmadan Cu²⁺ ionlarini sorbtsiya qilish izotermasi



4-rasm. PEF-A ionitining eritmadan Cu²⁺ ionlarini sorbtsiya qilish izotermasi

3- va 4-raslardan ko'rinib turibdiki, ionit har ikki xolatidan ham eritmadan Cu²⁺ ionlarini o'z-o'zicha sorbtsiya qilish qobiliyatiga ega. Shuningdek rasmlardan PEF-K ionitining sorbtsiya qiymati PEF-A ionitiga nisbatan yuqoriroq ekanligini ham kuzatish mumkin. Haroratni ko'tarilishi esa xar ikki xolatda ham metall ionlarini sorbtsiya qiymatini ortishiga olib kelmoqda. Bu jarayonning kimyoviy bog'lanish hisobiga sodir bo'lishi bilan borishidan darak beradi. Tadqiqotlar natijasida olingan natijalar asosida $\Delta G = -RT \ln K$ tenglamadan foydalangan xolda grafik usulida (5-rasm) ΔG hamda $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamadan esa ΔH va ΔS kabi sorbtsiya jarayonining termodinamik funksiyalari qiymatlari xisoblab topildi.



5-rasm. RlnK ning 1/T ga bog'liqligi

1-jadvalda PEF-K va PEF-A ionitlarining suvli eritmadan Cu²⁺ sorbtsiyasini tadqiq qilish natijasida xisoblab topilgan sorbtsiya jarayoni asosiy parametrlari hamda termodinamik funktsiya qiymatlari keltirilgan.

1-jadval.

PEF sorbentiga Cu²⁺ ionlarining sorbtsiyasida termodinamik funksiyalarning o'zgarishi.

T, K	Γ_{∞} , mmol/g	K	$-\Delta G$, kJ/mol	ΔH , kJ/mol	$-\Delta S$, kJ/mol·K
PEF-A anioniti uchun					
293	2,5	2,3	0,676	17,0	0,05571
303	3,0	3,5	2,014		0,04946
313	3,4	4,0	3,410		0,04342
PEF-K kationiti uchun					
293	3,4	11,1	5,843	47,0	0,1404
313	4,0	14,7	6,773		0,1328
323	4,8	15,9	7,194		0,1272

1-Jadvaldan ko'rinib turibdiki, demak Cu²⁺ ionlarining natriy ionlariga almashinish jarayoni o'z-o'zicha, erkin energiya va sistema entropiyasi kamayishi xamda entalpiyaning esa ortishi bilan boradi.

Mis ionlari konsentratsiyasi va eritmani PEF- sorbenti joylangan kolonkadan o'tish vaqtini dinamik almashinuv sig'imiga (DAS) ta'siri o'rganildi.

2-jadval

Ionitning Cu²⁺ ionlari bo'yicha DAS qiymatiga eritma pH muhitining ta'siri

Cu ²⁺ konsentratsiyasi, g/l	Eritmaning o'tish tezligi, ml/daq.	DAS, Cu ²⁺ bo'yicha, mg/g	pH
1,0	6	220	12
0,5	6	250	12
0,1	6	320	12

0,5	2	318	12
0,5	4	308	12
0,5	6	250	12
1,0	5	160	4,2
0,5	5	163	4,2
0,1	5	168	4,2

PEF- sorbentining sorbsion qobiliyati eritmani o'tish tezligi 3–4 marta oshirilsa ham amalda yuqori bo'lib qolaverdi va suv tozalash sharoitlarida mos kelishi mumkin.

Xulosalar. Ushbu keltirilgan ma'lumotlarda poliakrilonitril asosida avval polimerlar kimyosi kafedrasida sintez qilingan nitron tolani etilendiamin bilan modifikatsiyasidan olingan anionitiga fosfit guruhi kiritish orqali tarkibida azot va fosfor tutgan poliampfolit xususiyatli PEF-ionalmashinuvchi materiali olindi. Shu poliampfolit xususiyatli PEF-sorbentiga Cu^{2+} ionlari statik sharoitda yutilishi jarayonining kinetikasi o'rganildi, olingan natijalari asosida termodinamik funksiyalarning o'zgarishi hisoblandi. Shuningdek boshlang'ich eritmada mis ionlari konsentratsiyasi va haroratning ortishi bilan mis ionlarini sorbentga yutilishi ortishi kuzatildi va jarayon kimyoviy sorbtsiya ekanligi aniqlandi. Sorbtsiya jarayonining muvozanat konstanta qiymati birdan katta bo'lib, bu PEF-sorbenti Cu^{2+} ionini sorbtsiyasi jarayoni o'z-o'zicha borishdan dalolat beradi.

ADABIYOTLAR

1. Fenglin Huang, Yunfei Xu, Shiqin Liao, Dawei Yang, You-Lo Hsieh and Qufu Wei. Preparation of Amidoxime Polyacrylonitrile Chelating Nanofibers and Their Application for Adsorption of Metal Ions Materials 2013, 6, -R. 969-980.
2. Tahaei P, M. Abdouss, M. Edrissi, A. M. Shoushtari, M. Zargaran. Preparation of chelating fibrous polymer by different diamines and study on their physical and chemical properties // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2008, 39, No. 11.- P. 839-844.
3. Nataraj S. K., Yang K. S., Aminabhavi T. M Polyacrylonitrile-based nanofibers -A state of the art review // Progress in Polymer Science 37 (2012)- P. 487-513.
4. Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology II Applications. Springer Dordrecht Heidelberg: New York London. - 2012. - Vol. II. -R. 438.
5. Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology. Theory and Materials. Springer Dordrecht Heidelberg: New York London. - 2012, - Vol. I. -R. 560.
6. Geller B. E. Poliakrilonitrilnie volokna. Perspektivi razvitiya proizvodstva. // Xim. volokna. - 1997. - №6, - S. 3-7.
7. Gafurova D. A. Shaxidova D.N., Muxamediyev M.G., Muxamedov G.I. Ximicheskaya modifikatsiya poliakrilonitrilnix volokon gidroksilaminom s selyu polucheniya ionoobmennix sorbentov // Uzbekskiy ximicheskij jurnal. 2014. №1.- S. 27-33.
8. Gafurova D. A., Shaxidova D. N., Muxamediyev M. G., Muxamedov G. I. Mexanizm kataliticheskogo vliyaniya gidroksilamina na reaktsiyu poliakrilonitrila s azotsoderjashimi osnovaniyami. // Jurnal fizicheskoy ximii. – Moskva. - 2014, -T. 88, -№ 11, -S. 1851-1854



УДК 661.634.222

Саҳомиддин ХОДЖАМКУЛОВ,

Термезский инженерно-технологический институт доцент кафедры химической технологии

E-mail: sahomiddin@mail.ru

Холтура МИРЗАКУЛОВ,

Ташкентский химико-технологический институт

Директор ОЦ «ПП и ПКПК» при ТХТИ, профессор кафедры химической технологии неорганических веществ

Сирожиддин ЗОИРОВ,

Термезский инженерно-технологический институт студент кафедры химической технологии

Мохиҷеҳра ШАЙМАРДАНОВА,

Термезский инженерно-технологический институт доцент кафедры химической технологии

STUDYING THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE SUSPENSION FORMED DURING THE DEFLUORIDATION OF EXTRACTION PHOSPHORIC ACID AND FILTRATION PROCESS PARAMETER COEFFICIENTS

Annotation

The article presents data on the development of technology for defluoridation and desulfation of extraction phosphoric acid from phosphorites of the Central Kyzylkum region with sodium salts. The rheological properties of the suspension and the filterability of the pulp were studied. Optimal norms of the technological regime have been established, at which the mass ratio of liquid: solid in the suspension is not higher than 7:1, the pressure drop ΔP is 70-80 kPa, the concentration of polyacrylamide in the suspension is 2.0-3.5 mg/l, the height of the sediment layer is filter – 0.01 m.

Key words: extraction phosphoric acid, defluoridation, desulfation, suspension, filterability, pulp, sedimentation, density, viscosity, alkali metals, sediment separation.

EKSTRAKSION FOSFOR KISLOTASINI FTORSIZLANTIRISHDA HOSIL BO'LGAN SUSPENZIYALARNING FIZIK-KIMYOVIY XUSUSIYATLARINI VA FILTRLASH JARAYONI KO'RSATKICHLARINING TURLI KOEFFITSIYENTLARINI O'RGANISH

Annotatsiya

Maqolada Markaziy Qizilqum fosforitlaridan olingan ekstraksiyon fosfat kislotasini natriy tuzlari bilan ftorsizlantirish va sulfatlantirish texnologiyasini ishlab chiqish bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan. Suspenziyaning reologik xususiyati va pulpaning filtrlanish xususiyatlari o'rganildi. Texnologik rejimning optimal me'yorlari o'rnatildi. Bunda suspenziyadagi S:Q fazalar nisbati 7:1 dan yuqori emas. Bosimlar farqi ΔP -70-80 kPa, suspenziyadagi poliakrilamid konsentratsiyasi 2,0-3,5 mg/l, filtrdagi cho'kma qatlamining balandligi -0,01 m.

Kalit so'zlar: ekstraksiyon fosfat kislotasi, ftorsizlantirish, sulfatsizlantirish, suspenziya, filtrlanishi, pulpa, cho'ktirish, zichlik, qovushqoqlik, ishqoriy metallar, cho'kmani ajratish.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ БЕСФТОРИРОВАНИИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И РАЗЛИЧНЫХ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПАРАМЕТРАХ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ

Аннотация

В статье приведены данные по разработке технологии обесфторивания и обессульфачивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов солями натрия. Изучены реологические свойства суспензии, фильтруемость пульпы. Установлены оптимальные нормы технологического режима, при которых массовое соотношение Ж:Т в суспензии не выше 7:1, перепад давлений ΔP -70-80 кПа, концентрация полиакриламида в суспензии 2,0-3,5 мг/л, высота слоя осадка на фильтре – 0,01 м.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, обесфторивание, обессульфачивание, суспензия, фильтруемость, пульпа, осаждение, плотность, вязкость, щелочные металлы, отделение осадка.

Введение. При обесфторивании ЭФК одним из самых сложных процессов является выделение Na_2SiF_6 [1], поскольку они осаждаются в виде мелких кристаллов с высокоразвитой удельной поверхностью [2;3]. Имеющиеся в литературе данные по выделению осадков и илистой части ЭФК в зависимости от различных параметров и пути интенсификации разделения твердой и жидкой фаз не могут быть основой для составления технологии.

Обзор литературы. При разработке технологии обесфторивания ЭФК путем осаждения фтора в твердую фазу с помощью щелочных металлов и последующего отделения осадка кремнефторидов натрия [4-8] важное значение имеют данные по реологическим и физико-химическим свойствам, образующихся фосфорнокислотных суспензий. Такие показатели как: плотность, вязкость, фильтруемость суспензий, микрогранулометрическая характеристика осадка, его удельное сопротивление и другие являются основными при подборе фильтровального оборудования, насосов, двигателей и других технологических оборудований [9].

В связи с этим было изучено влияние температуры и соотношения Ж:Т в суспензии, образующейся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК на плотность, вязкость и фильтруемость суспензий.

Методы исследований. Для снятия показателей по фильтруемости пульпы, образующейся в результате обесфторивания и обессульфачивания ЭФК путем введения в исходную кислоту фосфорита и раствора кислых фосфатов натрия, исследования проводили на модельной фильтровальной установке, имитирующие производственные условия в соответствии с известной методикой [9-10].

Заданное количество пульпы (30°C) отфильтровывали на вакуум-фильтровальной установке через два слоя фильтровальной ткани с поверхностью фильтрации 0,00385 м², фильтрат собирался в градуированную колбу Бунзена. Фильтрацию проводили при разрежении в системе 40-80 кПа. Конец процесса фиксировали по исчезновению жидкой пленки над осадком. Далее измеряли высоту слоя и определяли его массу.

