



UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 3(129)

Март 2025

Часть 2

Москва
2025

УДК 54+57

ББК 24+28

U55

Главный редактор:

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;

Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;

Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;

Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;

Даминова Шахло Шариповна, д-р хим. наук, проф;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

Жуманиязов Максуд Жаббирович, д-р техн. наук;

Кван Ольга Вилориевна, канд. биол. наук;

Кадырова Гульчехра Хакимовна, д-р биол. наук;

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Рублева Людмила Ивановна, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Шейда Елена Владимировна, д-р биол. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

Яковлев Иван Геннадиевич, канд. хим. наук.

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 3(129). Часть 2., М., Изд. «МЦНО», 2025. – 64 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/3129>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2025.129.3

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2025 г.

Содержание	
Статьи на русском языке	4
Химические науки	4
Высокомолекулярные соединения	4
СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНИНОВ 2. ИК-СПЕКТРЫ ДИОКСАНЛИГИНОВ ЗЛАКОВЫХ РАСТЕНИЙ	4
Джуманова Зияда Кеунимжаевна	
Коллоидная химия	8
ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЭМУЛЬГАТОРА И ВРЕМЕНИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ПОКРЫТИЯ	8
Салиханова Дилноза Сайдакбаровна	
Исмоилова Мухтасар Абдумуталиб кизи	
Савриева Дилафруз Доутовна	
Чориева Иклима Юлдаш кизи	
Усманалиев Жахонгир Иномали огли	
Муратов Миртохир Мирхалилович	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ИЗ ИСПОЛЬЗОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОСТАВА	14
Холиков Абдумалик Сайдуллаевич	
Эшметов Расул Жумязовия	
Муратов Миртохир Мирхалилович	
Медицинская химия	19
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРИГИНАЛЬНОГО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ГЕМОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ФИБРОИНА ШЕЛКА	19
Азизова Малика Аскаровна	
Карабаева Барно Сабировна	
Ярматов Сардорбек Собиржонович	
Саримсаков Абдушкур Абдухалилович	
Неорганическая химия	26
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРОВ И ПЕПТИЗАТОРОВ НА СИНТЕЗ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И АЦЕТОНА	26
Рузикулова Нигина Бобомуратовна	
Вапоев Хуснитдин Мирзоевич	
Кодиров Сардор Мусурмонович	
КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ Ni (II) АЦЕТАТА С КЕТОПРОФЕНОМ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ	31
Рустамов Темур Рустам оглы	
Азизжанов Хушнуд Максудович	
Абдуллаева Зубайда Шавкатовна	
Худойберганов Ойбек Икромович	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА СУЛЬФИДНЫХ РУД	37
Шарипов Санъат Шухрат угли	
Каршиева Мавжуда Сухбат кизи	
Данакулова Райхона Акмаловна	
Органическая химия	40
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ	40
Вронский Виталий Евгеньевич	
Латышевич Ирина Александровна	
СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГИДРАЗОНА АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ МОНОАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА	47
Сулаймонова Зилола Абдурахмановна	
Кодирова Зулфия Кобиловна	
Физическая химия	50
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИБЕНЗОЛ-МЕТАНАЛЬНЫХ СМОЛ	50
Умаров Шерали Анваржонович	
Исмаилов Ровшан Исраилович	
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО БИТУМА	56
Тураев Файзулла Тожиевич	
Бекназаров Хасан Сойибназарович	

СТАТЬИ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНИНОВ 2.
ИК-СПЕКТРЫ ДИОКСАНЛИГНИНОВ ЗЛАКОВЫХ РАСТЕНИЙ*Джуманова Зияда Кеунимжаевна*

канд. хим. наук, доц.

Каракалпакского государственного университета им. Бердаха,
Республика Узбекистан, г. НукусE-mail: ziyada07@list.ruSPEKTRAL CHARAKTERISTICS OF LIGNINS 2. IK-SPECTRA OF DIOXANE-LIGNINS
IN CEREAL PLANTS*Ziyada Dzhumanova*PhD in Chem. Sci., Associate Professor
of the Karakalpak State University named after Berdakh,
Uzbekistan, Nukus

АННОТАЦИЯ

В данной статье представлены спектроскопические данные шелухи и соломы злаковых культур, стеблей сорго и кукурузы, которые были охарактеризованы методом инфракрасной спектроскопии. Сделан вывод о том, что лигнин злаков характеризуется наличием сложноэфирных связей между фенилпропановыми структурными единицами.

ABSTRACT

This article presents spectroscopic data of cereal plants, rice husks and straw, sorghum and corn stalks, which are characterized by IR spectroscopy. It is concluded that cereal lignins are characterized by the presence of ester bonds between the phenylpropane structural units of the studied lignins.

Ключевые слова: лигноцеллюлозные материалы, фенилпропановые структурные единицы, диоксанлигнины, фенолокислоты.

Key words: lignocellulosic materials, phenylpropane structural units, dioxane-lignins, phenolic acids.

В предыдущем исследовании, используя УФ-спектры, мы проанализировали химический состав исследуемых объектов и определили их физико-химические характеристики.

Изучение данных выявило, что характерной особенностью УФ спектров лигнинов риса, кукурузы и сорго является гиперхромный эффект в области 280–380 нм, и наличие высокointенсивных полос при 315–316 нм. Подобные спектры характерны для лигнинов злаковых и некоторых травянистых растений. Хигuchi приписывал эту полосу сопряженной системе кислоты, связанной с лигнином сложной

эфирной связью. Как было показано результатами щелочного гидролиза, в продуктах гидролиза исследуемых лигнинов злаковых растений идентифицируется в большом количестве *n*-оксибензойная кислота. Следовательно, для лигнинов злаковых растений характерно наличие связанных сложноэфирной связью фенолкарбоновых кислот [1].

ИК спектры лигнинов как нерегулярного аморфного высокомолекулярного вещества растительного происхождения имеет особенности, отличающие их от ИК спектров низкомолекулярных веществ. ИК спектры лигнинов представляют собой

не отдельные полосы поглощения, а контур совокупности перекрывающихся полос поглощения, так как при одном и том же волновом числе ИК спектров лигнинов поглощают разные функциональные группы. Тем не менее, внешний вид ИК спектра и группировка полос поглощения является объективной характеристикой, и позволяет однозначно идентифицировать лигнин.

В ИК спектрах исследуемых диоксанлигнинов имеются полосы характерные для (см^{-1}): гидроксильных групп (3400), β -карбонильных групп (1700), бензольного кольца с заместителями

(1610, 1600, 1510), метоксильных групп (1424, 1423), гвяциловых ядер (1330), простых эфирных связей (1280), но их интенсивности различны для каждого препарата (рис. 1–4, табл. 1).

Гидроксильные группы лигнинов обусловливают поглощение в двух основных областях спектра: в области 3700–3000 см^{-1} за счет валентных колебаний OH групп, и в области 1200–900 см^{-1} деформационных колебаний O-H и C-H связей. Из данных таблицы видно, что в ИК-спектрах всех исследуемых лигнинов проявились поглощения, характерные для колебаний OH групп.

Таблица 1.

Значения частот валентных колебаний функциональных групп в диоксанлигнинах злаковых растений, см^{-1}

Функциональные группы	Диоксан лигнин рисовой лузги	Диоксан лигнин рисовой соломы	Диоксан лигнин стеблей кукурузы	Диоксан лигнин стеблей сорго	Диоксан лигнин стеблей кенафа*
OH	3750-3386	3726-3365	3750-3369	3789 - 3364	3450-3460
COOH	1698	1707	1716	1697	1720, 1735
CO	1655	1657	1661	1633	
Бензольное кольцо	1604, 1514	1603, 1514	1597 1513	1604 1515	1595, 1600 1510, 1520
OC ₂ H ₅	1424	1424	1423	1423	1425
Сирингиловые ядра	1329	1329	1367	1329	1320-1330
Гвяциловые ядра	1225	1265	1221-1269	1264	1225-1230

*Данные для диоксанлигнина стеблей кенафа, сем. мальевые [2]

В ИК спектрах лигнинов наибольшее внимание привлекают полосы поглощения гидроксильных (3600–3000 см^{-1}) и карбонильных (1750–1600 см^{-1}) групп. В ИК-спектрах всех исследуемых лигнинов

наблюдаются полосы поглощения, характерные для карбонильных и карбоксильных групп.