Результаты и обсуждение. Анализ данных по плотности и вязкости суспензий, образующихся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК (табл. 1) показывает, что с увеличением содержания твердой фазы (α_T) плотность суспензий резко возрастает при всех исследованных температурах. При Ж:Т=25:1 этот показатель на 91-158 кг/м³ меньше, чем при Ж:Т, равном 3:1.

Таблица 1

Физико-химические свойства суспензий, образующихся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК

Масс. соот. Ж:Т в сусп.	Содерже- тв. ф. в сусп. масс., %	Плотность, кг/м ³				Вязкость, МПа·с			
		20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С
3:1	25,00	1472,3	1442,8	1413,9	1382,1	21,45	18,97	17,07	16,16
5:1	15,70	1417,7	1387,8	1363,8	1340,0	19,64	17,37	16,31	15,11
10:1	9,10	1374,6	1354,1	1333,7	1312,8	16,46	15,11	14,44	13,75
15:1	6,25	1362,4	1347,3	1331,8	1317,2	13,98	12,98	12,32	11,71
20:1	4,80	1337,0	1325,5	1314,6	1301,7	11,81	10,90	10,26	9,69
25:1	3,85	1314,1	1309,8	1300,0	1291,9	9,78	7,60	5,53	4,40
-	0	1281,9	1272,1	1263,3	1254,2	7,04	5,25	4,14	3,20
7:1	12,50	1395,4	1332,2	1350,1	1331,5	18,01	16,31	15,71	14,50

Вязкость суспензий с увеличением доли твердой фазы от 3,85 до 25% возрастает практически прямолинейно. Повышение температуры от 20 до 50°C способствует снижению η на (2-5) МПа·с.

С целью интенсификации процесса фильтрации сгущенной части суспензии были исследованы влияние разрежения в процессе фильтрации и толщина слоя осадка на поверхности фильтровальной ткани, а также количества и концентрации поверхностно-активного вещества - полиакраламида (ПАА) на коэффициент сопротивления осадка и повышение скорости фильтрации [11].

Процесс разделения суспензии, осуществляющейся путем создания разности давлений по обоим сторонам фильтровальной перегородки описывается следующим основным уравнением фильтрации:

$$\frac{dV}{Sd\tau} = \frac{\Delta P}{\mu(R_{oc} + R_{ф.л.})} \quad (1)$$

Где: V- объем фильтрата, м³; S – поверхность фильтрования, м²; τ - продолжительность фильтрования, сек.; ΔP - разность давлений, н/м²; μ - вязкость жидкой фазы суспензии, н.сек./м²; R_{oc} - сопротивление слоя осадки, 1/м; $R_{ф.л.}$ - сопротивление фильтровальной перегородки, 1/м.

При $\Delta P = const$ объем фильтрата V (м³), прошедшего через 1 м² фильтрующей поверхности за время τ (сек), определяется по уравнению (2):

$$V^2 + 2VC = K\tau \quad (2)$$

Путем дифференцирования уравнения по (2) и его преобразованию получают следующее уравнение:

$$\frac{d\tau}{dV} = \frac{2}{K}V + \frac{2}{K} \cdot C \quad (3)$$

где: C – эквивалентный объем фильтрата, в (м). K – константа фильтрации, учитывающая режим процесса фильтрования и физико-химические свойства осадка и жидкости, м²/сек.

Данное уравнение (3) выражает прямолинейную зависимость между величинами $\frac{d\tau}{dV}$ и V и применяется для определения констант C и K по экспериментальным данным. Для этой цели откладываем по оси абсцисс величины измеренных объемов от V₁ до V_K, а по оси ординат величины отношений от $\frac{\Delta\tau_1}{\Delta V_1}$ до $\frac{\Delta\tau_K}{\Delta V_K}$. Для определения константы K, как показано в качестве примера, на рис. 1 находим тангенс угла наклона прямой, который равен M=2/K, отсекающий на оси ординат (при q=0) отрезок N=2 C/K. Экстраполируя построенную по опытным точкам прямую находим величины M, N и рассчитываем K=2/M и $R_{ф.л.} = N\Delta P / \mu$. Результаты вычисления значений M, N, K и R_{ф.л.} для всего диапазона изменения параметров процесса приведены в таблице 2.

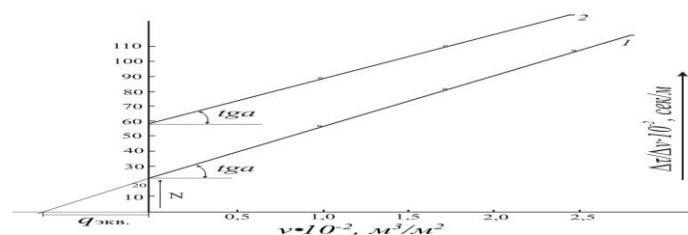


Рис. 1. Пример определения констант фильтрования фторсодержащего осадка. $\Delta P=40$ кПа, $h_{oc}=10$ мм. Концентрация ПАА, мг/л: 1 – 1,75; 2 – 7,0.

Имея все исходные данные, определяем удельное сопротивление осадка γ_{oc} по уравнению (4):

$$\gamma_{oc} = \frac{2\Delta P(1 - mX)}{K\mu\rho X} \quad (4)$$

Где: γ_{oc} - удельное массовое сопротивление осадка, м/кг, ρ - плотность жидкой фазы суспензии, кг/м³; X - массовая доля твердой фазы в суспензии; m - массовое отношение влажного осадка к сухому. По уравнению (4) на основании экспериментальных данных вычислены значения γ_{oc} , которые представлены на рис. 2. и 3.

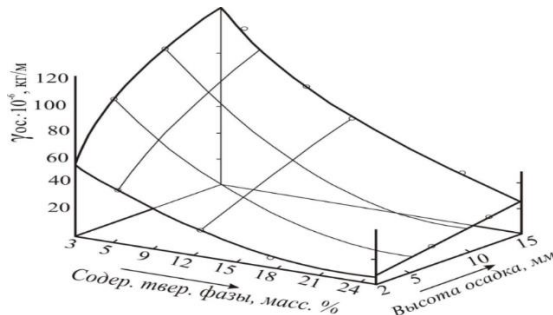


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления осадка от его высоты и содержания твердой фазы в суспензии.

ΔP – 40 кПа.

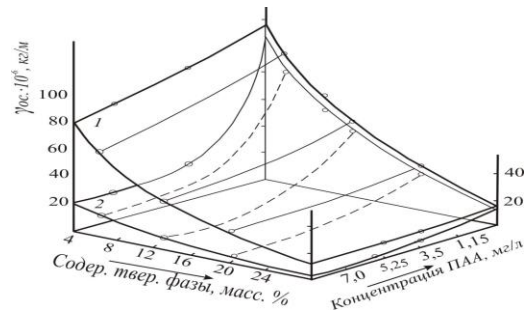


Рис. 3. Влияние содержания твердой фазы и ПАА в суспензии на удельное сопротивление осадка.

ΔP , кПа: 1 – 40, 2 – 80.

При фильтрации суспензий в отсутствие ПАА удельное сопротивление осадка в наибольшей степени при прочих равных условиях (ΔP , h_{oc}) зависит от содержания твердой фазы (рис. 2.). Повышение от 4,80 до 15% приводит к разному снижению удельного сопротивления более чем в 3 раза.

При дальнейшем увеличении α_T до 25% γ_{oc} незначительно снижается в зависимости от $\dot{\eta}_{oc}$ и ΔP до $(20-7) \cdot 10^6$ кг/м. С увеличением разности давлений и высоты слоя осадка характер влияния Ж:Т в суспензии, являющегося функцией содержания твердой фазы, сохраняется.

С возрастанием высоты слоя осадка на фильтре удельное сопротивление при других неизменных параметрах увеличивается. Однако при этом $\dot{\eta}_{oc}$ увеличивается не пропорционально изменению высоты слоя осадка. Это позволяет сделать вывод, что осадок, образующейся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК, является малосжимаемым. Коэффициент сжимаемости осадков определяются по уравнению [11].

$$\gamma_{oc} = \gamma'_{oc} \cdot (\Delta P)^{S'} \quad \text{или} \quad \lg \gamma_{oc} = \lg \gamma'_{oc} + S' \lg \Delta P \quad (5)$$

Если величины γ'_{oc} или S' является постоянными, то в координатах $\lg \Delta P - \gamma_{oc}$ уравнению (5) изображается прямой линией, которой видно из рис. 4.

Она наклонна к оси абсцисс под углом, тангенс которого равен S' , и отсекает на оси ординат (при $\Delta P = 1$) отрезок, равный γ'_{oc} . В отсутствие ПАВ значение S' приближается к 0 (табл. 3) и следовательно, осадок является несжимаемым.

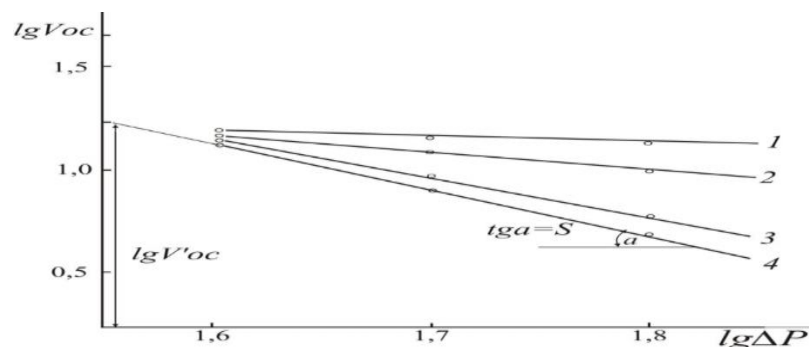


Рис. 4. Пример определения коэффициента сжимаемости фторфосфатного осадка. Ж:Т=7:1. Концентрация ПАА, мг/л: 1 – 0; 2 – 1,75; 3 – 3,5; 4 – 7,0.

Добавление в суспензию перед фильтрованием ПАА приводит к значительному уменьшению γ_{oc} , особенно при повышении ΔP (рис. 2.) Увеличение концентрации ПАА от 0 до 3,5 мг/л при Ж:Т = 7:1 приводит к снижению γ_{oc} при $\Delta P = 40$ кПа и $h_{oc} = 10$ мм с 39,3 до $35,1 \cdot 10^6$ кг/м, а при $\Delta P = 80$ кПа с 36,9 до $9,4 \cdot 10^6$ кг/м, т.е. почти в 4 раза. С уменьшением концентрации твердой фазы действия ПАА усиливается, и особенно заметно, при возрастании

разности давлений. Малое изменение γ_{oc} с повышением концентрации ПАА от 3,5 до 7,0 мг/л свидетельствует о том, что существует оптимальная концентрация ПАВ, при которой удельное сопротивление осадка достигает минимального значения. Дальнейшее повышение количества добавки ПАА не приведет к интенсификации процесса фильтрации.

С увеличением концентрации ПАА коэффициент сжимаемости, имеющей отрицательное значение, уменьшается (табл. 2). Это свидетельствует о меньшем уплотнении осадка при большем перепаде давления и увеличении производительности фильтрации с ростом ΔP . При этом, в установленных оптимальных условиях скорости фильтрации пульпы увеличивается в среднем в 3,0-3,5 раза, т.е. от 100-120 до 300-400 кг/м²·час.

Таблица 2

Коэффициент сжимаемости осадков

Ж:Т	Количество ПАА, мг/л	S'	$\lg \gamma'_{oc}$
3:1	0	-0,113	1,30
	1,75	-0,690	2,05
	3,50	-1,750	3,95
	7,00	-2,250	4,48
7:1	0	-0,125	1,75
	1,75	-0,750	3,50
	3,50	-1,895	4,57
	7,00	-2,250	5,75
20:1	0	-0,110	1,70
	1,75	-0,630	3,00
	3,50	-1,870	4,75
	7,00	-2,190	5,48

Выводы и предложений. Таким образом, результаты исследования фильтрации суспензий, образующейся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК с помощью солей щелочных металлов в присутствии добавки фосфорита ЦК, показали, что оптимальными условиями процесса является: массовое соотношение Ж:Т в суспензии не выше 7:1, перепад давлений ΔP -70-80 кПа, концентрация ПАА в суспензии 2,0-3,5 мг/л, высота слоя осадка на фильтре – 0,01 м, производительность фильтрации на фильтрах выше приведенных условий достигает $5-7 \cdot 10^{-4}$ м³/м² с (2200-2600 кг/м²·час), по сухому осадку – 300-400 кг/м²·час, т.е. скорости фильтрации в присутствии ПАА увеличивается 3,0-3,5 раза по сравнению без применения ПАА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирзакулов Х.Ч., Волинскова Н.В., Садиков Б.Б., Меликулова Г.Э. Теоретические основы и технология кормовых фосфатов аммония, кальция и калия на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов. -Ташкент. Издательство «Fan va ta'lim». – 2023. 304 с. ISBN 978-9943-9073-0-0
2. Гафарова А.Ф., Зайцев В.А., Шокин И.Н. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты методом осаждения. / Тр. МХТИ. - Москва. – 1973. – Вып. 73. – С. 18-21.
3. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1986. – 718 с.
4. Ходжамкулов С.З., Меликулова Г.Э., Мирмузаева К.С., Мирсаидов М.Х., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса осаждения кремнефторида натрия из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Журнал «Химическая технология. Контроль и управление». - Ташкент, -2016. -№1. -С. 34-40.
5. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э., Усманов И.И. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Журнал «Химия и химическая технология». - Ташкент. -2020, - №2. -С. 36-39.
6. Ходжамкулов С.З., Хайитов Ш.М., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов солями калия. // Журнал «Развитие науки и технологии». - Бухара. -2019, -№4. -С. 41-46.
7. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистки экстракционной фосфорной кислоты: Монография / ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново, РФ. 2007. 304 с. ISBN 5-9616-0212-5.
8. Патент. МПК С01В 33/10. Ольшанский В.А., Крупин А.Г., Лазарчук В.В. Способ получения кремнефторида натрия. Дата подачи заявки:22.07.2002. Опубликовано: 10.04.2004. Бюл. №. с.1-5.
9. Михайлов М.А., Колзунов В.А. / В кн.: Физико-химические методы исследования и анализа солей, минералов. Владивосток: Изд-во АН СССР, 1972, с. 95-100.
10. Khodjamkulov S.Z., Khujamberdiev Sh.M., Melikulova G.E., Mirzakulov X.CH., Shaymardanova M.A. Separation of Phases Formed During the Process of Defluorization of Extraction Phosphoric Acid with Sodium Phosphates. - International Journal of Advanced Research in Science Engineering and Technology. Vol. 7, Issue 10, October 2020. pp. 15192-15196.
11. Жужиков В.А. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий. –М.: Химия, 1980. 4-е изд. 400 с.



UDK: 664.61

Zubayda XOLMURODOVA,
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti dotsenti
E-mail: zubayda.xolmurodova@mail.ru
Mohira ESHKOBLOVA,
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti katta o'qituvchi

QMII "OOMT" kafedrasida dotsenti N.X. Qobilova taqrizi asosida

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ БОГАЩЕНИЯ СОСТАВА ХЛЕБОБУЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ ДОБАВЛЕНИЕМ АМАРАНТОВОЙ МУКИ.

Аннотация

В статье представлены результаты изучения хлебопекарных свойств белковой амарантовой муки. Исследованы влажность, кислотность, газообразующая и газодерживающая способности. В качестве образцов сравнения использовали муку, представленную на рынке Узбекистане.

Ключевые слова: амарантовая мука, влажность, кислотность, газообразующая способность, газодерживающая способность.

AMARANT UNINI QOSHISH ORQALI NON MAHSULOTLARINI TARKIBINI BOYITISHGA ERISHISHNING AMALIY AHAMIYATI

Аннотация

Maqolada amaranth proteinli unining pishirish xususiyatlarini o'rganish natijalari keltirilgan. Namlik, kislotalik, gaz hosil qilish va gazni ushlab turish qobiliyati o'rganildi. Taqqoslash namunasi sifatida O'zbekiston bozorida taqdim etilgan un ishlatilgan.

Barcha o'rganilgan namunalar namligi 5,8-9,8%, suv-un aralashmasining kislotaligi 6,8-7,2 edi. Agros tomonidan ishlab chiqarilgan oqsilli amaranth unining eng yuqori gaz hosil qilish va gazni ushlab turish qobiliyatini ko'rsatdi.

Kalit so'zlar: amaranth uni, namlik, kislotalik, gaz hosil qilish qobiliyati, gazni saqlash qobiliyati.

THE PRACTICAL SIGNIFICANCE OF ENRICHING THE COMPOSITION OF BAKERY PRODUCTS BY ADDING AMARANTH FLOUR

Annotation

The article presents the results of studies of the properties of baking protein amaranth flour. Humidity, acidity, gas producing and gas-retaining ability were studied. Flour samples, presented at the St. Petersburg market, were used as reference. All tested samples had humidity 5,8-9,8 %, an acidity of the flour mixture - 6.8-7.2. Protein amaranth flour produced by "Agros" firm showed the highest gas producing and gas-retaining abilities.

Keywords: amaranth flour, humidity, acidity, gas-forming ability, gas-retaining ability.

Kirish Un va non mahsulotlari sifatini yaxshilash, inson uchun foydali qo'shimcha mikroelementlar bilan boyitish doimiy e'tiborda. Xususan, aholi salomatligini ta'minlash, bolalar va ayollarda temir moddasi tanqisligi hamda anemiyaning oldini olish maqsadida tizimdagi korxonalarining tegirmonlarida ishlab chiqarilayotgan birinchi navli un to'liq mineral-vitamin aralashmalari bilan boyitilmoqda.

Jumladan, 1 tonnaga unga 120 gr vitamin-mineral aralashmalar qo'shiladi. Aralashmaning tarkibiga turli mikroelementlar va 4 xildagi vitaminlar qo'shiladi. Aralashmalarining tarkibi niatsin, riboflavin, tiamin, foliy kislotasi hamda temir, rux mikroelementlardan tarkib topgan.

Non va non mahsulotlari hayotimizda katta rol o'ynaydi. Ayniqsa, non ishlab chiqarish chuqur va azaliy an'analar bilan bog'liq bo'lgan mamlakatimizda non inson ratsionida muhim o'rin tutadi. O'zbek noni uzoq vaqtdan beri boy ta'mi, xushbo'yligi, ozuqaviy qiymati va xilma-xilligi bilan mashhur. Parhezli non mahsulotlarini iste'mol qilishning terapevtik va profilaktik ta'siri retseptga kerakli qo'shimcha komponentlarni kiritish yoki kiruvchi moddalarni yo'q qilish, shuningdek ularni tayyorlash texnologiyasini o'zgartirish orqali ta'minlanadi.

Ayni paytda mamlakatimizda, statistik ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, ozuqaviy va biologik qiymati yuqori bo'lgan mahsulotlarga, ixtisoslashtirilgan va funktsional oziq-ovqat mahsulotlariga bo'lgan ehtiyoj 10-20 foizdan ko'p bo'lmagan miqdorda qondirilmoqda.

Bugungi kunda Rossiyada oziq-ovqat mahsulotlarining keng assortimenti va non va non mahsulotlari iste'molining barqaror o'sishi bilan don mahsulotlari iste'molining yuqori (80%) ulushi mavjud [1].

Mavzuga oid adabiyotlar taxlili. Mualliflar, Labyntsev N.T., Sharovatova E.A. To'g'ri, bizning fikrimizcha, ular vazifani ajratib ko'rsatishadi - sifatni boshqarish xarajatlarini rejalashtirish, hisobga olish, baholash va tahlil qilish usullarini birlashtirish uchun ichki korporativ standartlarni shakllantirish [4].

Oziq-ovqat mahsulotlari sifatini oshirish va aholining ovqatlanish tarkibini yaxshilash yo'llaridan biri bu o'simlik ratsioniga oqsillar, lipidlar, minerallar, vitaminlarning mutanosib kompleksini o'z ichiga olgan va yuqori ozuqaviy moddalarga ega bo'lgan yangi no'anaviy o'simlik xomashyosini joriy etishdan iborat. ozuqaviy, ta'mli va terapevtik va profilaktik xususiyatlari [2, 3].

Amarántus jinsiga mansub binafsha amarant turli xil funktsional oziq-ovqat qo'shimchalari va yangi oziq-ovqat mahsulotlarini olish uchun noan'anaviy xom ashyoning istiqbolli turi hisoblanadi. Bu o'simlikning urug'larida oqsil, aminokislotalar, vitaminlar, makro va mikroelementlar, biologik faol moddalar va moy jihatidan ko'plab an'anaviy ekinlardan ustundir [4].

8-10% javdar unini amarant uni bilan almashtirish sizga yangi, juda mazali non mahsulotlari - amarant nonini olish imkonini beradi.

Oddiy non bilan solishtirganda yaxshi organoleptik xususiyatlarga va muvozanatli aminokislota tarkibiga ega. Amarant unini non mahsulotlari texnologiyasida 100% miqdorda ishlatish mumkin emas, chunki unda kleykovina yo'q. Shu bilan birga, uni bug'doy unini boyitish va qisman almashtirish uchun non retseptlariga kiritish tavsiya etiladi. Buning uchun odatda amarant unidan qisman yog'sizlantirilgan amarant uni yoki tekislangan amarant donalari (amarant bo'laklari) ishlatiladi. Butun donli amarant unida ko'p miqdorda yog' mavjud bo'lib, bu yog'ning tez achchiqlanishi tufayli uning saqlash qobiliyatini sezilarli darajada kamaytiradi.

Ushbu ishning maqsadi Amarant urug'idan eksperimental ravishda ishlab chiqarilgan va Asian Golden oil MChJ (Qashqadaryo viloyati) tomonidan tadqiqot uchun taqdim etilgan amarant unining tajriba partiyasining xususiyatlarini o'rganish edi. Uning kimyoviy tarkibi 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Amarant unining kimyoviy tarkibi

Ro'rsatkichlar	Tarkibi, g/100 g
Oqsil	21,1
Yo'g'	2,1
Kraxmal	17,2
Kleychatka	2,9
Kul	1,7

Taqqoslash namunalari sifatida biz Qashqadaryo donmahsulotlari aksiyadorlik jamiyatining markaziy laboratoriyasida taqdim etilgan un namunalarini oldik:

1. "Yaksart" butun don, (Qarshi)
2. "G'ozg'on" 300 g, Koson don MChJ tomonidan ishlab chiqarilgan, (Koson tumani Do'stlik maxallasi);
3. "Amarant uni 1-nav" 1 kg, "Koson don" MChJ tomonidan ishlab chiqarilgan (Qashqadaryo viloyati, Koson tumani);
4. "Yuqori proteinli amarant uni" 1 kg, ishlab chiqaruvchi: "Dunyo-M" AJ (Qarshi shaxri Oltin boshqoq 1);

An'anaviy non uni bilan pishirishda amarant donini qayta ishlash mahsulotlaridan to'g'ri foydalanishni aniqlash uchun namlik va kislotalik kabi sifat ko'rsatkichlari va uchta namunada - gaz hosil qilish va gazni ushlab turish qobiliyati - keyingi foydalanish uchun muhim ko'rsatkichlar o'rganildi. un.

Tadqiqot metodologiyasi. Har qanday oziq-ovqat mahsulotining muhim ko'rsatkichlaridan biri namlik bo'lib, birinchi navbatda uning saqlash muddatini belgilaydi [5].