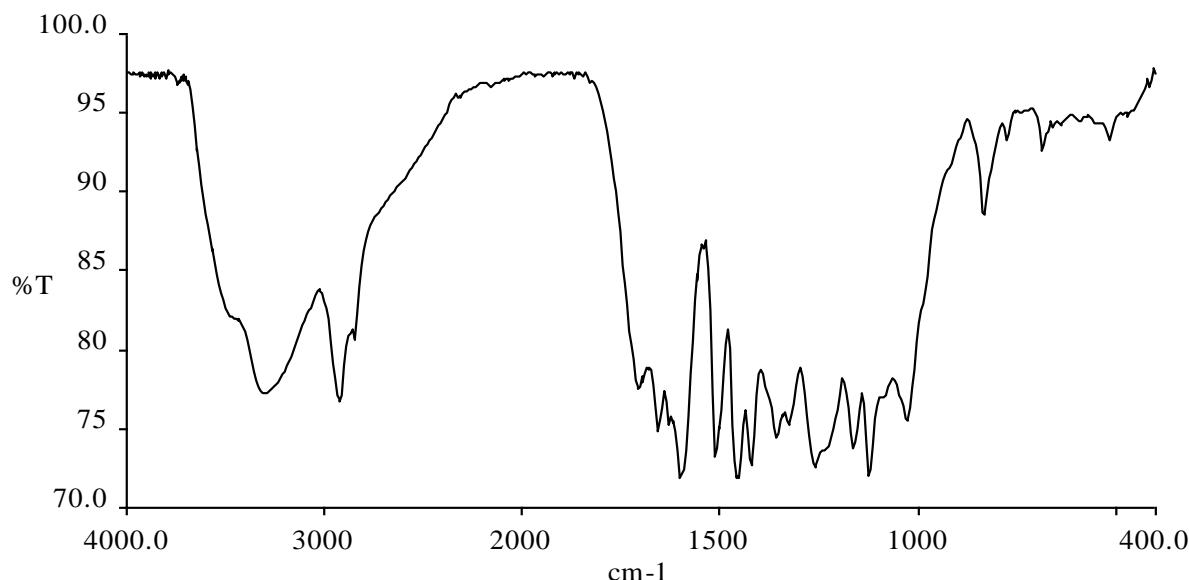


Рисунок 1. ИК-спектр диоксанлигнин рисовой лузги

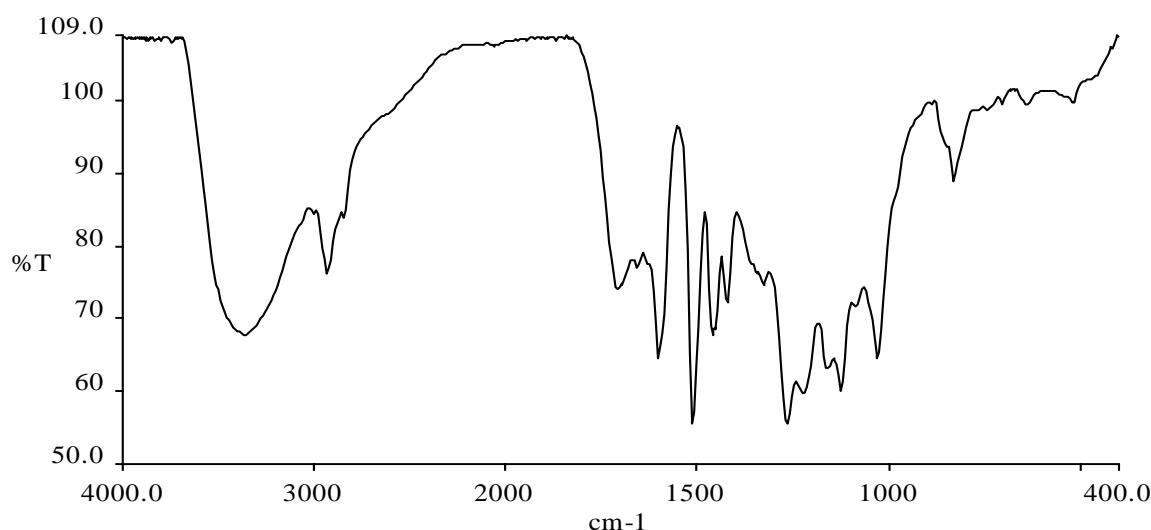


Рисунок 2. ИК-спектр диоксанлигнин рисовой соломы

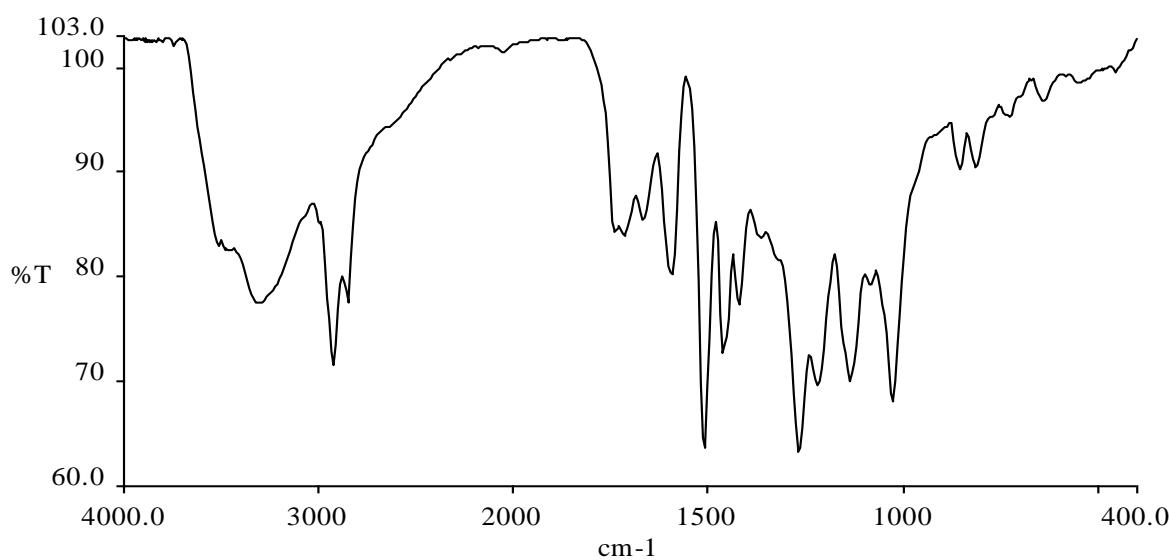


Рисунок 3. ИК-спектр диоксанлигнин стеблей кукурузы

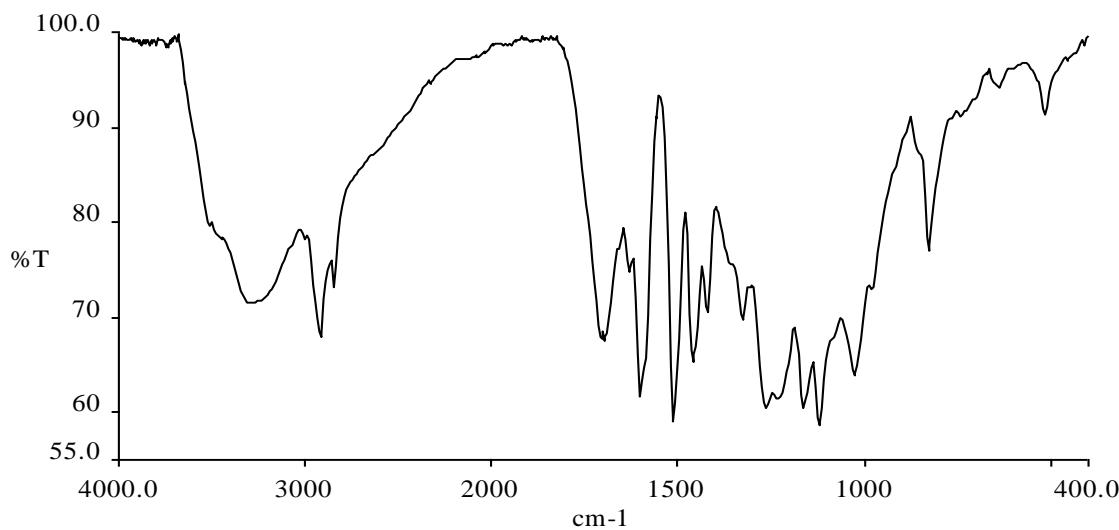


Рисунок 4. ИК-спектр диоксанлигнин стеблей сорго

Наибольший интерес представляет ИК-спектр в области 1750–1600 см⁻¹, где наблюдаются карбонильные группы и их колебательные частоты, а также OH – группы лигнина. В ИК-спектрах исследуемых лигнинов наблюдались полосы поглощения, характерные для карбонильных и карбоксильных групп (табл. 1).

Многие ученые относят пик поглощения при 1720 см⁻¹ в лигнине лиственных пород к ароматическим эфирным группам [3]. Поглощение фенолкарбоновых кислот зависит от типа заместителя в ароматическом кольце. Так, ванилиновая кислота поглощает при 1677 см⁻¹, вератровая при 1672 см⁻¹,

бензойная – при 1686 см⁻¹. На фрагменте ИК спектра ДЛА рисовой соломы видны полосы при 1707 см⁻¹, вероятно, характеризующие поглощение карбоксильной группы.

Таким образом, ИК-спектральные исследования показали различия в свойствах исследуемых лигнинов. Предположения о наличии фенолкарбоновых кислот, связанных с лигнином, или о наличии сложноэфирных связей между ФПСЕ исследуемых лигнинов были подтверждены данными ИК-спектров для полосы поглощения 1716–1697 см⁻¹.

Список литературы:

1. Джуманова З.К. Спектральная характеристика лигнинов. I. УФ-спектры диоксанлигнинов злаковых растений // Universum: Химия и биология. – №12 (102). – 2022. DOI - 10.32743/UniChem.2022.102.12.14645
2. Кочева Л.С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Архангельск. – 2008. – 40 с.
3. Кирюшина М.Ф., Федулина Т.Г., Беннасер Э.М., Султанов В.С. Реакционная способность димерных моделей лигнина в растворах гидроксида тетрабутиламмония // Сб. науч. ст. междунар. конф. «Физикохимия лигнина». – Архангельск. – 2005. – С.258–262.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЭМУЛЬГАТОРА И ВРЕМЕНИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ПОКРЫТИЯ

Салиханова Дилноза Сайдакбаровна

д-р техн. наук, проф.,

Институт общей и неорганической химии АН РУз,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: muratovmirtoxir@mail.ru

Исмоилова Мухтасар Абдумуталиб кизи

канд. техн. наук,

Институт общей и неорганической химии АН РУз,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: muxtasarismoilova95@mail.ru

Савриева Диляфруз Доутовна

канд. техн. наук,

Институт общей и неорганической химии АН РУз,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: savriyevadilafruz88@mail.ru

Чориева Иклима Юлдаш кизи

базовый докторант,

Институт общей и неорганической химии АН РУз,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: iglima.choriyeva@mail.ru

Усмоналиев Жахонгир Иномали оғли

базовый докторант,

Институт общей и неорганической химии АН РУз,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: usmonaliyevzahongir@gmail.com

Муратов Миртохир Мирхалилович

базовый докторант,

Институт общей и неорганической химии АН РУз,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: muratovmirtoxir@mail.ru

EFFECT OF EMULSIFIER QUANTITY AND TIME ON THE STABILITY OF EMULSIONS FOR COATING APPLICATIONS

Dilnoza Salikhanova

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

Mukhtasar Ismoilova

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

Dilafruz Savrieva

*phD, Institute of General and Inorganic Chemistry
of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Iklima Chorieva

*Post-doctoral student,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Jakhongir Usmonaliev

*Post-doctoral student,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Mirtokhir Muratov

*Post-doctoral student,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В процессе получения пищевых эмульсий для покрытия большое значение имеют количество эмульгатора и влияние времени на их стабильность. В результате проведенных экспериментов изучено воздействие различных количеств эмульгатора на стабильность питательной эмульсии и влияние времени перемешивания. Воздействие периода смешивания на стабильность эмульсии с подсолнечным маслом при выборе оптимальных условий показало, что эмульсионная устойчивость сохраняется в течении 35 дней. Исследование проводилось согласно ГОСТ Р 51785-2001. Эмульсии являются важным компонентом в пищевой промышленности, где они используются для создания защитных покрытий, улучшения текстуры и обеспечения равномерного распределения активных веществ. В процессе исследования были изучены различные концентрации эмульгатора, а также временные параметры, влияющие на качество и долговечность эмульсий.

Полученные данные могут быть использованы для улучшения технологий производства эмульсий, а также для повышения их эффективности в различных отраслях, включая пищевую промышленность, косметику и фармацевтику.

ABSTRACT

In the process of preparing food emulsions for coating, the quantity of emulsifier and the influence of time on their stability are of great importance. As a result of the conducted experiments, the effect of various amounts of emulsifier on the stability of the nutrient emulsion and the impact of time were studied. The influence of mixing time on the stability of the emulsion with sunflower oil under optimal conditions showed that the emulsion's stability is maintained for 35 days. The study was carried out in accordance with GOST R 51785-2001. Emulsions are an essential component in the food industry, where they are used to create protective coatings, improve texture, and ensure the even distribution of active substances. During the research, various concentrations of emulsifier and time parameters influencing the quality and longevity of emulsions were examined. The obtained data can be used to improve emulsion production technologies and enhance their effectiveness in various industries, including the food industry, cosmetics, and pharmaceuticals.

Ключевые слова: Стабильность, эмульгатор, эмульсия, «ТИНКУЛ», «ТИВАКС», «ДОВИДОЛЬ», масло.

Keywords: Stability, emulsifier, emulsol, «TINKOL», «TIVAKS», «DOVIDOL», oil.

Введение

На сегодняшний день спрос на хлеб и хлебобулочные изделия продолжает расти, что, безусловно, способствует повышению их качества. Это достигается путем введения качественных продуктов в состав этих изделий. Однако улучшение процессов выпечки, а именно смазывание форм различными эмульсиями, также может способствовать повышению качества выпускаемой продукции. Для смазки

форм широко использовались специальные эмульсии, такие как "Эмулсол", "Тинкол", "Тивакс", "Довидол" и другие [11].

При традиционном методе приготовления жировых эмульсий согласно ГОСТ Р 51785-2001, смесь готовится при высокой скорости перемешивания в течение 10–15 минут [2; 4; 6; 11–13]. Ее состав включает 75 % воды, 15–17 % растительного масла и 5–7 % фосфолипидного концентрата. В хлебопекарных предприятиях России эмульсии используются

в количестве 1,5–8 % от массы теста. Правильное приготовление эмульсии способствует длительному сохранению качества хлеба и его свежести.

В настоящее время в производстве эмульсий активно используются различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) в качестве эмульгаторов. [1; 3; 5; 7–10; 14; 15]. К таким веществам можно отнести лецитин, который широко применяется для приготовления эмульсий с целью смазки форм.

Цель.

В данном исследовании было поставлено целью получение эмульсий на основе рафинированных масел из хлопка и подсолнечника.

Материалы и метод.

Процесс получения эмульсий включал следующие этапы. На первом этапе 12–20 г масла нагревались до 45–55°C, после чего в него добавлялось 2–4 % эмульгатора (лецитина), и смесь тщательно перемешивалась до получения однородной массы. Затем добавлялось 68–81 % необходимого количества воды, и смесь нагревалась до 65–70°C, после чего подвергалась гомогенизации в течение 20 минут при скорости 1500–1700 об/мин. После завершения смешивания смесь охлаждали, и она оставалась в стеклянной посуде с крышкой для дальнейших наблюдений при различных условиях.

Результаты и обсуждение

В следующей таблице приведены результаты полученных эмульсий при разных условиях и составах.

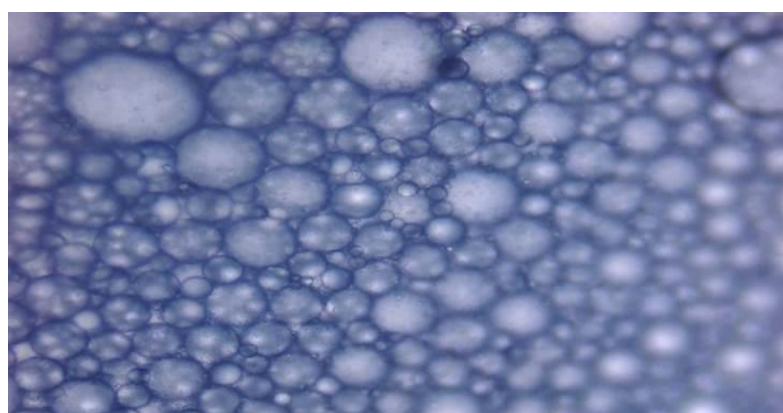
Таблица 1.

Сравнение расхода и показателей полученной эмульсии с предложенным составом

Содержание	Эмульсоль	Состав
Масло, %	25	12-20
Эмульгатор (лизетин), %	5	2-4
Вода, %	70	68-81
плотность кг/л	0,974	0,985
влажность, % не должна превышать	70	81
Кислотночисло, мг, добыча	4,0	3.7
Пероксидное число, ммоль/кг ½ о	10,00	9,0
Срок хранения, в месяцах.	6	.

Определение оптимального количества эмульгатора является важным фактором, поскольку его изменение может привести к образованию либо правильной, либо обратной эмульсии. В ходе исследования был найден оптимальный состав эмульсии, что можно увидеть в таблице 1. Наблюдения под микроскопом показали изменения в структуре эмульсий с различным количеством эмульгатора показаны рисунке 1.

Эмульсия, как известно, по физико-химическим свойствам частиц зависит от размера ряда и является его природой. Принимаются во внимание крошечные размеры и то, что они расположены настолько близко друг к другу, что образуется устойчивая эмульсия. По этой причине при получении эмульсии использовался ультразвуковой гомогенизатор, так как ультразвук способствует получению устойчивости вещества.



**Рисунок 1. Микроскопическое изображение эмульсии, полученной с добавлением 1 % лецитина
(увеличение в 100 раз)**

На изображении видно, что при добавлении 1 % лецитина эмульсия не достигла необходимой стабильности, что приводит к разделению фаз (масло и вода).

При увеличении количества эмульгатора на 3 % может наблюдаться снижение состава водной эмульсии в глобулярной форме, то есть начинался переход к гомогенной системе, что показано на рисунке 2.



Рисунок 2. Микроскопическое изображение эмульсии с добавлением 3 % лецитина (увеличение в 100 раз)

При добавлении 3 % лецитина была зафиксирована частичная гомогенизация, в результате чего масло и вода начали переходить в гомогенную систему.

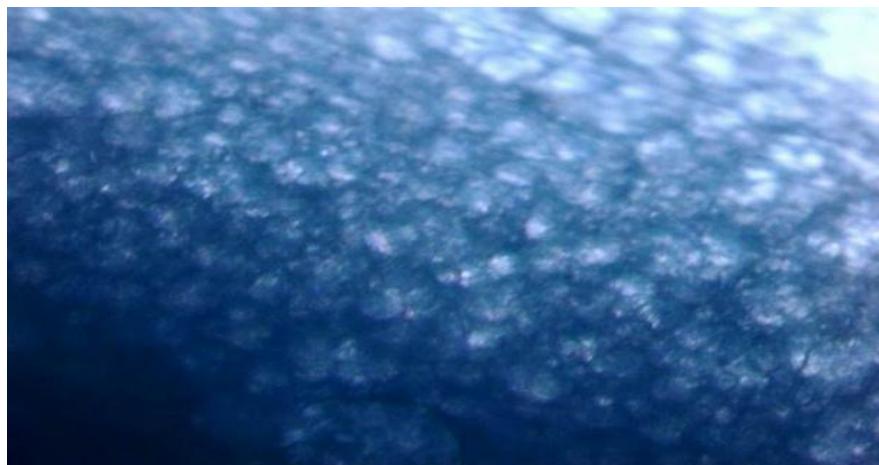


Рисунок 3. Микроскопическое изображение эмульсии с добавлением 5 % лецитина (увеличение в 100 раз)

При 5 % лецитина масло приобрело более мелкую структуру, а эмульсия приобрела большую стабильность, сравнимую с образцом "Эмульсоль", привезенную из России.