Bundan tashqari, namlikni aniqlash non mahsulotlari retsepti bo'yicha suv dozasini hisoblash uchun zarurdir. Texnologiya universiteti axborotnomasi. 2016. T.19, 22-son 151 delii, chunki. Non ishlab chiqarishda namlik ortishi bilan non unumdorligi pasayadi. Un namligining atigi 1% ga oshishi tayyor mahsulot hosildorligini 1,5% ga pasayishiga olib keladi. Bundan tashqari, namlikning oshishi un mikroflorasi va unning o'z fermentlarini faollashishiga olib keladi, bu esa unning oksidlanish jarayonlarining kuchayishiga va uning xiralashishiga olib keladi.

Amaldagi standart un namligining past darajasini tartibga solmaydi, ammo amaliy ishlar natijasida un namligining past ko'rsatkichlari (12% dan past) istalmaganligi aniqlandi [6].

O'rganilayotgan un namunalarining namligini o'rganish natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

Undagi namlikning massa ulushi

Tajriba uchun namuna	W, %
"Yaksart" butun don, (Qashqadaryo donmahsulotlari AJ)	10,43±0,15
"G'ozg'on" 300 g, Koson don MChJ	7,38±0,03
"Amarant uni 1-nav" 1 kg, "Koson don" MChJ	10,02±0,17
"Yuqori proteinli amarant uni" 1 kg, ishlab chiqaruvchi: "Dunyo-M" AJ	6,80±0,25
Proteinli amarant uni (Dunyo-M AJ tomonidan ishlab chiqarilgan)	9,40±0,22

Yuqori proteinli (Dunyo-M tomonidan ishlab chiqarilgan) 5,80±0,20 Proteinli amarant uni (Qashqadaryo donmahsulotlari AJ tomonidan ishlab chiqarilgan) 8,60±0,20

Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, barcha un namunalari ruxsat etilgan qiymatdan 15% dan oshmaydigan namlikka ega.

Amarant unining barcha turlarining yuqori namlikni ushlab turish qobiliyati undagi 3,9 dan 16,5% gacha bo'lgan xun tolasining yuqori miqdori tufayli erishiladi.

Taqqoslash uchun: bug'doy unida, naviga qarab, xun tolasini ulushi 3,5 dan 11,3% gacha, amarant urug'larida bu ko'rsatkich 25 dan 60% gacha [7].

Ikkinchi muhim ko'rsatkich - bu kislotalik ikki yo'l bilan aniqlanadi: suv-un aralashmasi va unning suvli ekstrakti (suvli ekstrakti) [8,9].

Adabiyot ma'lumotlari shuni ko'rsatadiki, amarant donalarida oqsillar ulushi kamida 16% ni tashkil qiladi [10].

Amarant unining o'rganilgan namunalarida oqsil miqdori 9,5 dan 30 g /100 g mahsulotgacha o'zgaradi. Amarant donining lipid komponentining asosi ko'p to'yinmagan yog'li kislotalardir. Uning kislotaliligi yog' kislotalari - un yog'ining gidrolitik parchalanish mahsulotlari, kislotasi fosfatlari va juda oz miqdorda - kislotali tabiatga ega bo'lgan oqsillarni gidrolizlash mahsulotlari va organik kislotalarning mavjudligi bilan belgilanadi. (sut, sirka, oksalat va boshqalar).

Kislotalikni baholash natijalari 3-jadvalda keltirilgan. Amarant unida ma'lum miqdorda natriy gidroksidni bog'laydigan oqsillarning ko'payishi, shuningdek, kraxmalning adsorbsion qobiliyati tufayli natijalar biroz yuqori baholanishi mumkin.

Unning kislotalilik ko'rsatkichlari

Suv- un aralashmasi asosida tekshirilgan un	Xavg, deg. suvli ekstrakt	X bo'yicha, deg.
"Yaksart" butun don, (Qashqadaryo donmahsulotlari AJ)	7,1±0,1	3,2
"G'ozg'on" 300 g, Koson don MChJ	6,8±0,2	2,0
"Amaranth uni 1-nav" 1 kg, "Koson don" MChJ	6,8±0,1	1,2
Proteinli amaranth uni (Dunyo-M AJ tomonidan ishlab chiqarilgan)	7,1±0,1	1,2
Proteinli amaranth uni	7,2±0,1	1,4

Suvli ekstraktidan kislotalilikni aniqlash kam baholangan natijalar beradi, chunki yog' kislotalari suvda erimaydi, filtrda qoladi. va neytrallanish reaksiyasida qatnashmang. Bug'doy va javdar uni bilan solishtirganda, amaranth uni kislotali hisoblanadi.

Unning kislotaliligi oshishi xamirning yuqori boshlang'ich kislotaliligiga va fermentatsiya jarayonida kislotalarning tez to'planishiga olib keladi. Yuqori kislotalilik tufayli amaranth unini suyuq xamirga qo'shish tavsiya etiladi. Amaranth unini tashkil etuvchi moddalar ta'sirida unning shakar hosil qilish va gaz hosil qilish qobiliyati ortadi.

Xamirturushning fermentatsiya faolligi sezilarli darajada oshadi va shu bilan atigi 70-75 daqiqada kerakli kislotalik darajasiga erishiladi. Kislotaligi yuqori bo'lgan un mahsulotlari ko'proq kislotali bo'lib, kam rivojlangan g'ovaklikka va kamroq o'ziga xos hajmga ega, albatta, non mahsulotlari retsepti va texnologiyasini ishlab chiqishda hisobga olinishi kerak. Gazni ushlab turish qobiliyati unning kuchi bilan belgilanadi va shuning uchun gaz hosil qilish qobiliyati bilan bir qatorda non mahsulotlarining maydalangan hajmini, hajmini va g'ovaklik tuzilishini aniqlaydi.

Gaz hosil qilish qobiliyatini baholash, shuningdek, xamirga shakar qo'shilishi bo'lmagan non mahsulotlari retseptini ishlab chiqish nuqtai nazaridan ham zarur. Gaz hosil qilish qobiliyati past bo'lgan xamirga shakar fermentatsiyasining birinchi soatlarida fermentlanadi va fermentatsiya oxirida xamirga ularning yo'qligi sinov paytida va xamir bo'lari pechda bo'lgan birinchi davrda normal fermentatsiyani ta'minlamaydi. [7].

Unning gaz hosil qiluvchi va gazni ushlab turish qobiliyatini aniqlash uchun avval olingan natijalar bo'yicha 3 ta namuna tanlab olindi:

1. Amaranth unining 1-navli ("Koson don" MChJ) eng yuqori namligi $9,82 \pm 0,18\%$, kislotaliligi eng past. $6,8 \pm 0,1$ daraja;
2. Yuqori proteinli amaranth uni (Qashqadaryo viloyatining "Qashqadaryo donmahsulotlari" OAJ tomonidan ishlab chiqarilgan) namlik $5,80 \pm 0,20\%$ va o'rtacha kislotalilik $7,1 \pm 0,1$ daraja;
3. Proteinli amaranth uni (Dunyo-M AJ tomonidan ishlab chiqarilgan) namlikning massa ulushining o'rtacha qiymati $8,60 \pm 0,20\%$ va eng yuqori titrlanadigan kislotalilik qiymati $7,2 \pm 0,1$ daraja.

O'tkazilgan tadqiqotlar asosida quyidagi xulosalar chiqarish mumkin:

1. Adabiyotlardan ma'lum bo'lishicha, amaranth uni kimyoviy tarkibi va biologik qiymati bo'yicha istiqbolli mahsulot hisoblanadi.

2. Amaranth uni non mahsulotlari ishlab chiqarishda mustaqil xom ashyo sifatida foydalanish uchun barcha kerakli xususiyatlarga ega emas. Kam namlik tufayli amaranth unini qo'shimcha sifatida ishlatish mantiqan. 2016. Jildi 19, № 22 153 ki bug'doy uniga, namligi qoidalarda ruxsat etilgan qiymatlardan oshadi.

3. Amaranth unining yuqori kislotaliligi tufayli ferment preparatlarini ishlatmasdan fermentatsiya jarayonining davomiyligini qisqartirish mumkin.

4. Gaz hosil qilish qobiliyatiga ko'ra, amaranth uni yarim tayyor va tayyor mahsulotlar sifatini yaxshilash uchun kuchli kleykovina bilan bug'doy uniga yaxshi qo'shimcha sifatida xizmat qilishi mumkin.

5. Amaranth uni [14] tarkibida oqsil fraksiyasi - kleykovina yo'qligi sababli, uni kleykovinasiz mahsulotlar yaratish uchun ishlatish, shuningdek, pechene ishlab chiqarish uchun ajoyib qo'shimcha sifatida foydalanish mantiqiy.

ADABIYOTLAR

1. Камышева И.М. Разработка технологий комплексной переработки семян амаранта на пищевые цели // автореферат диссертации канд. тех. наук. СПб., 2000. 39 с.
2. Бадрутдинова М.В., Борисова С.В., Мингалеева З.Ш., Решетник О.А. Изучение возможности замены сахаропеска на высокотехнологичный подсластитель в производстве сдобных булочных изделий // Вестник КГТУ, 2013, Т. 16, N 3 - С. 179-182;
3. Гарипова А.Ф., Леонтьева М.А., Насрутдинова Р.А., Ямашев Т.А., Решетник О.А. Применение пряности *Nigella sativa* в технологии хлебобулочных изделий из пшеничной муки // Вестник КГТУ, 2014, Т. 17, N 22. - С. 241-243.
4. Смирнов С.О. Разработка технологии разделения зерна амаранта на анатомические части и получения из них нативных продуктов: Дис. канд. техн. наук: Москва, 2006 - 215 с.
5. ГОСТ 9404-88. Мука и отруби. Метод определения влажности. 6. Эл.ресурс: [http://hlebinfo.ru/tema-5-vlazhnostmuki.html]
6. Ауэрман Л.Я. Технология хлебопекарного производства. 9-е изд., перераб. и доп./ Под общ. ред. Л.И. Пучковой. – СПб.: Профессия, 2009. – 416 с.
7. ГОСТ 27493-87. Мука и отруби. Метод определения кислотности по болтушке.
8. Л.П. Ковальская, Г.М. Мелькина, Н.Н. Шебершнева Общая технология пищевых производств: под ред. Л.П. Ковальской.- М.:Колос, 2003.-383с.
9. Шмалько Н.А., Чалова И.А., Моисеенко Н.А., Ромашко Н.Л. Особенности микроструктуры и химического состава продуктов переработки зерна амаранта // Техника и технология пищевых производств – 2011.-№ 1 (20). [эл.ресурс: http://fpt-journal.ru/stories/archive/20/11.pdf]
10. Борисова С.В., Богова М.М., Решетник О.А., Махмутова Е.А., Аюпова А.Н. Влияние экстракта стевии на подъемную силу хлебопекарных дрожжей // Вестник КГТУ, 2015, Т. 18, N 18.- С. 270-271.
11. Халиуллина Г.А., Самигуллина А.Ф., Богова М.М., Борисова С.В., Решетник О.А. Влияние природного углеводного сырья на подъемную силу хлебопекарных прессованных дрожжей // Вестник КГТУ, 2015, Т. 18, N 18. - С. 272-273.
12. Пашенко Л.П. Кульнева Н.Г., Демченко В.И. Новые дополнительные ингредиенты в технологии хлеба, кондитерских и макаронных изделий/ ВГТА. – Воронеж, 1999. – 87 с.
13. Жаркова И.М., Мирошниченко Л.А., Звягин А.А., Бавыкина И.А. Амарантовая мука: характеристика, сравнительный анализ, возможности применения // Вопр. питания. - 2014. - № 1. - С. 67-73



Erkabay ESHCHANOV,
Urganch davlat universiteti dotsenti
E-mail: eshchanov.1966@mail.ru
Shodlik HASANOV,
Xorazm Ma'mun akademiyasi ilmiy ishlar bo'yicha rais o'rinbosari
Oybek XUDOYBERGANOV,
Xorazm Ma'mun akademiyasi katta ilmiy xodimi
Zubayda ABDULLAYEVA,
Xorazm Ma'mun akademiyasi katta ilmiy xodimi
Shohida XO'SINOVA
Urganch davlat universiteti magistranti
Sanobar KALANDAROVA
Urganch davlat universiteti magistranti

Urganch davlat universiteti dotsenti, k.f.n X.Azizjanov taqrizi asosida

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE COMPLEX OF COBALT(II) ACETATE AND SUCCINIC ACID WITH THE SODIUM SALT

Annotation

This article highlights the research results on the synthesis of a new heterometallic complex compound of cobalt(II) acetate and succinic acid with the sodium salt and the determination of their composition, structure and properties by physico-chemical methods: scanning electron microscope-energy dispersive analysis (SEM-EDX), X-ray phase analysis, thermal analysis and X-ray structural analysis. The central atom of the complex compound is cobalt, the oxygen atom of the carboxyl group of the acetate residue and the sodium salt of succinic acid are interconnected through the oxygen atom of the carboxyl group, forming a complex compound with a coordination number of 6.