Исходя из полученных данных, оптимальное количество лецитина в эмульсиях для смазки форм составляет 5 %. Уменьшение этого значения приводит к нестабильной эмульсии, а увеличение – к росту стоимости продукта. Таким образом, на основе местных хлопкового и подсолнечного масел для смазывания пресс-форм рафинированной эмульсией

можно получить оптимальное количество эмульгатора, использование 5 % от используемого количества определит наиболее приемлемые условия. Устойчивый лецитин, который уменьшают количество образующейся эмульсии, является определяющей причиной увеличения затрат на уход.

- определение вязкости и поверхностного натяжения эмульсии, производимое с помощью вискозометра.

Таблица 2.

Физические свойства полученной эмульсионной формы

Образцы	говядина, мклболь·с.	Поверхностное натяжение, σ , н/м
Эмульсоль (импортный)	0,027	0,75
эмulsionная форма, предлагаемая	0,032	0,5

Эмульсия, полученная с использованием лецитина, имеет физические свойства, сопоставимые с импортной эмульсией, и может успешно конкурировать на рынке.

В дальнейшем были проведены испытания стабильности эмульсий с использованием устройства

DIAB.MS-H280-Pro "магнитный смеситель", что подтвердило способность полученных веществ сохранять стабильность в течение длительного времени.

Для выбора оптимального из полученных эмульсий прослеживаются процессы временных ин-

тервалов в результате получается смесь, устойчивость которой определяют в течении некоторого времени и которая сохраняет свои свойства, что продемонстрировано в таблице 3. В ней мы можем видеть диапазон времени для отслеживания.

Таблица 3.

Влияние времени перемешивания на стабильность эмульсии с подсолнечным маслом

Подсолнечное масло (%)	лекитин(%)	воды (%)	конвертация времени (мин)	Стабильность, дни
25	2	73	10	1
25	2	73	15	5
25	2	73	20	15
25	2	73	25	30
25	2	73	30	35

Из таблицы 3 видно, что при использовании 25 % подсолнечного масла, 2 % лецитина и 73 % воды стабилизированная эмульсия имеет оптимальные показатели, показываемые таблицей 4.

Демонстрация эмульсии жиров при одновременных затратах времени на обработку формы и содержания даётся для того, чтобы определить, каким

образом можно получить жир в хлопковой эмульсионной форме. Описываемый факт также предоставляет желаемые результаты, над которыми работают авторы данной статьи. Из результатов мы можем составить следующую таблицу. Данный опыт был проведен с помощью устройства d.MS-H280-Pro "магнитная мешалка".

Таблица 4.

Эмульсионная устойчивость для преобразования временных эффектов

Хлопковое масло (%)	Лецитин (%)	воды (%)	конвертация времени, минут	Стабильность, дни
25	2	73	10	1
25	2	73	15	2
25	2	73	20	4
25	2	73	25	6
25	2	73	30	10

Результаты экспериментов с использованием хлопкового масла показали схожие результаты, что подтверждает эффективность предложенного состава.

Выводы:

1. Влияние количества эмульгатора:

Изучение показало, что увеличение количества эмульгатора положительно сказывается на стабильности эмульсий. Это объясняется тем, что эмульгатор способствует снижению поверхностного натяжения между фазами, улучшая их взаимодействие и стабилизируя структуру эмульсии. Однако слишком высокие дозы эмульгатора могут привести к ухудшению свойств эмульсии, что требует тщательной оптимизации его концентрации.

2. Влияние времени на стабильность:

Время смещивания также оказывает существенное влияние на стабильность эмульсий. Более длительные периоды смещивания способствуют более равномерному распределению фаз и повышению стабильности. Влияние времени перемешивания на стабильность эмульсии с подсолнечным маслом при выборе оптимальных условий показало, что устойчивость эмульсии хранится в течении 35 дней

3. Комбинированное влияние:

Оптимальные результаты достигаются при правильном сочетании времени и количества эмульгатора. Параметры эмульгирования должны быть

сбалансированы для получения стабильной эмульсии, с учетом специфики требуемого покрытия.

4. Практическое значение:

Установлено, что для получения стабильных эмульсий для покрытия важно учитывать как концентрацию эмульгатора, так и длительность процесса эмульсации, что позволяет эффективно регулировать консистенцию и устойчивость получаемых материалов.

Заключение

Статья продемонстрировала важность контроля количества эмульгатора и времени в процессе приготовления эмульсий для покрытия. Оптимизация этих параметров позволяет значительно повысить стабильность эмульсий, что является ключевым фактором в производстве качественных покрывающих материалов. Данные исследования могут быть полезны для дальнейшего улучшения технологий производства эмульсий, а также для разработки новых рецептур в области покрытия материалов. Таким образом, эмульсии, полученные на основе местных рафинированных масел, имеют стабильность, сопоставимую с импортными эмульсиями, и могут быть использованы для смазки форм в производстве хлеба.

Список литературы:

1. Адашев Б.Ш., Салиханова Д.С., Исмоилова М.А. Улучшение биологических свойств растительных масла купажированием // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. – 2023. – № 4(106). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/15218> (дата обращения: 13.09.2023).
2. Андреева А.А. Цельномолочная промышленность. Современные способы и устройства для гомогенизации молока и молочных продуктов. – М.: ЦНИИТЭИ мясомолпром, 1982. – 30 с.
3. Воюцкая С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 511 с.
4. ГОСТ 10444.15-94. Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов. – 7 с.
5. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
6. Кузнецов В.В., Липатов Н.Н. Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры. – Т. 6. – Технология детских молочных продуктов. – СПб.: ГИОРД, 2005. – 512 с.
7. Линник А.Ю. Совершенствование процесса получения пищевых эмульсий в роторном аппарате и определение их параметров методами математического моделирования: дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2008. – 138 с.
8. Салиханова Д.С., Исмоилова М.А., Адашев Б.Ш., Муратов М.М. Analysis emulsions obtained in ultrasonic homogenizer and magnetic stirrer devices // Наманганд мухандислик-технология институти илмий-техник журнали. – 3-сон журнали. – Наманганд 2023. – 105–109 бет.
9. Салиханова Д.С., Исмоилова М.А., Сагдуллаева Б.Ш., Адашев Б.Ш., Кадирова Н.Б. Факторы, влияющие на процесс эмульгирования водно-жировых эмульсий // Научно-технический журнал Ферганского политехнического института. – Фергана. – 2022. – С.88–92.
10. Фомин М.В. Влияние акустического воздействия на диспергирование жидкостей в роторно-пульсационном акустическом аппарате: дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2001. – 156 с.
11. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
12. Aloisi J.D., Zehmal B., Fried J. Comrarision of mobil phase for separation and cuantification of lipids by owe-dimntional TLS on preradsorberit high performance silisa gel plates // Liquid Chromatogr. – 1990. – Vol. 13. – № 20. – P. 2949–3961.
13. Chen Z.Z. Improved Prosedure for the Zeparation of Phospholipids by High PLS // Journal of Chromatography B Applied. – 1982. – B. 227. – N.1. – P. 25–31.
14. Tautors S.L., Me-Surdiy A.R. Effekt of randomization on oxidative stability of vegetable oils at two differenr temperatures // J. Amer. OilChem. Zos. – 1990. – Vol. 67. – № 8. – Pp. 525–530.
15. Vaech E., Holz E. Zchneil atomobsorbtion spestrometrische bestimmungen von zperenelmaten in olen und fetten // Fette, Seifen, Anstrichm. – 1985. – Vol. 87. – № 3. – Pp. 97–99.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ИЗ ИСПОЛЬЗОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОСТАВА

Холиков Абдувалик Сайдуллаевич
главный специалист по локализации,
ООО, Узбекистан GTL,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

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

Муратов Миртохир Мирхалилович
докторант
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: muratovmirtoxir@mail.ru

ISOLATION OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES FROM USED CATALYST AND INVESTIGATION OF THEIR COMPOSITION

Abdumalik Xoliqov
Chief localization specialist,
LLC, Uzbekistan GTL,
Uzbekistan, Tashkent

Rasul Eshmetov
Associate Professor,
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Mirtokhir Muratov
doctoral student,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Данное исследование посвящено извлечению наночастиц оксида цинка (ZnO) из отходов импортного катализатора. Структурные и составные характеристики полученных наночастиц были тщательно изучены. Процесс извлечения основывался на промывке отходов катализатора азотной кислотой при $95^{\circ}C$ в течение 180 минут. Полученные наночастицы ZnO были обозначены как USCAT-SR-120. Анализ с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии (TEM) подтвердил наличие характерных связей ZnO и их интенсивность, что подтвердило состав извлеченного материала. Кроме того, наночастицы продемонстрировали различные, но относительно однородные размеры в нанодиапазоне. Полученные результаты показывают, что отходы катализатора могут служить перспективным источником для получения наночастиц ZnO , что открывает возможности для их применения в адсорбции, экологической ремедиации и других технологических областях.

ABSTRACT

This study focuses on the extraction of zinc oxide (ZnO) nanoparticles from the waste of an imported catalyst. The structural and compositional properties of the obtained nanoparticles were thoroughly investigated. The extraction process was based on washing the catalyst waste with nitric acid at $95^{\circ}C$ for 180 minutes. The resulting ZnO nanoparticles were designated as USCAT-SR-120. Analysis using infrared (IR) spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) confirmed the presence of characteristic ZnO bonds and their intensity, verifying the composition of the extracted material. Furthermore, the nanoparticles exhibited various but relatively uniform nanoscale dimensions. The findings suggest that catalyst waste can serve as a viable source for ZnO nanoparticle recovery, offering potential applications in adsorption, environmental remediation, and other technological fields.

Ключевые слова: оксид цинка, наночастицы, отходы катализатора, экстракция, азотная кислота, спектроскопия, экологические приложения.

Keywords: zinc oxide, nanoparticles, catalyst waste, extraction, nitric acid, spectroscopy, environmental applications.

Введение

Рост численности населения и увеличение потребностей общества привели к повышенному спросу на продовольствие, строительные материалы, фармацевтическую продукцию и другие товары по всему миру. Производственные процессы этих товаров в значительной степени зависят от водных ресурсов, что повышает риск загрязнения воды веществами и соединениями, потенциально опасными для окружающей среды и живых организмов. Современное научное сообщество уделяет большое внимание очистке сточных вод, поскольку этот процесс является сложным и играет ключевую роль в обеспечении глобальной экологической безопасности. Для эффективного удаления различных токсичных веществ и примесей из сточных вод разработаны многочисленные методы, среди которых использование адсорбентов является одним из наиболее перспективных и эффективных подходов.

Эти методы непрерывно совершенствуются благодаря достижениям науки и технологического прогресса в сфере производства. Использование местного сырья для получения адсорбентов является актуальной задачей, позволяющей обеспечить их эффективное и экологически безопасное применение.

Оксид цинка, широко распространенный в природе в виде минерала, представляет собой белый порошок, практически нерастворимый в воде. Это второй по распространенности оксид металла в природе после оксида железа, который отличается доступностью, низкой стоимостью и безопасностью. Порошок оксида цинка активно применяется в качестве добавки в различные материалы и продукты [5; 6].

Наночастицы оксида цинка обладают высокой удельной поверхностью, обеспечивая большое количество активных адсорбционных центров и повышая эффективность очистки. Оксид цинка демонстрирует универсальность в качестве адсорбента, эффективно поглощая ионы тяжелых металлов, красители и органические загрязнители, что делает его применимым для очистки широкого спектра загрязнений. Благодаря своей нетоксичности и экологической безопасности, оксид цинка является идеальным материалом для очистки воды и других экологических технологий. Эти свойства делают его важным компонентом в адсорбционных процессах и технологиях восстановления окружающей среды [1].

Удаление ионов металлов из сточных вод имеет важное экологическое значение, поскольку тяжелые металлы обладают высокой токсичностью для водных экосистем и человека. Например, адсорбция As(III) из водных растворов с использованием наночастиц оксида цинка уже изучалась в ряде исследований [8].

Кроме того, в энергетическом секторе оксид цинка демонстрирует высокую прозрачность, отличную подвижность электронов, большую энергию связи экситонов (60 мэВ), широкую запрещенную зону (3,37 эВ), сильную люминесценцию при комнатной температуре, а также высокую термическую и механическую стабильность [2]. Помимо этого, его широкий диапазон поглощения излучения и высокая фотостабильность делают его многофункциональным материалом. Благодаря этим оптическим и электрическим свойствам оксид цинка находит широкое применение в электронике, оптоэлектронике и лазерных технологиях [2; 7].

Исходя из данной предпосылки, нашей целью было изучить возможности извлечения оксида цинка из отходов катализатора SRT-109, используемого компанией «Uzbekistan GTL» LLC, работающей под управлением американской компании UNICAT.

Методы и материалы.

Процесс экстракции осуществлялся путем промывки отходов катализатора азотной кислотой при 95 °C в течение 180 минут. Полученные наночастицы оксида цинка были названы USCAT-SR-120. Их структура и состав были исследованы с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии (TEM).

Результаты и обсуждение

Анализ ИК-спектров. ИК-спектральный анализ образца UCAT-SR-110 был проведен с использованием прибора Shimadzu IRAffinity-1 (Япония).

На графике (рис.1) приводится ИК-спектр образца UCAT-SR-120. На вертикальной оси отображен коэффициент пропускания T(%), а на горизонтальной — частота инфракрасного излучения в см⁻¹. В частности, ИК-спектры адсорбента оксида цинка, извлеченного из отходов, были исследованы в диапазоне поглощения 400–4000 см⁻¹ (Рисунок 1).

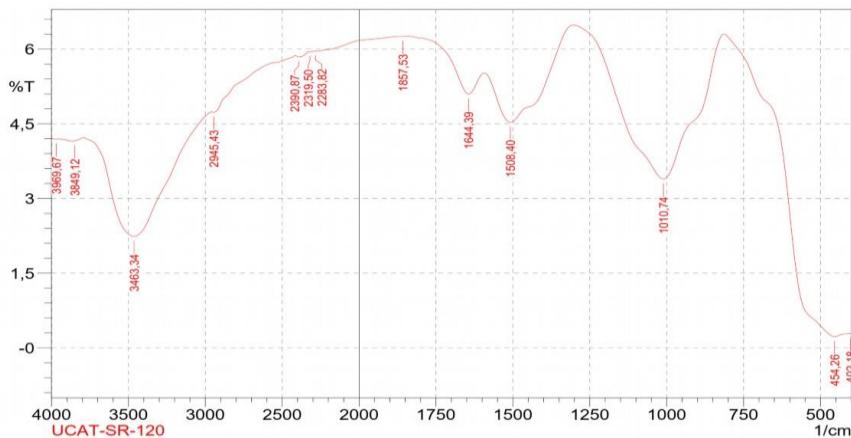


Рисунок 1. ИК-спектр образца UCAT-SR-120

ИК-спектры содержат важную информацию о колебательных и деформационных модах химических связей в функциональных группах, присутствующих в образце, а также о батохромных и гипсохромных сдвигах функциональных групп относительно исходного образца.

Известно, что ИК-спектр можно разделить на две основные области:

Область отпечатка пальца ($400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) – характерна для идентификации отдельных веществ.

Область функциональных групп ($1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) – указывает на наличие и вариации функциональных групп.

Инфракрасный (ИК) спектр образца UCAT-SR-120 показывает широкий пик на 3462.37 cm^{-1} , который соответствует -OH группам. Эти гидроксильные группы формируют водородные связи в результате межмолекулярных взаимодействий, что подтверждает наличие водородного связывания.

Пики на 2362.6 cm^{-1} и 2370.62 cm^{-1} связаны с симметричными (vs) и асимметричными (vas) колебаниями углеродно-кислородных связей в CO_2 , адсорбированном из воздуха на поверхности образца.

Пик на 1645.35 cm^{-1} указывает на деформационные колебания карбонат-ионов (CO_3^{2-}) или карбоксилатов.

Пик на 1124 cm^{-1} соответствует колебаниям связей $\text{Zn}-\text{O}$ или $\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}$, подтверждая структурную организацию частиц оксида цинка. Также сильный пик на 443 cm^{-1} является характерным для колебаний

в кристаллической решётке оксида цинка (структура вюрцита, связи $\text{Zn}-\text{O}$). Незначительные сдвиги пиков в различных образцах могут указывать на небольшие изменения в кристалличности или размере частиц.

Результаты анализа ИК-спектроскопии образца UCAT-SR-120 подтверждают наличие оксида цинка с характерными пиками, связанными с гидроксильными группами, колебаниями кристаллической решётки и взаимодействиями с CO_2 .

Анализ UCAT-SR-120 был проведён с использованием высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (TEM) на приборе Thermo Scientific Talos F200i (S)TEM. Этот электронный микроскоп с полевой эмиссией (напряжение 20–200 кВ) обеспечивает точное 2D и 3D картирование, динамические наблюдения и дифракционные исследования. Анализ энергодисперсионной спектроскопии (EDS) позволил определить состав образца, распределение атомов и картирование элементов.

Метод TEM обеспечил детальное исследование морфологии поверхности и текстурных свойств оксида цинка. Были получены данные о пористости, распределении минеральных включений и структурной организации. Выбранные образцы были тщательно измельчены и подготовлены для TEM-анализа.

Элементный состав сорбента UCAT-SR-120 был определён, и результаты представлены в табличном варианте на рисунке 2.

2024-11-27T14:50:37+0100 Analysis of spectrum: EDS Spectrum							
Z	Element	Family	Atomic Fraction (%)	Atomic Error (%)	Mass Fraction (%)	Mass Error (%)	Fit Error (%)
6	C	K	9.33	0.96	2.20	0.27	3.04
8	O	K	18.05	3.40	5.68	1.27	0.62
12	Mg	K	0.06	0.01	0.03	0.01	7.44
13	Al	K	0.45	0.10	0.24	0.05	0.92
14	Si	K	1.36	0.29	0.75	0.17	0.35
16	S	K	0.09	0.02	0.06	0.01	10.24
20	Ca	K	0.45	0.07	0.35	0.06	0.79
30	Zn	K	69.48	3.79	89.32	1.64	0.06
42	Mo	K	0.73	0.12	1.38	0.24	1.07

2024-11-27T14:50:38+0100 Analysis of spectrum: EDS Spectrum							
Z	Element	Family	Atomic Fraction (%)	Atomic Error (%)	Mass Fraction (%)	Mass Error (%)	Fit Error (%)
6	C	K	9.39	0.98	2.23	0.28	3.05
8	O	K	18.17	3.43	5.75	1.29	0.54
12	Mg	K	0.06	0.01	0.03	0.01	7.93
13	Al	K	0.44	0.10	0.24	0.05	0.95
14	Si	K	1.36	0.29	0.76	0.17	0.35
16	S	K	0.13	0.03	0.08	0.02	2.14
20	Ca	K	0.46	0.08	0.36	0.07	0.79
30	Zn	K	69.98	3.80	90.55	1.55	0.06

Рисунок 2. Элементный состав образца UCAT-SR-120

На рисунке представлена информация об элементном составе образца, включая атомные и массовые доли. В составе образца присутствуют такие элементы, как C, O, Al, Si, S, Ca и Zn. Среди них

атомные и массовые доли C, O и Zn значительно выше по сравнению с другими элементами.

На рисунке 3 приводится энергодисперсионный спектр цинка содержащего образца UCAT-SR-120.

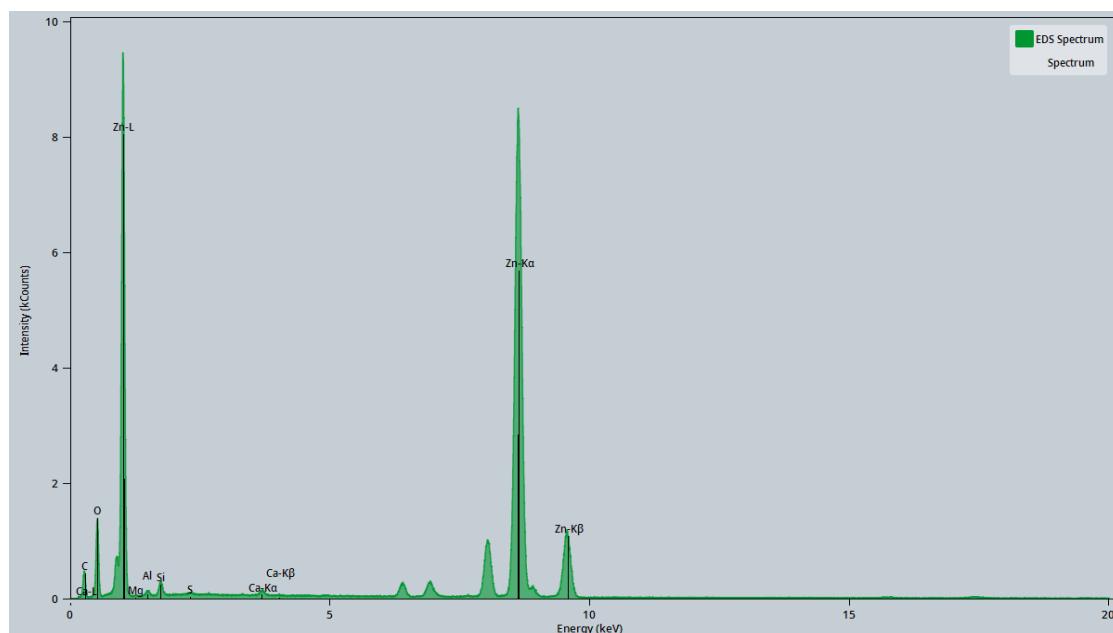


Рисунок 3. Энергодисперсионный спектр образца UCAT-SR-120

Помимо ожидаемого цинка в исследуемом образце энергодисперсионный анализ выявил присутствие других элементов, таких как C, O, Si и Al.

Далее была проведена оценка размеров и формы частиц с использованием ТЕМ. Структура и пористость образцов были изучены на микрофотографиях с разрешением 50 нм и 100 нм (Рисунок 4).

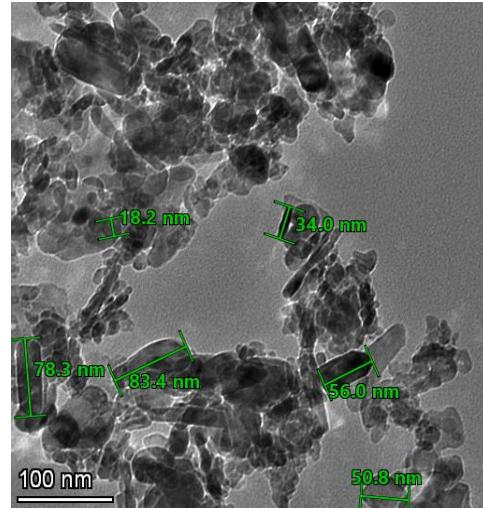
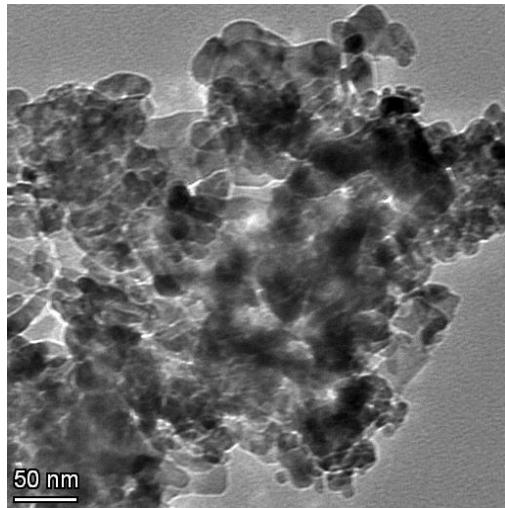


Рисунок 4. Микрофотография UCAT-SR-120

Микрофотография образца UCAT-SR-120 показывает, что частицы обладают овальной, кристаллической и сферической формой, а также отличаются небольшими размерами и выраженной пористостью.

Заключение

Проведенное исследование подтвердило возможность эффективного извлечения наночастиц оксида

цинка (ZnO) из отходов импортного катализатора. Разработанная методика кислотной экстракции при $95^{\circ}C$ позволила получить наночастицы ZnO с высокой степенью чистоты и стабильной структурой. Комплексный анализ, включающий инфракрасную (ИК) спектроскопию, трансмиссионную электронную микроскопию (TEM) и энергодисперсионную спектроскопию (EDS), подтвердил присутствие характерных

функциональных групп ZnO, высокую однородность частиц, а также их нанодиапазонные размеры.

Ключевым достижением исследования является демонстрация того, что отходы катализатора могут служить ценным вторичным источником наночастиц оксида цинка. Таким образом, результаты исследования могут стать основой для дальнейшей

оптимизации технологии извлечения оксида цинка, разработки новых промышленных решений по переработке катализаторных отходов, а также расширения применения наночастиц ZnO в различных областях науки и техники.

Список литературы:

1. Bitenc M., Orel Z.C. Influence of thermal treatment on the morphology and optical properties of ZnO // Materials Research Bulletin. – 2009. – Vol. 44. – № 2. – P. 381–387.
2. Deng Z., Chen M., Gu G., Wu L. A facile approach to synthesize flower-like ZnO nanostructures and their gas-sensing properties // Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Vol. 112. – № 1. – P. 16–22.
3. Kumar P.T.S., Vinoth-Kumar L., Anilkumar T.V., Ramya C., Reshma P., Unnikrishnan A.G., Nair S.V., Jayakumar R. Flexible and microporous chitosan hydrogel/nano ZnO composite bandages for wound dressing: in vitro and in vivo evaluation // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2012. – Vol. 4. – № 5. – P. 2618–2629.
4. Lou X., Shen H., Shen Y. A study on gas sensing properties of ZnO thin films // Sensor Transactions Technologies. – 1991. – Vol. 3. – № 1. – P. 1–34.
5. Segets D., Grndl J., Taylor R.K., Vassilev V., Peukert W. Analysis of particle size distributions in nanotechnology // ACS Nano. – 2009. – Vol. 3. – № 7. – P. 1703–1710.
6. Wang X., Ding Y., Summers C.J., Wang Z.L. Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 26. – P. 8773–8777.
7. Yang S.J., Park C.R. Synthesis and characterization of carbon-coated ZnO nanostructures // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 19. – № 3. – P. 035609.
8. Yuvaraja G., Prasad C., Vijaya Y., Subbaiah M.V. Application of ZnO nanorods as an adsorbent material for the removal of As(III) from aqueous solution: kinetics, isotherms and thermodynamic studies // International Journal of Industrial Chemistry. – 2018. – Vol. 9. – P. 17–25.

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2025.129.3.19500

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРИГИНАЛЬНОГО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ГЕМОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ФИБРОИНА ШЕЛКА

Азизова Малика Аскаровна

PhD, мл. науч. сотр.,
Институт химии и физики полимеров АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Email: azizovamalika@mail.ru

Карабаева Барно Сабировна

канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
Институт химии и физики полимеров АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Email: karabaeva-barno@mail.ru

Ярматов Сардорбек Собиржонович

PhD, ст. науч. сотр.,
Институт химии и физики полимеров АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Email: ya.s.s_1987@inbox.ru

Саримсаков Абдушикур Абдухалилович

д-р техн. наук, проф., зам. директора по науке
Института химии и физики полимеров АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Email: sarymsakov1948@mail.ru

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING AN ORIGINAL MULTIFUNCTIONAL HEMOSORBENT BASED ON SILK FIBROIN

Malika Azizova

PhD, Junior Researcher, Institute of Chemistry and Physics of Polymers
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Barno Karabaeva

Can. of Tech. Sci., Senior Researcher Institute of Chemistry and Physics
of Polymers of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Sardorbek Yarmatov

PhD, Senior Researcher, Institute of Chemistry and Physics
of Polymers of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Abdushkur Sarymsakov

Doc. those. Sciences, deputy. Director for Science of the Institute of Chemistry and Physics
of Polymers of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Данная статья посвящена разработке технологии получения полифункционального гемосорбента на основе фибропина, выделенного из некондиционного кокона. Актуальность разработки определяется возрастающим интересом к созданию новых экологически безопасных сорбентов из натурального шелка. Впервые была разработана технология получения полифункционального гемосорбента в водных условиях при высокой температуре, под давлением, который обладает высокой пористостью, за счет использования ультразвукового диспергирования и сверхвысокочастотного облучения, способствующий образованию пор и увеличению количества реакционно-активных групп в образовавшихся порах за счет «эффекта взрыва».