Key words: Cobalt(II) acetate, succinic acid with the sodium salt, ligand, thermal analysis, SEM-EDX, X-ray phase and X-ray structural analysis, complex compound, coordination number, Mercury program, coordination capacity, complex compound stability.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА АЦЕТАТА КОБАЛЬТА(II) И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С НАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ

Аннотация

В статье освещены результаты исследований по синтезу нового гетерометаллического комплексного соединения ацетата кобальта(II) и янтарной кислоты с натриевой солью и определению их состава, строения и свойств физико-химическими методами: растровым электронным микроскопом-энергодисперсионным анализ (SEM-EDX), рентгенофазовый анализ, термический анализ и рентгеноструктурный анализ. Центральным атомом комплексного соединения является кобальт, атом кислорода карбоксильной группы ацетатного остатка и натриевая соль янтарной кислоты соединены между собой через атом кислорода карбоксильной группы, образуя комплексное соединение с координационным числом 6.

Ключевые слова: ацетат кобальта(II), янтарная кислота с натриевой солью, лиганд, термический анализ, SEM-EDX, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, комплексное соединение, координационное число, программа «Mercury», координационная способность, комплексное соединение. стабильность.

КОБАЛТ(II) ATSETATI HAMDA QAHRABO KISLOTASINING NATRIYLI TUZI BILAN KOMPLEKSI SINTEZI VA STRUKTURASI

Annotatsiya

Maqolada kobalt(II) atsetatining qahrabo kislotasi natriyli tuzi bilan yangi geterometall kompleks birikmasi sintez qilgan va ularning tarkibi, tuzilishi va xossalari fizik-kimyoviy metodlar: skanerlovchi elektron mikroskop-energiya dispersion tahlil (SEM-EDT), rentgenfazaviy tahlil, termik analiz va rentgen strukturaviy tahlil yordamida o'rganilgan. Kompleks birikma tarkibidagi markaziy atom kobalt, atsetat qoldig'i tarkibidagi karboksil guruhining kislorod atomi va qahrabo kislotasining natriy tuzi bilan ham karboksil guruhidagi kislorod atomi orqali o'zaro bog'lanib, koordinatsion soni 6 ga teng bo'lgan kompleks birikmani hosil qilgan.

Kalit so'zlari: Kobalt(II)atsetati, qahrabo kislotasining natriyli tuzi, ligand, termik analiz, SEM-EDX, rentgenfazaviy va rentgen strukturaviy tahlil, kompleks birikma, koordinatsion son, Mercuriy dasturi, koordinatsion sig'im, kompleks birikma barqarorligi.

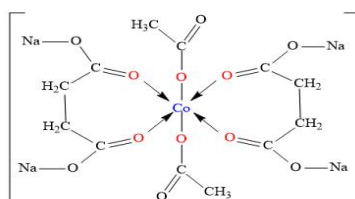
Kirish. Ushbu maqolada kompleks birikmalar kimyosining yangi yo'nalishlaridan bo'lgan geterometall koordinatsion birikmalar sintezi va ularning fizik-kimyoviy metodlar bilan tahlili haqida ma'lumotlar berilgan. Hozirgi davrda kompleks birikmalar kimyosi bilan shug'ullanuvchi olimlar tomonidan tarkibida ikki xil metall atomi tutgan koordinatsion birikmalarni sintez qilish va ularning tahlilini amalga oshirish bo'yicha ishlar keng ko'lamda amalga oshirilyapti. Ushbu sintezlangan koordinatsion birikma tarkibida ikki xil metall atomi va turli xil kislotaga qoldig'i tutganligi, shu jumladan, ular tarkibida juft elektroniga ega geteroatomlarning mavjudligi, ularning 3d-metallari bilan kompleks birikmalar hosil qilish imkoniyatini yanada

kengaytiradi. Shuningdek, Yangi O'zbekistonning 2022–2026-yillardagi taraqqiyot strategiyasida" [1] iqtisodiyotni rivojlantirish ustuvor yo'nalishlari belgilangan hamda mahalliy xomashyo resurslarini chuqur qayta ishlash asosida, yuqori qo'shimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarishni yanada jadallashtirish, sifat jihatdan yangi mahsulot va texnologiya turlarini o'zgartirish masalalari alohida belgilab qo'yilgan [1]. Ushbu yo'nalishda iqtisodiyotimizning yetakchi tarmoqlaridan biri bo'lgan, kimyo sanoatini rivojlantirishda, yangi kompleks birikmalarni sintez qilish, ularning biologik faolliklarini tadqiq etishga keng e'tibor qaratilmoqda. Ushbu masalalardan kelib chiqqan holda laboratoriya sharoitida o'simliklarning qurg'oqchilik va turli zararli hasharotlarga qarshi kurashish qobiliyatini oshiruvchi qo'shimcha biologik faol ozuqa modda sifatida ishlatiluvchi biostimulyator sintezini amalga oshirdik. Sintezlangan bu biostimulyator Xorazm vohasida o'suvchi kartoshka, pomidor, qovun, tarvuz, qand lavlagi kabi o'simliklarda sinab ko'rildi.

Tadqiqotning maqsadi kobalt(II) atsetati hamda qahrabo kislotasi natriyli tuzi bilan kompleksining sintezi, tarkibi, tuzilishi va xossalari aniqlashdan iborat. Ushbu maqsadga erishish uchun kobalt(II) atsetatining, qahrabo kislotasi natriyli tuzi bilan kompleks birikmasining sintez qilish usullari ishlab chiqilgan va sintezi amalga oshirilgan. Sintez qilingan birikmlarning tarkibi va tuzilishi SEM-EDX, rentgenfazaviy tahlil, termik analiz va rentgen strukturaviy tahlil metodlari yordamida o'rganilgan.

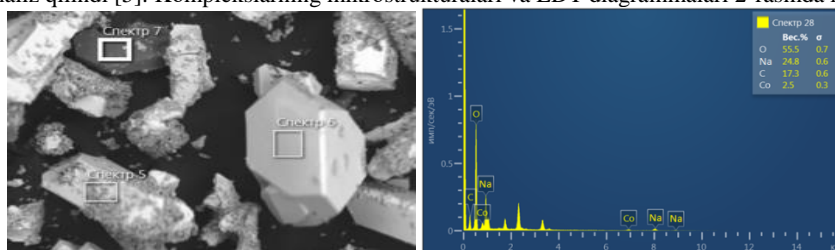
Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Adabiyotlarda kobalt(II)atsetatining va qahrabo kislotasining kompleks birikmalari sintezi, tuzilishini o'rganish va amaliy qo'llanilishi bo'yicha ishlarning natijalarini umumlashtirgan ko'plab sharxlar, maqolalar mavjud. Shuningdek, adabiyot manbalari tahlilining ko'rsatishicha, kobalt(II) atsetati va qahrabo kislotasining kompleks birikmalarini tahlil qilish bo'yicha keng miqyosda tajriba natijalari bo'lishiga qaramasdan, bu ligandlar asosida olingan geterometall kompleks birikmalar sintezi va tuzilishi yetarli darajada o'rganilmagan. Shu sababli, kobalt(II) atsetati hamda qahrabo kislotasi natriyli tuzi bilan geteroyadroli kompleks birikmasini sintez qilish, fizik-kimyoviy va biologik faolligini aniqlash alohida ilmiy qiziqish tug'diradi. Hao Y.M., Irene Braunlich., Walter Caseri., B.Dede., Dawe L.N., Matthias Bauer., Swiegers G.F kabi olimlar tomonidan geterometall poliyadroli kompleks birikmalarining tuzilishi, tarkibi, xossasi va biologik faolligini o'rganish bo'yicha bir qancha ishlar tahlili amalga oshirilgan. Tadqiqotlar natijasida gomo- va geterometall koordinatsion birikmalar sintezi amalga oshirilgan, ularning tuzilishi, kimyoviy va ayrim fizik xossalari tahlil qilingan [2].

Tadqiqot metodologiyasi. Ishda zamonaviy fizik-kimyoviy metodlar: skanerlovchi elektron mikroskop-energiya dispersion tahlil (SEM-EDT), rentgenfazaviy tahlil, termik analiz va rentgen strukturaviy analiz usullaridan foydalanilgan[3]. [(SucNa₂)₂Co(CH₃COO)₂] tarkibli kompleks birikma sintezi quyidagi metodika bo'yicha amalga oshirildi. Qaytarma sovutgich bilan jihozlangan ikki og'izli kolbaga, 0,001 mol Co(CH₃COO)₂ tuzining suvdagi 10ml eritmasi quyildi. Eritma ustiga ikkinchi eritma 0,002 mol qahrabo kislotasi natriyli tuzining etanoldagi 20ml eritmasi, xar 10 minut davomida 5ml dan qo'shiladi. Aralashma 50 minut davomida aralastirib turgan holda, qaynatildi [4]. Erituvchisi xona haroratida bug'latildi. Olingan mahsulot dietil efirda yuvildi. Olingan och-pushti rangli modda uch kun davomida ochiq havoda, so'ngra quritish shkafida 5 kun davomida quritildi va kompleks birikmaning monokristali o'stirildi. Unum 72 %. Tsuyuq =184 °C.



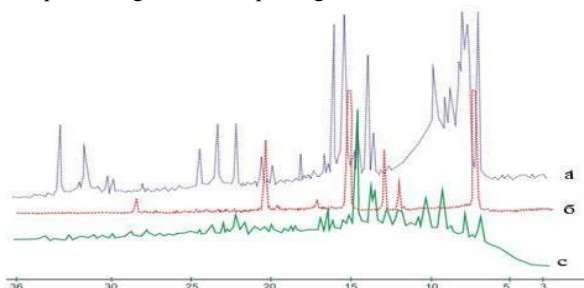
1-rasm. Sintezlangan [(SucNa₂)₂Co(CH₃COO)₂] tarkibli kompleks birikma strukturasi

Sintez qilingan kompleks birikmadagi elementlarning miqdorlari (uglerod, kislorod va metall atomlari) SEM-EDT metodi yordamida analiz qilindi [5]. Komplekslarning mikrostrukturallari va EDT diagrammalari 2-rasmda keltirildi.



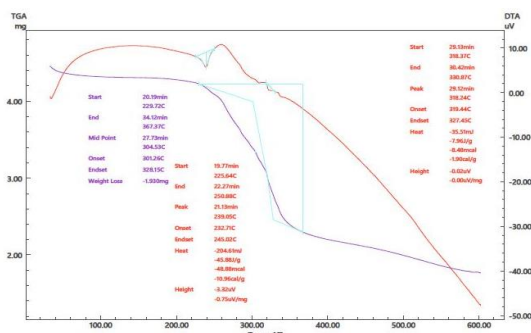
2-rasm. [(SucNa₂)₂Co(CH₃COO)₂] kompleks birikmasining mikrostrukturasi va EDT diagrammasi

Tahlil va natijalar. [(SucNa₂)₂Co(CH₃COO)₂] tarkibli kompleks birikmaning rentgenfazaviy tahlili amalga oshirildi [6]. [(SucNa₂)₂Co(CH₃COO)₂] kompleksining termik barqarorligi va tarkibida suv molekullari bor yoki yo'qligini



3-rasm. a-Co(CH₃COO)₂, б-SucNa, c-[(SucNa₂)₂Co(CH₃COO)₂] kompleks birikmasi rentgenogrammalari

aniqlash maqsadida termik analiz o'tkazildi [7,8]. Termik analiz natijalari: birikmalarni termik parchalanish bilan boruvchi issiqlik effekti tabiati, temperatura effekti intervallari va ularning tabiati, massani mg larda kamayishi 4-rasmda keltirilgan.



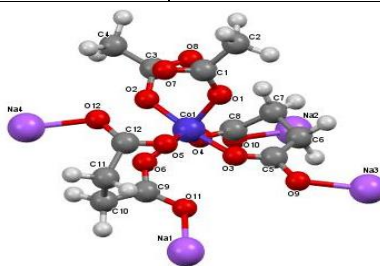
4-rasm. $[(\text{SucNa}_2)_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleks birikmasi derivatogrammasi

$[(\text{SucNa}_2)_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ tarkibli kompleks birikmaning DTA egrisida 74, 96°C da endotermik effektlar va 232, 301, 319, 328°C da ekzotermik effektlar mavjud. 74°C dagi effekt suvning parchalanishiga mos keladi. Keyingi 74-232°C termoeffektlarda asosiy massaning 8,64 % ya'ni 0,562 mg yo'qotiladi. Keyingi parchalanish 301-328°C oralig'ida kechadi. Unda asosiy massaning 36,4% organik kislota qoldig'ining parchalanishi va termoliz mahsuloti sifatida kobalt oksidining hosil bo'lishi o'rganildi. Aralash ligandli komplekslarning derivatografik tahlili natijasida namunaning massasi, komplekslarning parchalanish massasi va komplekslarning termik barqarorligi harorat ortgani sari o'zgarib borishi aniqlandi. Sintezlangan $[(\text{SucNa}_2)_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleks birikma monokristallari o'stirilib, O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Bioorganik kimyo institutining jamoaviy foydalanish markaziga o'rnatilgan XtaLAB Synergy(Rigaki, Yaponiya) difraktometrida rentgenstrukturaviy tahlili o'tkazildi [9]. Rentgen strukturaviy tahlil natijalari Xcalibur Roxford Diffraction avtomatik difraktometrida 293 K haroratda (Cu Karadiation, $k = 1,54184 \text{ \AA}$, xscan rejimi, grafit monoxromator) olingan.

1-Jadval

Qahrabo kislotasining natriyli tuzi va Co(II) atsetati bilan olingan kompleks birikmasi monokristalining kristallografik ma'lumotlari va strukturasi aniqlik kirituvchi parametrlar

Parametr	Qiymatlar	Parametr	Qiymatlar
Co li-kompleks birikma: $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{Na}_4\text{O}_{12}]$			
Formula	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{Na}_4\text{O}_{12}$	Kristall	$0.18 \times 0.14 \times 0.08$
Molekulyar massa	501.12	o'lchami, mm	
Singoniya	triklinik	Harorat T, °K	298
Fazoviy guruh	C1	Skanerlash oralig'i θ , °	3,6; -71,54
a, Å	17.83	Interval h,k,l	-20/24, -8/12, -14/16
b, Å	17.83	Jami reflekslar	4758
c, Å	12.61	Mustaqil reflekslar	1562
α °	90	soni	
β °	90	R_{int}	0.054
γ °	90	$F_2 \geq 2\sigma(F_2)$	1062
V, Å ³	4010	kriteriy	
Z	2	Aniqlagan parametrlar	244
Dx, g/cm ³	1.206	Strukturani aniqlash	1.14
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, mm ⁻¹	1.238	sifati	
		$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0452, 1.532, 1.08
		$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$ eÅ ⁻³	-0.46 / 0.54
		CCDC-raqami va ref-kod	



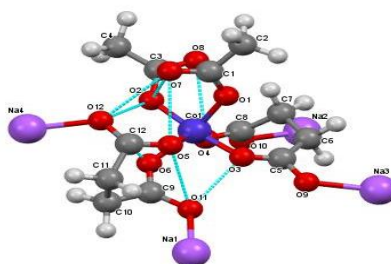
5-rasm. Sintezlangan $[(\text{SucNa}_2)_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ tarkibli kompleks birikma kristalining tasviri

Kompleks birikmaning bog' uzunliklari va bog'lanish burchaklari

2-jadval

Bog'	d, Å	Burchak	ω, grad
Co(1)-O(1)	1.8028	O(1)-Co(1)-O(2)	91.25
Co(1)-O(2)	1.8066	O(1)-Co(1)-O(3)	82.98
Co(1)-O(3)	1.8089	O(1)-Co(1)-O(4)	117.30
Co(1)-O(4)	1.8043	O(1)-Co(1)-O(5)	92.06
Co(1)-O(5)	1.8431	O(1)-Co(1)-O(6)	159.83
Co(1)-O(6)	1.8435	O(2)-Co(1)-O(3)	173.75
Na(1)-O(11)	2.1589	O(2)-Co(1)-O(4)	86.03
Na(2)-O(10)	2.1601	O(2)-Co(1)-O(5)	101.55
Na(3)-O(9)	2.1603	O(2)-Co(1)-O(6)	83.35
Na(4)-O(12)	2.1592	O(3)-Co(1)-O(4)	94.45
O(1)-C(1)	1.3555	O(3)-Co(1)-O(5)	81.14
O(2)-C(3)	1.3552	O(3)-Co(1)-O(6)	102.89
O(3)-C(5)	1.2106	O(3)-Co(1)-O(4)	94.45
O(4)-C(8)	1.2093	O(3)-Co(1)-O(5)	81.14

Kristalning elementar yacheykasi parametrlari quyidagicha: fazoviy guruhi C1, $a=17.83\text{Å}$, $b=17.83\text{Å}$, $c=12.61\text{Å}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=4010\text{Å}^3$, $Z=2$. $[\text{Co}(\text{Suc})(\text{MEA})]$ kompleksi monoyadroli bo'lib Co^{2+} ionining qahrabo kislotasi va sirka kislotasi qoldig'i bilan hosil qilingan, neytral tabiatga ega. Kompleks tarkibidagi Co(1)–O(1), Co(1)–O(2), Co(1)–O(3), Co(1)–O(4) va Co(1)–O(5), Co(1)–O(6) bog'lari orasidagi masofasi qiymati mos ravishda 1.8028Å, 1.8066Å, 1.8089Å, 1.8043Å va 1.8431Å, 1.8435Å ga teng [10, 11].



6-rasm. Kompleks birikmadagi vodorod bog'lanishlar

3-jadval

Kristall tuzilishidagi vodorod bog'lar ($^\circ$)

Bog'lanish	Masofa, Å			Burchak D–H...A, grad.	Atom koordinatalari, A
	D–H	H...A	D...A		
$[(\text{SucNa})_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$					
C(7)–H(12)...O(1)	1.11	2.33	3.043	120	1-x, -y, 1-z
C(7)–H(12)...O(8)	1.11	2.47	3.202	139	x, 1/2-y, 1/2+z
O(2)–H(2B)...O(3)	0.78	1.83	2.671	166	1-x, -1/2+y, 3/2-z
O(3)–H(3C)...O(4)	0.85	1.89	2.728	170	1-x, 1/2+y, 3/2-z
O(3)–H(3D)...O(1)	0.85	1.94	2.730	155	x, 3/2-y, 1/2+z

O(1)–Co(1)–O(2), O(1)–Co(1)–O(3), O(1)–Co(1)–O(4), O(1)–Co(1)–O(5) va O(1)–Co(1)–O(6), O(2)–Co(1)–O(3) ning burchak kattaliklari mos ravishda 91.25° , 82.98° , 117.3° , 92.06° va 159.83° , 173.75° ga teng ekanligini ko'rish mumkin. Kompleks birikma tarkibidagi qahrabo kislotasi natriyli tuzi kislorod atomi va markaziy atom kobalt orasidagi masofa farqi Yan-Tellar effekti bilan tushuntiriladi.

Kompleks birikmadagi markaziy atom kobalt triklinik tipida ikkita molekula atsetat qoldig'i kislorod atomi va qahrabo kislotasi qoldig'idagi kislorod atomlari bilan koordinatsiyalanadi. Bunda atsetat qoldig'i kislorod atomi orqali monodentat va ikkita qahrabo kislotasi qoldig'i esa kislorod atomlari orqali bidentat ligandlar sifatida koordinatsiyalanishda qatnashadi. Markaziy atom kobaltning koordinatsion soni 6ga teng bo'lib, sp^3d^2 xolatda gibridlangan. Tahlil natijalari ko'ra kompleks tarkibidagi sirka kislotasi qoldig'i va natriy suksinat molekullari ishtirokidagi, C(7)–H(12)...O(1), C(7)–H(12)...O(8), O(2)–H(2B)...O(3) turdagi vodorod bog'lar (3-jadval) hisobiga *bc* tekislikiga parallel ikki o'lchamli qatlam hosil bo'lganligi hisobiga barqaror bo'ladi [12].

Xulosa va takliflar. Sintez qilingan kompleks birikmaning tarkibi, tuzilishi va xossalari zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari bilan o'rganilganda $[(\text{SucNa})_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleks birikma tarkibida ikki xil tabiiy metall atomlari borligi va ular geterometall poliyadroli kompleks birikma hosil qilishi aniqlandi. Yaratilgan sintez metodi o'xshash koordinatsion birikmalarni keyinchalik sintez qilishda qo'llanilishi mumkin. $[(\text{SucNa})_2\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ koordinatsion birikmaning monokristallari o'stirildi va unga tegishli parametrlar mercuriy dasturi yordamida aniqlanib, jadval ma'lumotlari yordamida ifodalab berildi. Olingan geterometall poliyadroli kompleks birikmada markaziy atom kobalt bo'lib uning, koordinatsion soni 6 ga teng ekanligini va gibridlanishi sp^3d^2 holatda bo'lishini rentgen strukturaviy tahlildan olingan ma'lumotlarga tayanib aytish mumkin.

ADABIYOTLAR

- O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-sonli "2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni.
- Шакирова Ю.Р. Гомо- и гетерометаллические люминесцентные комплексы металлов подгруппы меди: синтез и исследование фотофизических свойств: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01. – СПб., 2014. – 181 л.
- Synthesis and properties of the coordination compound of calcium stearate with thiocarbamide // Khasanov Sh.B., Ibdullaeva T.A., Abdullaeva Z.Sh., Khudoyberganov, O.I. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2023, 2023(2), P-111–115.
- Прямой синтез координационных соединений. Под ред. акад. НАН Украины Скопенко В. В. - Киев: Вент, 1997.- 175 с.

5. Корусенко П. М., Несов С. Н., Ивлев К. Е. Морфология, структура и электрохимические свойства композита MnOx @ CNTs: исследование методами SEM, EDX, XPS и CVA // Омский научный вестник. 2022. № 2 (182). С. 86–92. DOI: 10.25206/1813-8225-2022-182-86-92.
6. Ковба П. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. - М.: МГУ, 1976. - 232 с.
7. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. Москва: Изд-во МГУ, 1987. - С.190.
8. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. – Москва: 2011. – 72 с.
9. Савицкая Л.К. Рентгеноструктурный анализ: учебное пособие// Томск: СКК-Пресс, 2006, стр.274.
10. Macrae C.F, Bruno I.J, Chisholm J.A. et. al. Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures // J. Appl. Cryst. -2008. –V.41. -P.466-470.
11. Sheldrick G.M. // SHELXS97, SHELXL97, Programs for Crystal Structures Solution and Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany. - 1997.
12. G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr., 2015, A71, 3.