ABSTRACT

This article is devoted to the development of a technology for obtaining a polyfunctional hemosorbent based on fibroin isolated from a substandard cocoon. The relevance of the development is determined by the growing interest in the creation of new environmentally friendly sorbents from natural silk. For the first time, a technology was developed for obtaining a polyfunctional hemosorbent in aqueous conditions at high temperature, under pressure, which has high porosity due to the use of ultrasonic dispersion and ultra-high-frequency irradiation, promoting the formation of pores and an increase in the number of reactive groups in the resulting pores due to the “explosion effect”.

Ключевые слова: гемосорбент, фибропин, сорбционная активность; сорбенты, технология, очистка от жиро-восковых примесей.

Key words: hemosorbent, fibroin, sorption activity; sorbents, technology, purification from fat-wax impurities.

Введение

Роль сорбционных материалов, в медицине значительна. Благодаря своей развитой пористой структуре сорбционные материалы эффективно применяются для дезоксидации организма и используются для гемосорбции, в апликационной медицине. Варьируя количество функциональных групп, их химическую природу, можно направленно влиять на физико-химические свойства и биологическую активность гемосорбентов, открывая при этом новые сферы их применения [1]. В нашей Республике проводятся широкомасштабные исследования по применению полимеров в развитии сферы создания новых лекарственных средств на основе местного сырья, наблюдается высокий уровень организации научных исследований в данном направлении. В связи с этим, особенную важность приобретает создание в новых гемосорбентах на основе источников местного сырья для удовлетворения потребности в нефрологии и гемодиализе, проведение научно-практических исследований, направленных на освоение технологии их производства.

Гемосорбенты представляют отдельную группу медицинских препаратов и изделий, предназначенных для детоксикации крови, плазмы и лечения ряда социально значимых заболеваний. На основании анализа литературы последних лет установлено, что в ведущих научных центрах мира проводятся исследования по созданию новых, безвредных для организма гемосорбентов на основе производных природных и синтетических полимеров органического и неорганического происхождения [5, 11].

Установлено, что в зависимости от патологии и характера заболевания, природы токсинов, присутствующих в крови, в каждом конкретном случае требуются гемосорбенты определенного химического состава и природы.

В настоящее время наибольшая часть гемосорбентов, применяемых в медицинской практике, основаны на активированном угле и его химически

модифицированных производных. Проводятся исследования по созданию гемосорбентов на основе синтетических полимеров и сополимеров [10, 12-18]. Несмотря на проводимые исследования для создания нового поколения гемосорбентов во всем мире ощущается острая нехватка гемосорбентов для лечения и детоксикации крови при различных заболеваниях.

В данном направлении авторами разработан способ получения гемосорбента в порошкообразной форме на основе фибропина шелка [2, 3, 4]

В настоящее время получены предварительные результаты исследований по получению и испытанию гемосорбента на основе волокнистых отходов натурального шелка. По результатам исследований авторами получен патент на способ получения гемосорбента на основе отходов переработки натурального шелка [6].

В Узбекистане в настоящее время отсутствуют фармацевтические предприятия по производству гемосорбентов, и потребность практической медицины удовлетворяется полностью за счет импорта гемосорбентов.

Учитывая вышеизложенное, создание, разработка технологии производства и проведение медико-биологических испытаний оригинальных полифункциональных гемосорбентов на основе нетоксичных природных, органотропных полимеров является актуальной задачей химии, фармакологии и медицины.

Целью данного исследования является разработка технологии получения полифункционального гемосорбента на основе фибропина, выделенного из некондиционных коконов для детоксикации крови и сыворотки крови.

Материалы и методы. В данных исследованиях в качестве объекта выбраны некондиционные коконы шелкопряда для получения полифункционального гемосорбента (ООО Inter Silk Pro, Узбекистан). Основные использованные реагенты для очистки примесей органического и неорганического характера приобретены у фирмы Sigma Aldrich:

спирт этиловый (96.0%, кат. № 1.59010), бензол (99.9%, кат. № 270790), дистиллированная вода, использованная в гидротермическом гидролизе получена с помощью дистиллятора DZ-10L11 фирмы Huanghai Faithful Instrument Co., LTD. Очистку измельчённых некондиционных коконов от органических и неорганических примесей осуществляли по методу [7]. Для выделения чистого фиброна некондиционные коконы очищенных от органических и неорганических примесей гидролизовали гидротермальным гидролизом по методу [8]. С целью получения полифункционального гемосорбента,

чистый фиброн подвергали гидролизу в более жестких условиях и дополнительной модификации под воздействием физических факторов по методу [9].

Результаты и их обсуждение.

Для получения гемосорбента в качестве сырья выбраны некоторые виды волокнистых отходов шелкоматальных предприятий которые представленный ассоциацией «Узбекипаксаноат». На рисунке 1 показаны некоторые виды волокнистых шелковых отходов.



Рисунок 1. Виды сырья, выбранные для получения полифункционального гемосорбента

В результате изучения видов, состава и свойств волокнистых отходов предприятий по переработке коконов, были отобраны те, которые могут быть использованы в качестве сырья для получения полифункционального гемосорбента, очищающего кровь и сыворотку крови от токсических веществ.

В таблице 1 приведены данные о различных видах волокнистых шелковых отходов, которые являются отходами шелкоматальной промышленности, образующихся в процессе переработки коконов на коконоперерабатывающих заводах.

Таблица 1.

Количественный состав различных видов волокнистых шелковых отходов

Виды отходов	Жирово-восковые примеси, %	Минеральные примеси, %	Серицин, %	Фиброн, %
Некондиционный кокон	2-3	1,5-2	25-30	70-75
Лос	3-5	≤4	15-20	80-85
Холст Путм	3-4	3-5	20-25	78-82
Ляц	2-3	2-3	17-25	75-80

На основании данных по составу волокнистых отходов шелка, приведенных таблице 1, для дальнейших исследований были отобраны некондиционные коконы.

С учетом состава и свойств выбранного нами сырья - некондиционных коконов разработан способ получения гемосорбента, который представлен на рисунке 2.

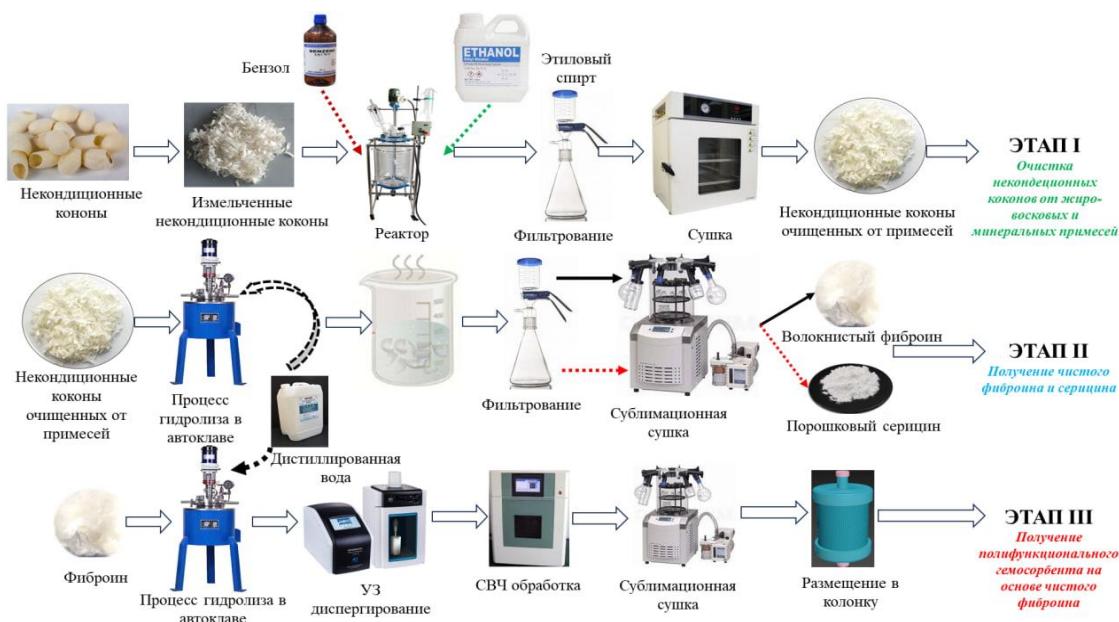


Рисунок 2. Способ и этапы получения оригинального, волокнистого, полифункционального гемосорбента на основе некондиционных коконов

Способ получения гемосорбента состоит из трех этапов:

На первом этапе разработанного способа некондиционные коконы, выбранные в качестве основного сырья для получения гемосорбента, очищены от органических и неорганических примесей с использованием полярных и неполярных органических растворителей.

На втором этапе данного способа из некондиционных коконов, очищенных от органических и неорганических примесей, в водных условиях выделяли чистые серцин и фиброн, которые могут быть использованы в медицине и фармацевтической промышленности.

На третьем этапе разработанного способа получен полифункциональный гемосорбент путем гидротермического гидролиза чистого фиброна, очищенного от органических, неорганических примесей и серцина в закрытой системе в водных условиях при высокой температуре под давлением и модификацией под воздействием физических факторов.

На основании разработанного лабораторного метода получения полифункционального, волокнистого гемосорбента на основе чистого фиброна, нами разработана следующая пилотная лабораторная установка по получению гемосорбента. На рис.3. представлена пилотная лабораторная установка получения гемосорбента.

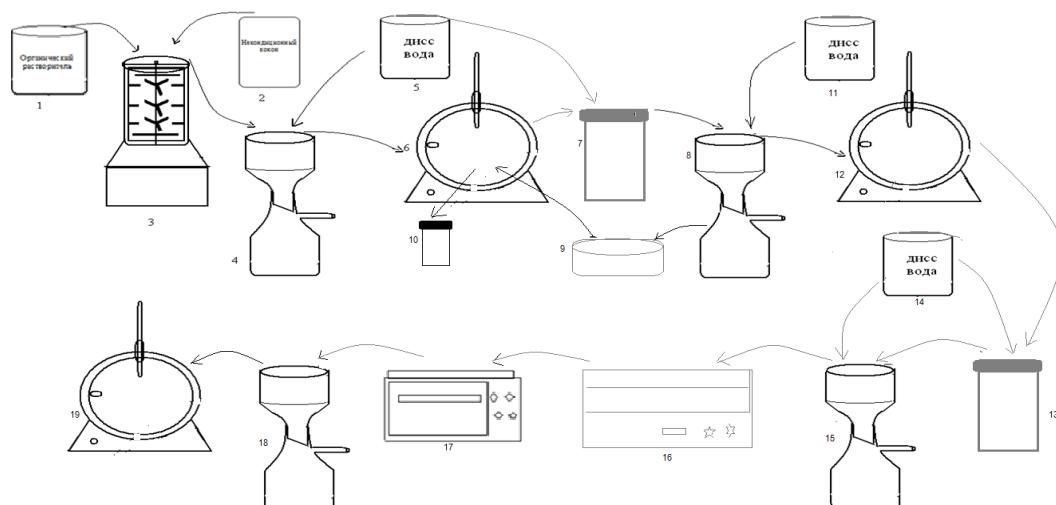


Рисунок 3. Пилотная лабораторная установка получения гемосорбента
1 - органический растворитель, 2 – некондиционные коконы, 3 – лабораторный смеситель, 4,8,15,18 – воронка Бюхнера, 5,11,14 – емкость для дистиллированной воды, 6,19 – лабораторный сушильный шкаф, 7,13 – автоклав, 9 – чашка Петри (раствор серцина), 10 – сухой, порошковый серцин, 16 – УЗ-диспергатор, 17 – СВЧ-установка

Процесс получения гемосорбента в пилотной установке осуществлен в следующем порядке:

Для очистки исходного сырья от жиро - восковых веществ в реактор (3) загружаются измельчённые некондиционные коконы *Bombyx mori* (2), заливается сначала неполярный органический растворитель (бензол) (1), процесс промывки продолжают с использованием полярного органического растворителя (этиловый спирт) (4) для удаления минеральных примесей. Процесс промывки проводится трехкратно при температуре 25 °C в течение 25 минут при модуле 1:10.

Полученные, очищенные от жиро – восковых и минеральных примесей некондиционные коконы фильтруют (5), сушат в сушильном шкафу (6) при температуре 85-90 °C.

После сушки некондиционные коконы загружаются в автоклав (7), заливается дистиллированная вода (5) при модуле 1:10, затем автоклав (7) в закрытом состоянии отправляется на нагревание в печь (6). Продолжительность нагревания составляет 24 часа, температура 110 °C, далее осадок фильтруют 8 путем выпарки фильтрата при 40 °C и получают чистый серцинин (10).

Полученный фибронин загружают в автоклав (13), заливают дистиллированную воду (14) при модуле 1:10. Затем автоклав (13) в закрытом состоянии отправляют для нагревания в печь (12) при температуре 210 °C в течение 120 мин. Далее осадок фильтруют (15) и промывают водой (14), затем полученный волокнистый гемосорбент отправляют для ультразвукового диспергирования (16) в течение 20 минут. После этого гемосорбент повторно гидролизируют с помощью СВЧ-облучения (17) в течение 10 минут при мощности 800 Вт. Полученный гидролизованный гемосорбент фильтруют и промывают водой (18), сушат в сушильном шкафу (19) при 60±5 °C.

Разработка технологии получения гемосорбента. На основании разработанного способа получения гемосорбента на пилотной установке нами составлена аппаратурная схема получения гемосорбента на основе чистого фибронина. Аппаратурная схема производства гемосорбента представлена на рис.4.

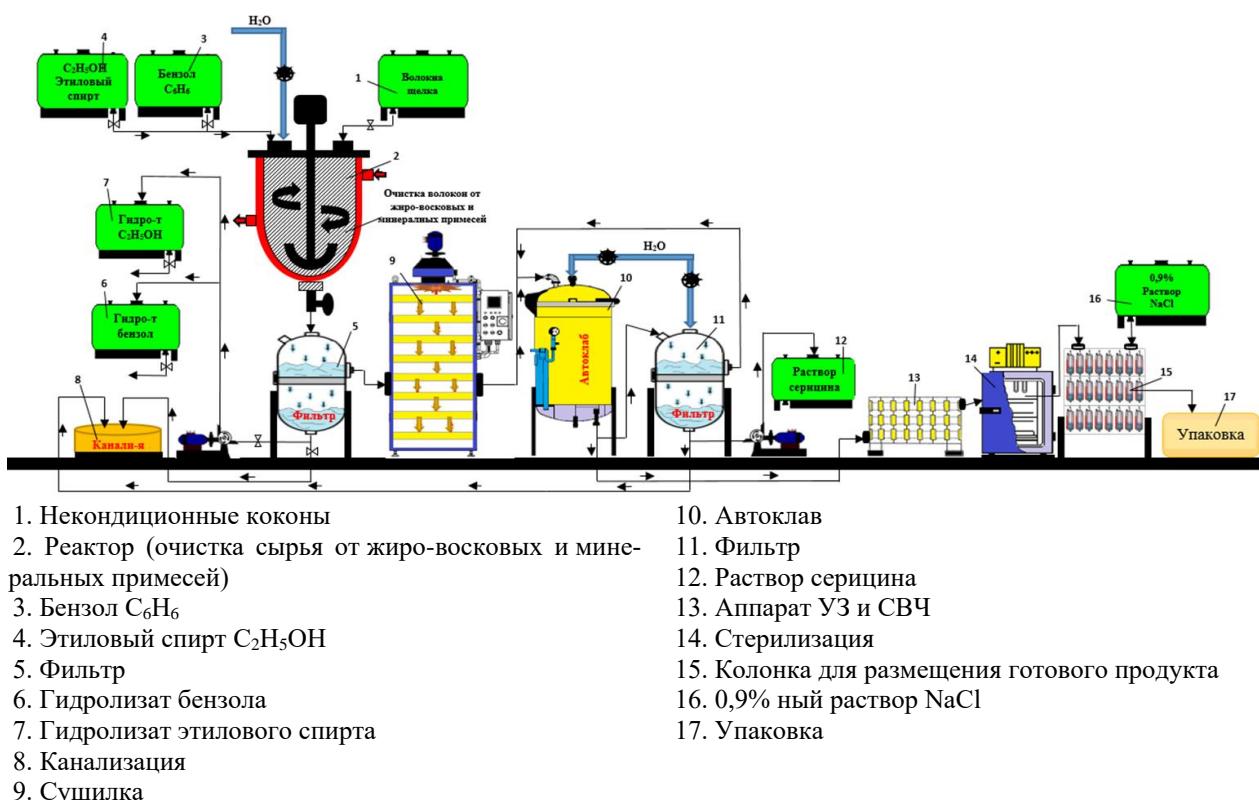


Рисунок 4. Аппаратурная схема получения гемосорбента

Технология получения гемосорбента по представленной аппаратурной схеме включает следующие этапы:

Перед подготовкой и взвешиванием сырья, помещение и оборудование запускаются в работу.

Вначале взвешивают необходимое количество измельченных некондиционных коконов (1) и помещают в реактор (2) для удаления жиро-восковых,

минеральных примесей. Реактор заполняют необходимым объемом бензола (3) и смешивают с сырьем. Затем продукт фильтруют (5). Полученный фильтрат направляют в бункер-сборник гидролизата бензола (6). Измельченные некондиционные коконы, промытые в бензоле, направляют в реактор (2) и снова промывают в этиловом спирте (4). При этом отделенный фильтрат направляется в приемный

бункер для гидролизата этилового спирта (7). Отфильтрованный продукт направляют обратно в реактор (2), промывают дистиллированной водой и фильтруют (5). Фильтрат направляют в сток (8). Измельченные некондиционные коконы, промытые органическими растворителями и водой сушат в сушильном устройстве (9) и на следующем этапе направляют в автоклав (10) для отделения серцина. Затем раствор фильтруют (5). Фильтрат, содержащий серцин, направляется в приемный бункер для раствора серцина (12). Измельченные некондиционные коконы, очищенные от серцина, промывают в воде и направляют обратно в автоклав (10), заливают необходимым количеством воды. Смесь фильтруют после завершения процесса гидролиза (11). Гидролизованный фиброн модифицируют с помощью УЗ-диспергирования и СВЧ-облучения (13). После процесса модификации продукт стерилизуют (14) и помещают в стерилизационные колонки (15) в необходимом количестве. В колонки заливают соответствующее количество физиологического раствора (16). Простерилизованный готовый продукт, помещенный в колонну, отправляется на склад (17).

Список литературы:

- Пьянова Л.Г. Углеродные сорбенты в медицине и протеомике // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. №19. С. 113-122.
- Иванова Н.С., Пак Т.С. Оценка эффективности гемосорбции при механической желтухе и печёночной недостаточности // Современные тенденции развития науки и технологий. XIX Международная научно-практическая конференция. 2016. № 10, Ч.5. –С. 37-40.
- Иванова Н.С., Пак Т.С. Медико-биологические испытания сорбента // Национальная ассоциация ученых. 2015. – Т. 9, № 14. –С. 127-131.
- Тахтаганова Д.Б., Пак Т.С., Кристаллович Э.Л. Энтеросорбент на основе фиброна натурального шелка, и его механохимическая модификация дезоксирибонуклеин кислотой// Химико-фармацевтический журнал. 2007. –Т. 41, № 1. –С. 21-25.
- Морозов А.С., Бессонов И.В. и др. Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью // General reumatology. 2016. –V. 12, № 6. –С. 82-107.
- Патент UZ IAP 06273. Раширова С.Ш., Саримсаков А.А., Ярматов С.С., Балтаева М.М. Способ получения функциональных биологически активных продуктов серцина, гемо- и энтеросорбентов на основе фиброна. 2020. Бюл. № 9.
- Sarymsakov, A.A., Yarmatov, S.S. & Yunusov, K.E. Preparation and Physicochemical Properties of a Hemosorbent Derived from Bombyx mori Cocoon Fibroin. Russ J Appl Chem 95, 988–995 (2022).
- Sarymsakov, A.A., Yarmatov, S.S. & Yunusov, K.E. Physicochemical, Sorption, and Morphological Characteristics of Bombyx Mori Silkworm Cocoon Fibroin and a Multifunctional Hemosorbent Obtained on Its Basis. Polym. Sci. Ser. A 65, 256–263 (2023).
- Сарымсаков А.А., Ярматов С.С., Эшчанов Х.О. Полифункциональные гемосорбенты на основе волокнистых отходов натурального шелка // Журнал Узбекский-химический. 2019. № 3. –С. 67-75.
- Афанасьева О.К., Алтынова Е.В., Болдырев А.Г. и др. Сравнительный анализ эффективности и специфичности разных сорбентов для афереза липопротеидов низкой плотности // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 2006. – Т. 142, № 11. –С. 532–536.
- Nuraliev M.A., Ismailov E.L., Eralina S.N., Gilev P.N., Swrawbaev A.M. Experimental use of new generation mesoporous carbon hemosorbents laminar type // Bulletin of Kazan Scientific Medical University. 2016. –V. 1. –pp. 44-49.
- Payen D.M., Guilhot J., Launey Y. et al. Early use of polymyxin B hemoperfusion in patients with septic shock due to peritonitis: a multicenter randomized control trial // Intensive Care Med. 2015. –V. 41, № 6. –pp. 975–984.
- Sugiura M., Mitaka C., Haraguchi G. Polymyxin B immobilized fiber column hemoperfusion mainly helps to constrict peripheral blood vessels in treatment for septic shock // J. Intensive Care. 2015. –V. 3, № 1. -14 p.
- Davankov V., Pavlova L., Tsyrupa M., Brady J., Balsamo M., Yousha E. Polymeric adsorbent for removing toxic proteins from blood of patients with kidney failure // J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. Appl. 2000. –V. 739, № 1. –pp. 73–80.

Выводы

1. Разработан способ получения натуральных шелковых волокон, не содержащих жиро-восковые примеси и неорганические соединения, путем обработки волокнистых отходов предприятий по переработке натурального шелка и коконов полярными и неполярными органическими растворителями.

2. Разработана технология получения чистого серцина и фиброна в водной среде при высокой температуре под давлением.

3. Разработана технология получения полифункционального, оригинального, волокнистого гемосорбента на основе природного возобновляемого сырья.

Финансирование работы

Исследования выполнены рамках прикладного проекта AL-18-722212919 “Разработка технологии получения оригинальных, полифункциональных гемосорбентов на основе волокнистых отходов предприятий по переработке коконов” при поддержке Агентства инновационного развития Республики Узбекистан.

15. Кирковский В.В., Колесникова И.Г., Лобачева Г.А., Седёлкина Е.Л. Биоспецифические гемосорбенты. Успехи и проблемы // Журнал им. Н.В. Склифосовского Неотложная медицинская помощь. 2016. – №2. – С. 16–19
16. Pomarè Montin D, Ankawi G, Lorenzin A, Neri M, Caprara C, Ronco C. Pomarè Montin D, et al. Biocompatibility and Cytotoxic Evaluation of New Sorbent Cartridges for Blood Hemoperfusion // Blood Purif. 2018. –V. 46, № 3. -pp. 187-195.
17. Yakubtsevich R.E., Predko V.A., Ilczak T. and et al. The influence of plasmapheresis and hemosorption through “Ovosorb” hemosorbent on albumin binding capacity in patients with sepsis // Advances in Medical Sciences. 2017. –V. 7, -pp. 357-361.
18. Bambauer R., Bambauer C., Lehmann B., Latza R., Schiel R. LDL-Apheresis: Technical and Clinical Aspects // The Scientific World Journal. 2012. –pp. 1-19.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРОВ И ПЕПТИЗАТОРОВ НА СИНТЕЗ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И АЦЕТОНА

Рузикулова Нигина Бобомуратовна

преподаватель кафедры Химия
Навоийского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: ruziqulovagina4@gmail.com

Вапоев Хуснитдин Мирзоевич

д-р техн. наук, проф. кафедры Химическая технология
Навоийского государственного горно-технологического университета,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: husniddin.73@mail.ru

Кодиров Сардор Мусурмонович

ст. преподаватель кафедры Химическая технология
Навоийского государственного горно-технологического университета,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: kadirovsardor00@gmail.com

INFLUENCE OF THE NATURE OF CATALYZERS AND PEPTIZERS ON THE SYNTHESIS OF ACETALDEHYDE AND ACETONE.

Nigina Ruzikulova

Lecturer at the Department of Chemistry,
Navoi State University,
Uzbekistan, Navoi

Khusniddin Vapoev

Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of "Chemical Technology"
of Navoi State Mining and Technology University,
Uzbekistan, Navoi

Sardor Kodirov

Senior Lecturer at the Department of Chemical Technology,
Navoi State Mining and Technological University,
Uzbekistan, Navoi

АННОТАЦИЯ

Целью данной работы является создание и изучение эффективности новых катализитических систем для синтеза альдегидов и кетонов. Для создания катализитических систем использовались местные компоненты, такие как Алтынтауский и Ангренский каолины. Разработка и внедрение новых катализитических систем приведет к уменьшению проблем, связанных с приобретением катализаторов, и принесет экономическую выгоду.

На основе местного сырья разработаны катализаторы с различными соотношениями исходных компонентов. Эффективность разработанных катализаторов определялась синтезом ацетальдегида и ацетона. Среди разработанных катализаторов наиболее эффективные результаты были достигнуты с использованием катализатора ККМ-4 (содержание оксида кадмия - 13%).

Показаны изменения элементного состава катализатора в состоянии ацетальдегида и ацетона до и после синтеза.

ABSTRACT

The purpose of this work is to create and study the effectiveness of new catalytic systems for the synthesis of aldehydes and ketones. Local components such as Altyntau and Angren kaolins were used to create catalytic systems. The

development and implementation of new catalytic systems will reduce the problems associated with acquiring catalysts and bring economic benefits.

Based on local raw materials, catalysts with different ratios of initial components have been developed. The effectiveness of the developed catalysts was determined by the synthesis of acetaldehyde and acetone. Among the developed catalysts, the most effective results were achieved using the KKM-4 catalyst (cadmium oxide content - 13%).

Changes in the elemental composition of the catalyst in the acetaldehyde and acetone state before and after the synthesis are shown.

Ключевые слова: Ацетальдегид, ацетилен, ацетон, ККФ (фосфат кадмия кальция), каолин, CaO, CdO, H₃PO₄, Na₂SO₄, Ca₃ (PO₄)₂, Purolite C - 100 катионит ацетат меди, ККМ (каолин кадмия меди), пептизатор, температура, микроскопический анализ СЭМ.

Keywords: Acetaldehyde, acetylene, acetone, KCF, kaolin, CaO, CdO, H₃PO₄, Na₂SO₄, Ca₃ (PO₄)₂, Purolite C - 100 cationite copper acetate, KCM, peptizer, temperature, microscopic analysis of SEM.

Введение. На синтез альдегидов и кетонов влияют многие факторы, такие как природа и состав катализаторов, активных компонентов, природа носителей, пептизаторы, температура, объемное соотношение исходных веществ, давление, скорость подачи сырья, сорбция [1].

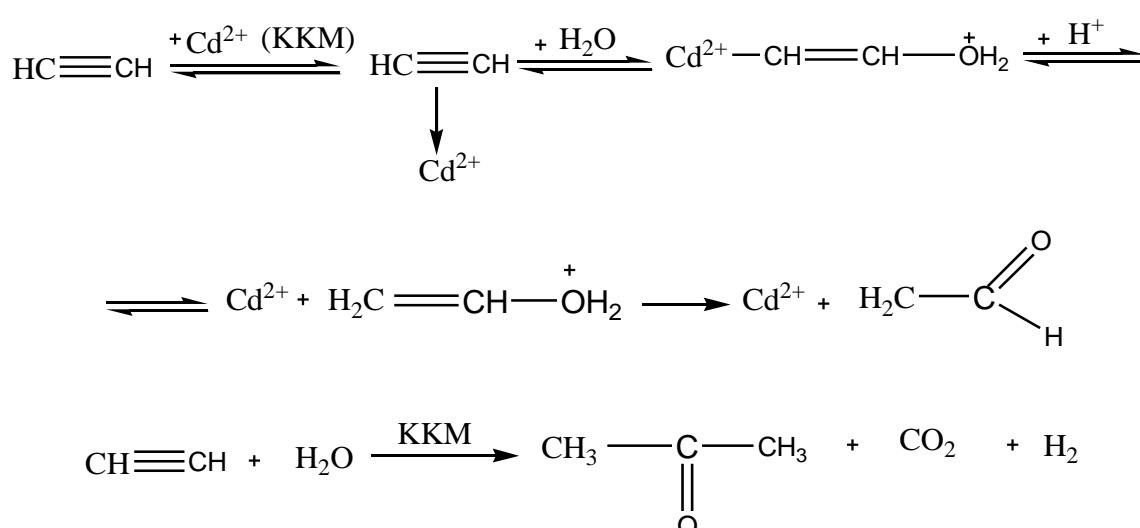
В гетерогенном катализе влияние катализаторов, промоторов и пептизаторов на конечный продукт имеет большое значение. Приготовление активных катализаторов для синтеза альдегидов и кетонов является одной из актуальных задач химии и химической технологии. В качестве местного сырья для приготовления катализаторов использовали Олтингский и Ангренский каолины. Основную часть обогащенного каолина Алтынтау составляет каолинит.