Axror YARKULOV,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti
E-mail: a.yarkulov80@gmail.com

O'zMU professori, k.f.d X.Akbarov taqrizi asosida

GIBRID DIATSETATSELLYULOZA-KREMNEZEM BIONANOKOMPOZITSIYASIGA N-GEPTAN MOLEKULASINING ADSORBSIYALANISHI

Annotatsiya

Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiaga 303 K temperaturada n-geptan molekulasini adsorbsiyalanish izotermasi boshlang'ich qismdan to'yinishgacha mikrog'ovaklarning hajmiy to'yinish nazariyasining (MHTN) uch hadli tenglamasi bilan tavsiflandi. Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiaga n-geptan molekulasini adsorbsiyalanishining differensial issiqlik pog'onasimon ko'rinishda hamda issiqlik miqdori 94 kJ/mol ga teng bo'lgan adsorbent-adsorbat, adsorbat miqdori 0,5 mmol/g dan so'ng adsorbat-adsorbat ta'sirlashish sodir bo'lib, polimolekulyar adsorbsiyalanish sodir bo'layotganligi aniqlandi. Differensial molyar entropiya egrisi n-geptan bug'i molekulalarining adsorbentdagi holati 0,55 mmol/g gacha mustahkam holatda joylashganligini ko'rsatdi.

Kalit so'zlar: gibrid, diatsetatsellyuloza (DAS), kremnezem, *n-geptan*, bionanokompozitsiya, adsorbsiya, izoterma, MHTN.

АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЫ Н-ГЕПТАНА ГИБРИДНЫМ БИОНАНОКОМПОЗИТОМ ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗА-КРЕМНЕЗЕМ

Аннотация

Исследованы изотерма адсорбции молекулы н-гептана при температуре 303 К на гибридном бионанокompозите ДАЦ-кremnezem. Изотерма адсорбции характеризовалась трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор от начальной части до насыщения. Установлено, что дифференциальная теплота адсорбции молекул н-гептана на гибридном нанокompозите ДАЦ-кremnezem имеет ступенчатый вид, а также происходит адсорбент-адсорбатное взаимодействие теплотой равной 94 кДж/моль, после количество адсорбата 0,5 ммоль/г адсорбат-адсорбатное взаимодействие и происходит полимолекулярная адсорбция. Кривая дифференциальной молярной энтропии показала, что молекулы паров н-гептана находятся в твердом состоянии в адсорбенте до 0,55 ммоль/г.

Ключевые слова: гибрид, дицетатцеллюлоза, кремnezem, *n-гептан*, бионанокompозиция, адсорбция, изотерма, МХТН.

ADSORPTION OF HEPTANE MOLECULES BY HYBRID BIONANOCOMPOSITE DIACETATECELLULOSE-SILICA

Annotation

Isotherms of adsorption of heptane molecules at 303 K on hybrid bionanocomposite diacetatecellulose-silica (DAC-silica) have been investigated. Isotherm of adsorption can be described by three-member equation of theory of volume filling of microspores from the initial part before filling. It was determined that differential heat of adsorption on n-heptane molecules on DAC-silica nanocomposite is stepped and at this interaction adsorbent-adsorbate has carried out with evaluation heat 94 kJ/mol and at quantity of adsorbate more than 0,5 mmol/g interaction adsorbate-adsorbate has been observed, adsorption can be described as polymolecular. On the base of curve of differential molar entropy has been shown that molecules of n-heptane are in solid state in adsorbent before 0,55 mmol/g.

Key words: hybrid, diacetatecellulose, silica, *n-heptane*, bionanocomposition, adsorption, isotherm.

Kirish. Zol-gel kimyosining rivojlanishi bilan bir qatorda organo-noorganik gibrid materiallar so'nggi paytlarda sanoatda ham, ilmiy tadqiqotlarda ham katta e'tiborni tortdi. Oqsillar va polisaxaridlar tomonidan tartibga solinadi deb hisoblanadigan biomineralizatsiya tabiiy jarayonlaridan, ilhomlanib, so'nggi tadqiqotlar alkoksiloksan prekursorlar [1-3] kabi, polisaxarid tomonidan nazorat qilinadigan, zol-gel jarayonini yordamida noorganik to'rga polisaxarid birlashtirishga qaratilgan. Hozirgi vaqtda polisaxaridlarga asoslangan organo-noorganik gibrid materiallar funksional biomateriallarning rivojlanishida tobora muhim ahamiyat kasb etmoqda. An'anaviy kimyoviy choklovchi reaktivlar yordamida olingan materiallardan farq qiladi, chunki ular past toksiklik va yuqori biomoyillik kabi afzalliklarga ega [4-6].

Adabiyot ma'lumotlarini tahlil qilish gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyalar tomonidan qutbsiz, qutbli molekularning adsorbsiyasi mexanizmi va termodinamik xususiyatlari to'g'risida ma'lumotlarning yetishmasligidan dalolat beradi. Xususan, gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyalarining [7, 8] adsorbsion xususiyatlarini, g'ovaklilik tuzilishini, faol markazlarning sonini (gidrofil/gidrofob), ularning kuchi va tabiatini yuqori vakuumli adsorbsion mikrokalorimetrik o'rganish asosida amaliy va ilmiy natijalarga erishishga xizmat qiladigan ko'plab ma'lumotlar olinadi.

Tadqiqot metodologiyasi. Yuqoridagilarni hisobga olib ilmiy ishda n-geptan molekulari bilan gibrid diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsiyasi adsorbsiyalanish xossalari universal yuqori vakuumli adsorbsion qurilma hamda unga ulangan differensial mikrokalorimetr Tiana-Kalve DAK-1-1A da tadqiqoti olib borildi va mikrog'ovaklarning hajmiy to'yinish nazariyasining bilan muhokama qilindi [9].

$$\theta = \exp[-(A/E)^n] \quad (1)$$

bu yerda, a – mikroq'ovaklardagi adsorbsiya, mmol/g; a_0 – adsorbsiya chegarasi, mmol/g; E – adsorbent energiyasi, ushbu energiya adsorbentlarning mikroq'ovak strukturalari bilan bog'langan, n — adsorbentning g'ovak strukturasi bilan bog'langan parametrlar. n – soni ko'rsatkichlari butun sonlar bilan ko'rsatiladi – 1, 2, 3, 4.

E va n – haroratga bog'liq bo'lmagan parametrlardir. Adsorbsiya energiyasi mikroq'ovaklar o'lchami funksiyasidir. Adsorbsiya energiyasi E_0 (kJ/mol⁻¹) va g'ovaklar o'lchamini nanometr (nm) o'lchanadi.

A – adsorbsiya ishi, kJ/mol; aniqrog'i suyuq adsorbat sirtidan (bosim R^0) muvozanatli gaz fazasiga (bosim R) 1 mol gazni ko'chirish:

$$A = RT \ln(P^0/P) \quad (2)$$

Adsorbentning to'yinish darajasini maksimal adsorbsiyaga a_0 adsorbsiya kattaligi a nisbati sifatida tasavvur qilish mumkin. Shunda (1) tenglamadan quyidagini olishimiz mumkin:

$$a = a_0 \exp[-(A/E)^n] \quad (3)$$

bu (3) tenglama, mikroq'ovaklarni hajmiy to'yinish nazariyasining umumiy tenglamasi hisoblanadi.

Olingan natijalar va ularning muhokamasi. Bizga ma'lumki, normal tuzilishdagi heptan (n -heptan – C_7H_{16} chiziqli tuzilishga ega bo'lgan, dipol momenti nol D ga teng qutbsiz molekuladir) har qanday turdagi neftning asosiy parafinlaridan biri hisoblanadi [10]. Shuning uchun n -heptan molekulasi olingan adsorbentni adsorbsiyalash xossalari o'rganish ham amaliy ham nazariy muhim ahamiyatga ega hisoblanadi.

1-rasmda yarim logarifmik koordinatalar ko'rinishida gibril diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsion materialni n -heptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermasi keltirilgan. Gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsion materialda n -heptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermasi past bosimlarda (grafikda $\ln(P/P_0) \approx -11,78$ gacha) chiziqli holatida ko'tarilib, undan so'ng adsorbsiyalanish izotermasi botiq ko'rinishga ega bo'ldi. Gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsion materialiga n -heptan bug'ini adsorbsiyalanishining to'yinishi 0,89 mmol/g teng bo'ldi.

2-rasmda gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsion materialida n -heptan bug'i bilan adsorbsiyalanishini MHTN bo'yicha izotermalari keltirilgan.

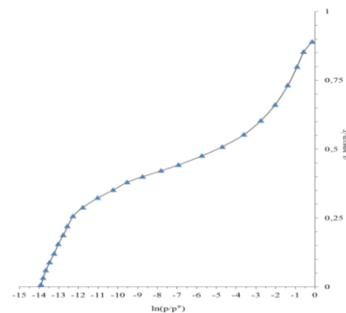
Olingan izoterma mikroq'ovaklarning hajmiy to'yinish nazariyasi tenglamasi bilan tahlil qilindi. 2-rasmdan ko'rinib turibdiki, MHTN bo'yicha hisob-kitob qilib olingan ma'lumotlar eksperiment ma'lumotlariga mos keladi.

Bunda gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n -heptan bug'ini adsorbsiya izotermasi MHTN ning uch a'zoli tenglamasi bilan yaxshi ifodalandi:

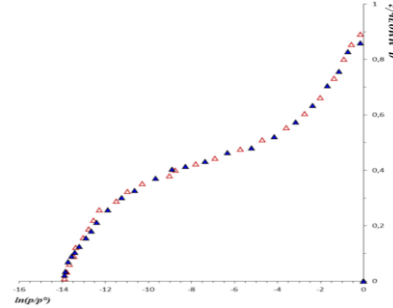
$$a = 0,358 \exp[-(A/33,07)]^6 + 0,167 \exp[-(A/21,72)]^5 + 0,403 \exp[-(A/1,70)]^3$$

Bu yerda a - adsorbsiya, mmol/g; A - adsorbsiya ishi.

Tenglama parametrlari: birinchi qism ulushi $a_{01}=0,358$ mmol/g, ulushi $E_{01}=33,07$ kJ/mol, ulushi $n_1=6$; ikkinchi qism uchun ulushi $a_{02}=0,167$ mmol/g, $E_{02}=21,72$ kJ/mol, $n_2=5$; uchinchi qism uchun $a_{03}=0,403$ mmol/g, $E_{03}=1,70$ kJ/mol, $n_3=3$.



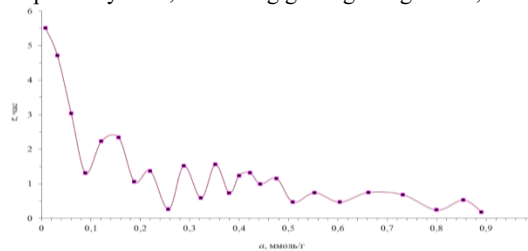
1-rasm. 303 K da gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasini n -heptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermasi



2-rasm. 303 K da gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n -heptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermasini MHTN orqali hisoblangan qiymatlari

MHTN gibril DAS-kremnezem bionanokompozitini n -heptan bug'i bilan adsorbsiyalanishini asosan uch tipdagi adsorbsion fazalarda kechishni ko'rsatdi. MHTN ni uch a'zoli tenglamasi shuni ko'rsatdiki 1- va 2-adsorbsion fazada gibril DAS-kremnezem bionanokompoziti tarkibida g'ovak tuzilishi o'zaro o'xshash ammo energiyasi jihatdan farq qiluvchi g'ovaklar bor ekan. Ushbu g'ovaklarda gibril DAS-kremnezem bionanokompozitini n -heptan bug'i bilan adsorbsiyalanishi birinchi adsorbsion fazada 38,6% ga yaqini, ikkinchi adsorbsion fazada esa 18% ga yaqini bo'lish bilan sodir bo'lar ekan.