Как указано в литературе, основным химическим составом природных слоистых алюмосиликатов является SiO₂ (30-70%), Al₂O₃ (10-40%) и различные добавки. Слоистые силикаты встречаются преимущественно в тетраэдрической кремний-кислородной (Т-решетка) и октаэдрической форме в структуре кислород-гидроксильной решетки Al или Mg. Слоистые силикаты делятся на типы 1:1 и 2:1: В слоистых алюмосиликатах со структурой

1:1 решетка кремний-кислородных тетраэдров встречается в связанной форме с решеткой октаэдров Al³⁺, Fe²⁺ или Mg²⁺. Слои этого типа каолинита в основном электронейтральны. Кристаллическая структура каолинита состоит из двух слоев: тетраэдрического слоя с кремний-кислородом и октаэдрического слоя с алюминий-кислородными гидроксилиами. Параллельно расположенные слои гидроксильных групп в каолинитах образуют водородные связи между тетраэдрическими соседними слоями, призывающими к атомам кислорода в октаэдрической решетке [2-3].

Термодинамические расчеты литературного анализа показывают, что основными исходными материалами для промышленного производства альдегидов и кетонов являются ацетилен, вода, катализатор. При взаимодействии ацетиlena с водой в присутствии гетерогенных катализаторов при высоких температурах образуются ацетальдегид, ацетон, кротоновый альдегид и другие дополнительные сложные вещества [4-7].

Этот процесс осуществляется путем гидратации ацетиlena в диапазоне температур 350-410°C.



Объект и методы исследования. В данной исследовательской работе изучено влияние природы различных пептизаторов и катализаторов на выход альдегидов и кетонов, синтезированных на основе ацетиlena и воды. Катализаторами реакции синтеза

(KKM) являются каолин, оксид кадмия (CdO) и оксид меди (CuO).

Состав синтезированного вещества анализировали с помощью рефрактометра 454B2M URF, потенциометрическим титрованием и газожидкостной хроматографией (ГЖХ).

Микроскопическое изображение и элементный состав приготовленных катализаторов изучали на приборе SEM EVO MA 10.

Полученные результаты и их обсуждение

Катализатор ККФ является активным катализатором. Микроскопическое изображение и элементный состав катализатора ККФ анализировали на приборе SEM EVO MA 10.

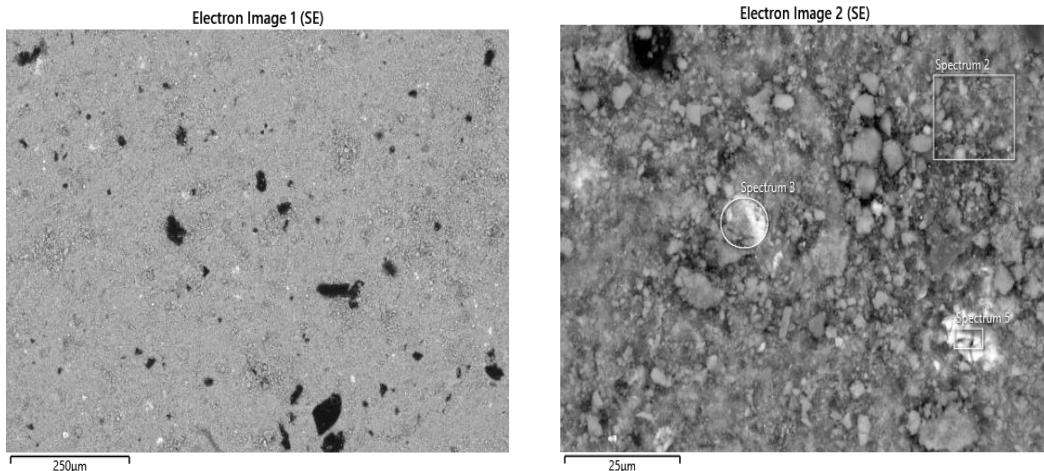


Рисунок 1. Микроскопическое изображение катализатора марки ККФ перед синтезом

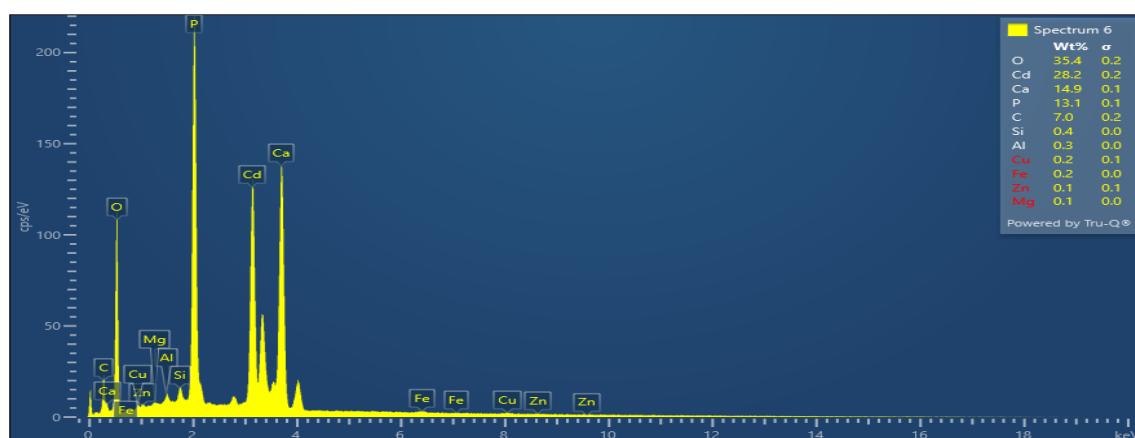


Рисунок 2. Элементный состав катализатора марки ККФ перед синтезом

Микроскопические изображения и элементный состав на рисунках 1 и 2 показывают, что активный компонент кадмия (Cd) в составе катализатора марки ККФ составлял 28,17% до синтеза.

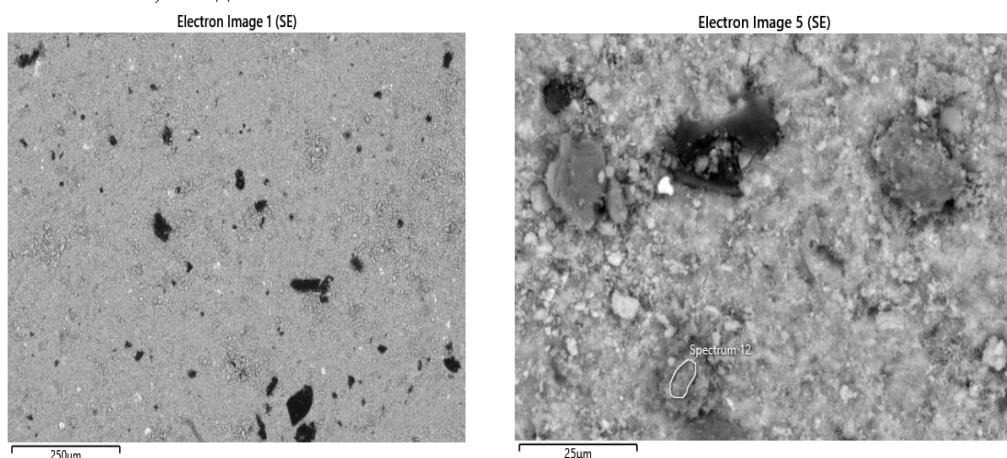


Рисунок 3. Микроскопическое изображение катализатора марки ККФ после синтеза

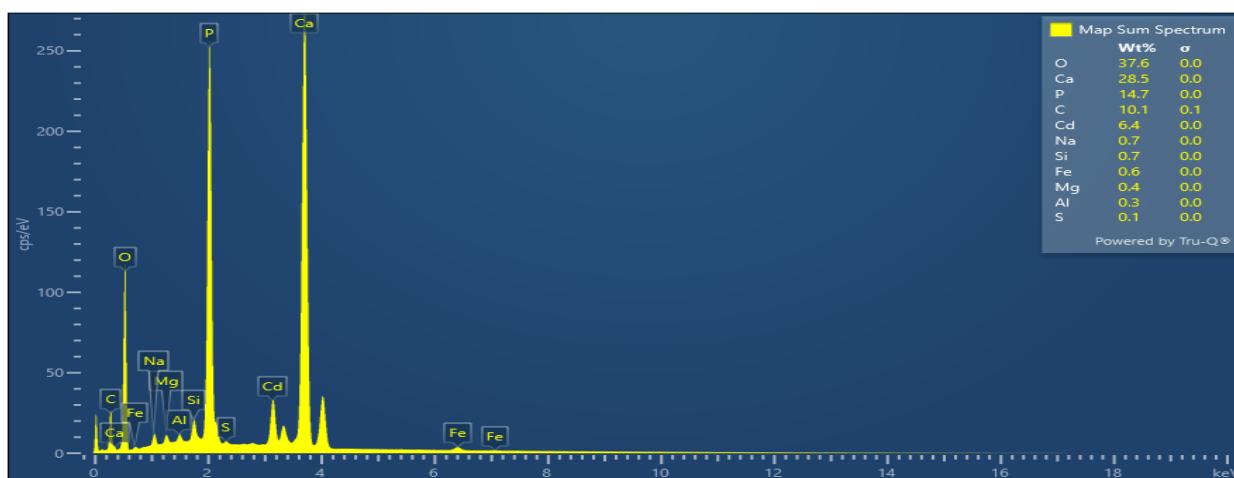


Рисунок 4. Элементный состав катализатора марки ККФ после синтеза

Микроскопические изображения и элементный состав на рисунках 3 и 4 показывают, что активный компонент кадмия (Cd) в составе катализатора марки ККФ снизился до 6,40% после синтеза.

Новый катализатор, приготовленный с использованием переработанного катализатора ККФ и выделенного оксида кадмия (CdO), был использован для синтеза ацетальдегида и ацетона, и этот процесс изучался в диапазоне температур 350-410°C.

При температуре выше 410°C выход синтезируемого продукта замедляется. В результате повышается выход побочных продуктов. При температуре

выше 410°C оксид кадмия ускоряет переход от активного компонента к металлическому кадмию, то есть атом водорода (CdO), выделяющийся при дегидрировании промежуточных продуктов в реакционной среде, превращает оксид кадмия (Cd^{+2}) в металлический кадмий, что приводит к снижению катализитической активности катализатора.

Результаты зависимости синтезированного продукта от природы и состава катализатора представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Зависимость образования ацетальдегида и ацетона от природы катализатора
(температура синтеза - 410°C)

№	Наименование катализатора	Состав катализатора, %			Синтезированные продукты, %		
		Каолин	CdO	CuO	Ацетальдегид	Ацетон	Дополнительные вещества
1	KKM-1	82	13	5	48	20	32
2	KKM-2	77	13	10	51	23	26
3	KKM-3	72	13	15	55	25	20
4	KKM-4	67	13	20	76	22	2
5	KKM-5	62	13	25	40	18	42
6	KKM-6	57	13	30	36	11	53

Данные таблицы 1 показывают, что выход продукта зависит от природы катализатора и температуры. С повышением температуры 350-410°C увеличивается образование ацетальдегида и ацетона. Установлено, что среди приготовленных катализаторов наибольший выход ацетальдегида наблюдается в присутствии катализатора ККМ-4 (76%). Образование альдегидов и кетонов также зависит от количества активного ядра каолина и CuO в составе катализатора.

Для повышения активности катализатора использовались пептизаторы. При обработке катализатора ортофосфорной кислотой кислотные свойства катализатора повышались и одновременно

использовались при эффективном синтезе альдегидов и кетонов. Выход продукта также зависит от пептизаторов.

Анализ экспериментов показывает, что в таблице 2 ниже представлены результаты приготовления катализаторов в процессе пептизации на основе различных минеральных кислот.

При приготовлении катализаторов на основе минеральной кислоты H_2SO_4 (в концентрации 70%) и при приготовлении катализаторов на основе пептизации минеральных кислот HNO_3 (в концентрации 56%), HCl (в концентрации 20%) и H_3PO_4 (в концентрации 85%) наблюдалось образование альдегидов и кетонов с высоким выходом.

Таблица 2.**Зависимость выхода продуктов синтеза от природы пептизаторов (температура синтеза -410 °C)**

№	Наименование катализатора	Пепти- заторы	Синтезированные продукты, %		
			Ацетальдегид	Ацетон	Дополнительные вещества
1	KKM-4. (каолин -67,0, CdO-13,0, CuO-20,0)	HNO ₃	43	24	33
2	KKM-4. (каолин -67,0, CdO-13,0, CuO-20,0)	HCl	38	21	41
3	KKM-4. (каолин -67,0, CdO-13,0, CuO-20,0)	H ₃ PO ₄	76	22	2
4	KKM-4. (каолин -67,0, CdO-13,0, CuO-20,0)	H ₂ SO ₄	54	20	26

Как видно из таблицы 2, при обработке катализатора органическими и минеральными кислотами было обнаружено, что кислотные свойства катализатора увеличиваются.

Также установлено, что процессы адсорбции на катализаторе марки ККМ-4 протекают эффективно. Анализ показывает, что процесс адсорбции на катализаторе ККМ-4 осуществлялся с помощью кислот, в результате чего пористость катализатора была высокой, а его активность увеличилась.