Adsorbsiyalanish hodisasining muhim xarakteristikalaridan yana biri bo'lib uning kinetikasi hisoblanadi. Bunda adsorbentga adsorbsiyalangan adsorbat molekulalarining qancha vaqt davomida muvozanatga kelishi o'rganiladi. 3-rasmda adsorbsion muvozanat o'rnatilish vaqti (τ) ni gibril DAS-kremnezem bionanokompozitining n -heptan molekulasi bilan adsorbsiyalanish miqdoriga bog'liqligi ko'rsatilgan. Dastlabki n -heptan molekulalari adsorbsiyasi sekinlashgan bo'lib muvozanat qaror topish vaqti 5,5 soat, adsorbat miqdori deyarli 0,09 mmol/g ga teng bo'lganda 1,3 soatgacha kamayishi kuzatildi.

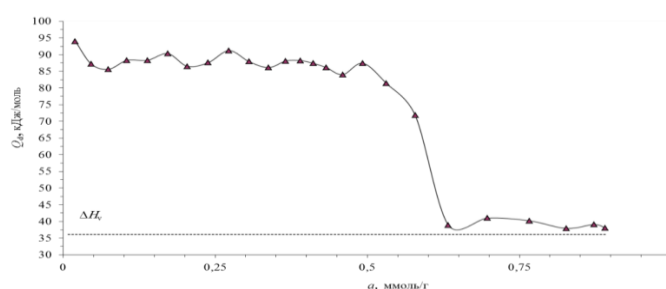


3-rasm Gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyada n -heptan bug'ini adsorbsiyalanish qiymatiga bog'liq holda adsorbsion

muvozanat qaror topish vaqti

So'ngra gibril DAS-kremnezem bionanokompozitining n-geptan molekulasini bilan adsorbsiyalanishining termokinetikasi muvozanat vaqti to'liqsimon o'zgarib borib, adsorbsiyalanishning yakuniy muvozanat 0,5 soatda qaror topdi.

Bizga ma'lumki fizikaviy adsorbsiya issiqlik ajralishi bilan sodir bo'ladi, lekin bu jarayonda adsorbsiya issiqligi juda kam miqdorda va sekin ajralib chiqadi. Shuning uchun adsorbsiya vaqtida ajraladigan issiqlikni aniqlashda qiyinchiliklar mavjud. Ushbu qiyinchiliklarni yengish uchun juda yuqori sezgirlikka ega bo'lgan qurilmalardan foydalanishga to'g'ri keladi. Ushbu ishda universal yuqori vakuumli adsorbsion qurilma va unga ulangan differensial mikrokalorimet Tiana-Kalve DAK-1-1A dan foydalandik. Bu qurilma juda yuqori sezgirlikka ega bo'lib, juda sust ajralib chiqadigan adsorbsiya issiqligini ham aniqlay oladi [11]. Gibril DAS-kremnezem bionanokompozitida n-geptan bug'i bilan adsorbsiyasining differensial issiqligi 4-rasmda keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki adsorbsiyalanishning dastlabki differensial issiqligi 94 kJ/mol ga teng bo'ldi. Gibril DAS-kremnezem bionanokompozitiga n-geptan bug'ining adsorbsiyalanish miqdori 0,5 mmol/g gacha differensial issiqligi pog'onasimon ko'rinishga ega bo'lib, adsorbsiya issiqligi 94 dan 87 kJ/mol gacha kamaydi.



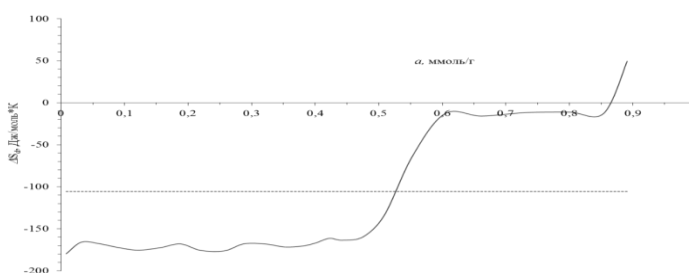
4-rasm. 303 K da gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan bug'i bilan adsorbsiyalanishini differensial issiqligi. Shtrix chiziq 303 K da n-geptanning kondensatsiyalanish issiqligi.

So'ngra n-geptanning adsorbsiyalanish miqdori 0,5 mmol/g dan 0,63 mmol/g gacha adsorbsiyalanish issiqligi keskin ravishda 87 kJ/mol dan 38 kJ/mol gacha kamayish kuzatildi, n-geptan bug'ining adsorbsiyalanish miqdori 0,63 mmol/g dan so'ng kondensatsiyalanish issiqligiga (36.13 kJ/mol) yaqin holatda sodir bo'lishi aniqlandi. Adsorbat n-geptan bug'ining adsorbsiyasi butun energetik gidrofob sohasida taxminan har bir zinatda 0,08 mmol/g oralig'ida o'zgarib turishi aniqlandi.

Demak gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan bug'ining adsorbsiyalanish miqdori 0,5 mmol/g gacha bo'lganda adsorbsiyalanishning sof issiqligi 51 kJ/molga teng bo'ldi. Adsorbsiyalanish issiqligi pog'onasimon ko'rinishda ekanligi hamda miqdori 0,08 mmol/g ga teng bo'lgan n-geptan bug'i bo'yicha g'ovakli qatlamlardan iborat gidrofob markazlar borligi va adsorbat 94 kJ/mol ga teng bo'lgan yuqori issiqlik bilan adsorbent-adsorbat, 0,5 mmol/g dan so'ng adsorbat-adsorbat ta'sirlashish sodir bo'lib, polimolekulyar adsorbsiyalanish sodir bo'layotganligi aniqlandi.

Ma'lumki adsorbat molekularining adsorbsiyalanishida adsorbentning faol markazlari bilan ta'sirlanish energiyasi orasidagi farqni aniqlash maqsadida ularning adsorbsiya issiqligidan tashqari entropiyalari ham muhim ahamiyatga egadir. Entropiya adsorbat molekularining adsorbentdagi harakatini ifodalaydi [12].

Gibbs-Gelmols tenglamasi bo'yicha n-geptan bug'ining gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga adsorbsiyalanishining molyar differensial entropiyasi hisoblandi.



5-rasm. 303 K da gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan bug'i bilan adsorbsiyalanishini differensial entropiyasi. Shtrix chiziq – o'rtacha molyar integral entropiya; Suyuq n-geptanning entropiyasi nolga teng deb qabul qilingan

5-rasmda n-geptan bug'ining DAS-kremnezem gibril bionanokompozitsiyasiga adsorbsiyalanishining differensial adsorbsiya entropiyasi o'zgarishini uning adsorbilanish miqdoriga bog'liqligi ko'rsatilgan (suyuq n-geptanning entropiyasi nol deb qabul qilingan). DAS-kremnezem bionanokompozitiga adsorbsiyalangan n-geptan bug'ining o'rtacha mol integral entropiyasi -105,6 J/mol·K ga teng. Differensial molyar entropiya egrisi n-geptan bug'i molekularining adsorbentdagi holati 0,55 mmol/g gacha mustahkam holatda joylashganligini ko'rsatdi. Adsorbsiyalangan n-geptan bug'ining miqdori ortishi (0,55 mmol/g dan so'ng) bilan adsorbentda adsorbat molekulari harakatchan ekanligi aniqlandi.

Xulosalar. 1. Gibril diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan molekulasini bilan olingan adsorbsiyalanish izotermalari, mikro'ovaklarning hajmiy to'yinish nazariyasining uch a'zoli matematik tenglamasi orqali yaxshi ifodalanishi ko'rsatildi;

2. Gibril diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitlarda n-geptan molekulasining adsorbsiyalanish termokinetikasi o'rganildi va adsorbsion muvozanat qaror topishining vaqti 5.5 soat ekanligi aniqlandi;

3. Gibril diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan molekulasini bilan adsorbsiyalanishini differensial issiqligi pog'onasimon o'zgarishi hamda issiqlik qiymati 94 kJ/mol ekanligi aniqlangan;

4. Differensial molyar entropiyaning qiymati n-heptan molekullarda adsorbsiyalanish miqdori 0,5 mmol/g gacha adsorbat molekullarining harakatchanligi sekinlashib sorbentga mustahkam joylashishi aniqlangan.

ADABIYOTLAR

1. Sónia Sequeira, Dmitry V. Evtuguin, Inês Portugal, Ana P. Esculcas. Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol-gel process // *Materials Science and Engineering: C*. -2007.-V. 27(1). -P. 172-179.
2. S. Sequeira, D.V. Evtuguin, I. Portugal. Cellulose-Silica Hybrid Materials Obtained by Heteropolyacid Catalyzed Sol-Gel Synthesis // *Materials, Chemicals, and Energy from Forest Biomass*. -2007. -V. 954.(8). -P. 121-136.
3. Inês Portugal, Vânia M. Dias, Rui F. Duarte, Dmitry V. Evtuguin. Hydration of Cellulose-Silica Hybrids Assessed by Sorption Isotherms// *J. Phys. Chem. B*. -2010. -V. 114(11). -P. 4047-4055.
4. Sequeira, S; Evtuguin, DV; Portugal, I. preparation and properties of cellulose-silica hybrid composites // *Journal of Polymer Composites*. -2009. -V.30(9). -P. 1275-1282.
5. Yurii A. Shchipunov, Tat'yana Yu. Karpenko Hybrid Polysaccharide-Silica Nanocomposites Prepared by the Sol-Gel Technique // *J. Langmuir*. -2004. -V. 20(10). -P. 3882-3887.
6. Yury Shchipunov, Irina Postnova. Cellulose Mineralization as a Route for Novel Functional Materials // *Advanced functional Materials*. -2018. -V. 28(27). -P. 176-203.
7. Clement Sanchez, Beatriz Julia'n, Philippe Belleville and Michael Popall. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites // *J. Mater. Chem*. -2005. -V. 15. -P. 3559-3592.
8. А.И. Суворова, А.Л. Суворов, М.В. Иваненко, Е.И. Шишкин. Нанокompозитные мембранные пленки на основе эфиров целлюлозы и тетраэтоксисилана // *Нанотехнологии в России*. -2009. -Т.4. -№1-2. -С. 102-108.
9. A. Yarkulov, B. Umarov, F. Rakhmatkarieva, N. Kattaev, Kh. Akbarov, E. Berdimurodov. Diacetate Cellulose-Silicon Bionanocomposite Adsorbent for recovery of Heavy Metal ions and Benzene Vapours: An Experimental and Theoretical Investigation// *Biointerface Research in Applied Chemistry- Open-Access Journal (ISSN: 2069-5837)*. -2022, -V. 12(3), -P. 2862-2880
10. Яркулов А.Ю., Сагдуллаев Б.У., Акбаров Х.И. Термодинамика адсорбции молекулы n-гептана гибридным бионанокompозитом диацетатцеллюлоза-кремнезем// *Universum: химия и биология:электрон. научн. журн*. 2024. 1(115). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/16610>
11. A.Yu. Yarkulov, B.U. Sagdullayev, B.S. Umarov, F.G. Rakhmatkariyeva, Kh.I. Akbarov. Precision Adsorption-Calorimetric Investigations Of Thermodynamic Properties Of Hybrid Nanocompositions Of Diacetate Cellulose-Silica // *International Journal of Advanced Science and Technology* -2020, -V. 29(12), -P. 2936-2943
12. А.Ю. Яркулов. Термодинамические свойства гибридных диацетат целлюлозы кремнеземных нанокompозиций. СамГУ илмий ахборотнома. Самарқанд 2020. 3-сон (121) – С. 50-54.