Заключение: В данной исследовательской работе изучено влияние природы катализаторов и пептизаторов на синтез ацетальдегида и ацетона.

Изучены свойства активных катализаторов, содержащих соединения кадмия для синтеза ацетальдегида и ацетонов.

Также установлено, что в результате гидратации ацетилена увеличивается выход ацетальдегида и ацетона. Установлено, что среди приготовленных катализаторов наибольший выход ацетальдегида и ацетона наблюдается в присутствии катализатора ККМ-4 (каолин-67,0, CdO-13,0, CuO-20,0) (76%).

Установлено, что использование ортоfosфорной кислоты в качестве пептизатора приводит к повышению активности катализатора. Показаны изменения элементного состава катализатора в состоянии ацетальдегида и ацетона до и после синтеза.

Список литературы:

- Икрамов А., Кулдошев А., Зиядуллаев А.Э. Сравнительные активности гетерогенных катализаторов на основе соединений металлов d-группы при гидратации ацетилена // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2022. 12(105). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14701> (дата обращения: 10.12.2024).
- Muminova, N., & Abdullaev, N. (2022, June). Sensor for control of hydrogen fluoride content in a gas medium. In AIP Conference Proceedings (Vol. 2432, No. 1, p. 050024). AIP Publishing LLC
- Кодиров.С.М., Вапоев.Х.М. Получение производных пиридина гетерогенно-катализитическим методом. Материалы докладов 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов. Минск, 2022. Страница 178.
- Isatullaevna, M. N., Kovulovich, A. N., & Barotovna, M. F. (2024). Monitoring Toxic Gases and its Safety for the Environment. Miasto Przyszłości, 47, 1017-1018.
- Герасимова Н.С. Потенциометрические методы анализа : Методические указания к выполнению домашних заданий по аналитической химии // Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана. Москва 2010. с.44
- Sidikova, K., Muminova, N., & Abdurakhmanov, E. (2024). Synthesis of porous gas materials for a semiconductor carbon (ii) oxide sensor and their investigation. In E3S Web of Conferences (Vol. 474, p. 01023). EDP Sciences.
- Вапоев Х. М., Мухиддинов Б. Ф., Нурмонов С. Э., Шодиколов Д. М. // Синтез 2-метилгексин-3-диола-2,5 гетерогенно-катализитическим методом // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, 2019.
- Икрамов А., Коротаев А.В., Батиров Б.Б., Ширинов Х.Ш., Юсупов Б.Д. Разработка и исследование свойств новых катализитических систем для гидратации ацетилена// Химическая технология. Контроль и Управление. –Ташкент, 2006. –№1. –С.18-21.
- Muminova, N., Sidikova, K., & Abdurakhmanov, E. (2024). Investigation of teos hydrolytic polycondensation in the synthesis of gas-sensitive films for a semiconductor carbon (II) oxide sensor. In E3S Web of Conferences (Vol. 474, p. 01021). EDP Sciences.
- Abdurakhmanov1, Kh. G.Sidikova, I. E.Abdurakhmanov, N.I.Muminova Elaboration And Investigation Of Metrological Characteristics Of Semi-Conductor Sensor Of Methane/ International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29, No. 7, (2020) (Scopus)
- Abdurakhmanov, E., Eshkabilova, M. E., Muminova, N. I., Sidikova, K. G., & Pardaeva, S. M. (2022). Template Synthesis of Nanomaterials based on Titanium and Cadmium Oxides by the Sol-Gel Method, Study of their Possibility of Application As A Carbon Monoxide Sensor (II). *Journal of Pharmaceutical Negative Results*, 1343-1350.

**КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ Ni (II) АЦЕТАТА С КЕТОПРОФЕНОМ:
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ**

Рустамов Темур Рустам оглы

Аспирант

Хорезмской академии Мамуна,
Республика Узбекистан, г. Хива

Азизжанов Хушнуд Максудович

доц.,

Ургенчский государственный университет RANCH,
Республика Узбекистан, г. Ургенч

Абдуллаева Зубайды Шавкатовна

доц.,

Ургенчский технологический университет RANCH,
Республика Узбекистан, г. Ургенч
E-mail: zubayda.abdullahayeva.91@mail.ru

Худойберганов Ойбек Икромович

ст. науч. сотр.,

Хорезмская академия Мамуна,
Республика Узбекистан, г. Хива

**COMPLEX COMPOUND OF Ni (II) ACETATE WITH KETOPROFEN:
SYNTHESIS AND STRUCTURE**

Temur Rustamov

PhD student,

*Khorezm Maman Academy,
Uzbekistan, Khiva*

Khushnud Azizjanov

Associate Professor,
*Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench*

Zubayda Abdullaeva

Associate Professor,
*Urgench RANCH University of Technology,
Uzbekistan, Urgench*

Oybek Khudoyberganov

Senior Researcher,
*Khorezm Academy of Maman,
Uzbekistan, Khiva*

АННОТАЦИЯ

В данной работе синтезировано новое комплексное соединение на основе ацетата никеля (II) и калийной соли кетопрофена. Первоначально была синтезирована калиевая соль кетопрофена. Реагенты ацетат никеля (II) и полученный кетопрофен калия были взяты в молярном соотношении 1:4 и проведена реакция образования комплексного соединения. Для определения состава и структуры полученного комплексного соединения использовались методы элементного анализа, инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгенофазового анализа. По результатам методом ИК-спектроскопии установлено, что координационное число центрального атома Ni (II) равно 6. Данное исследование служит важной научной основой для более глубокого изучения структуры, физико-химических свойств и потенциальных областей применения комплексного соединения никеля на основе калийной соли кетопрофена.

ABSTRACT

In this work, a new complex compound was synthesized based on nickel (II) acetate and the potassium salt of ketoprofen. Initially, the potassium salt of ketoprofen was synthesized. Nickel (II) acetate and the resulting potassium ketoprofen reagents were taken in a 1:4 molar ratios and a complex compound was formed. To determine the composition and structure of the obtained complex compound, methods of elemental analysis, infrared (IR) spectroscopy, and X-ray phase analysis were used. According to the results, the coordination number of the central Ni (II) atom was determined to be 6. This research serves as an important scientific basis for a deeper study of the structure, physicochemical properties, and potential areas of application of the nickel complex compound based on the potassium salt of ketoprofen.

Ключевые слова: ацетат никеля (II), кетопрофен, комплексное соединение, синтез, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, координационное число.

Keywords: Nickel (II) acetate, ketoprofen, complex compound, synthesis, infrared spectroscopy, X-ray phase analysis, elemental analysis, coordination number.

Введение. Нестероидные противовоспалительные препараты - широко используются при лечении воспалительных заболеваний, и механизм их действия в основном связан с ингибиением фермента циклооксигеназы-2 (ЦОГ-2). Экспериментальные и эпидемиологические исследования показали, что нестероидные средства имеют большое значение в профилактике рака толстой кишки [9; 11; 13]. Их противоопухолевое или противораковое фармакологическое действие, вероятно, связано с тем, что они подавляют выработку циклооксигеназы-2 в организме, поскольку образующиеся ею простагландинны могут усиливать инвазивность опухоли, ангиогенез и развитие рака [10; 12; 14; 15]. Ингибирование ЦОГ-2 может остановить канцерогенез, предотвратить развитие рака и обратить вспять развившийся рак.

Однако нет прямой корреляции между силой ингибирования ЦОГ-2 и противоопухолевым действием нестероидных веществ. Аналоги, полученные из некоторых ингибиторов ЦОГ-2, но не обладающие ингибированием ЦОГ-2, также продолжают оказывать сильное противораковое действие. Хотя механизм противоопухолевого действия ингибиторов ЦОГ-2 до сих пор остается спорным, некоторые не стероиды были оценены в доклинических и клинических исследованиях как противоопухолевые препараты самостоятельно или в сочетании с другими химиотерапевтическими средствами.

Ионы никеля (II) могут образовывать различные комплексные соединения с органическими лигандами. Их структура и свойства играют важную роль

в различных биологических и фармацевтических процессах. Кетопрофен - нестероидное противовоспалительное лекарственное вещество, комплексы которого с ионами металлов занимают важное место с точки зрения фармакологической активности.

Цель данной работы заключается в синтезе комплекса на основе ацетата Ni (II) и кетопрофена и изучении его свойств.

Экспериментальная часть

В процессе синтеза использовались следующие реагенты: тетрагидрат ацетата никеля (II) ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), кетопрофен ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$), гидроксид калия, этанол, дистilledированная вода.

Синтез комплекса: 10.16 г (0,04 моль) раствора кетопрофена в 20 мл этанола заливали 2.24 г (0,04 моль) раствором KOH и получали калиевую соль кетопрофена [8]. В другом сосуде 1.77 г (0,01 моль) тетрагидрата ацетата Ni (II) растворили в 20 мл воды. Оба раствора были перемешаны, и их состав был приведен к слабощелочной среде. Этую смесь вводили в реакцию при температуре 50°C в течение 3-4 часов в магнитной мешалке. Полученный осадок отфильтровали и промыли этанолом. Полученное твердое вещество высушили при комнатной температуре [9]. Выход продукции составил 82%.

Ниже на рисунке 1 приводится схема синтеза никелевого комплекса с кетопрофеном.

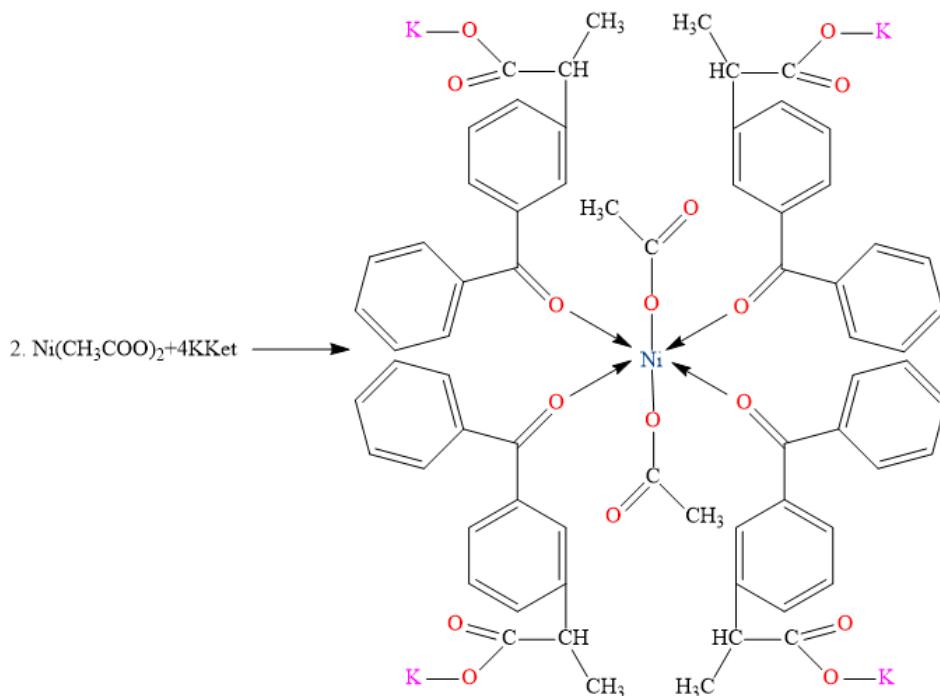
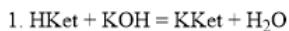


Рисунок 1. Схема синтеза комплексного соединения ионов никеля (II) с кетопрофеном

Для определения состава синтезированного комплексного соединения был проведен элементный анализ. Полученные результаты исследования были сопоставлены с теоретически рассчитанными (табл. 1)

Таблица 1.

Элементный анализ синтезированных соединений

	KKet		K₄[Ni(Ac)₂(Ket)₄]	
	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено
K	13.35	13.33	11.6	11.57
Ni	-	-	4.38	4.33
C	65.75	65.79	60.67	60.61
O	16.44	16.49	19.03	19.11
Формула брутто	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{K}$		$\text{NiK}_4\text{C}_{68}\text{O}_{16}\text{H}_{58}$	

Обсуждение результатов

Для определения структуры синтезированного комплексного соединения сравнивали ИК-спектры кетопрофена калия и комплексного соединения, анализируются изменения основных функциональных групп. Кетопрофен - это органическое вещество, основными функциональными группами которого являются карбонильная ($\text{C}=\text{O}$, группа карбоксилата и кетон), OH (группа карбоксилата), ароматическая $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ и основные пики 3441-3038 cm^{-1} OH деформационная (группа карбоксилата), 1737 cm^{-1} кетон ($\text{C}=\text{O}$), 1697-1608 cm^{-1} карбоксильная (COOH) и ароматическая $\text{C}=\text{C}$, 1460-1387 cm^{-1} CH_3 и CH_2 , 1161-1040 cm^{-1} C-O деформационная [10-12] (группа карбоксилата) (рис.2а).

Основные частоты колебаний в инфракрасном (ИК) спектре кетопрофена калия следующие: 1701 и 1655 cm^{-1} - колебания карбонильного растяжения кетонной группы, 1545 cm^{-1} - асимметричное карбоксилатное колебание и 1422 - 1386 cm^{-1} - симметричные карбоксилатные колебания. Эти частоты играют важную роль в определении функциональных групп кетопрофена калия и оценке их взаимодействия с ионами металлов (рис.2б). Основные изменения в ИК-спектре синтезированного комплексного соединения: частота деформационных колебаний OH (3441 cm^{-1}) уменьшилась или исчезла. Это подтверждает депротонирование и комплексообразование. Пик кетона ($\text{C}=\text{O}$) сместился с 1737 cm^{-1} до 1717 cm^{-1} . Это указывает на спектральное изменение кетопрофена под действием координации. Разница ($\Delta\nu$) между асимметричными

и симметричными частотами COO^- (1608 cm^{-1} и 1387 cm^{-1}) позволяет определить тип связи металл-лиганд. Новые пики появились в диапазоне 500-600 cm^{-1} . Это свидетельствует об образовании Ni-O связей. В то время как кетопрофен находится в свободном состоянии, OH и карбонильные группы (COOH , C=O) имеют четкие спектральные пики (рис.2в). В ИК-спектрах кетопрофена калия и комплексного

соединения интенсивность этих пиков значительно снижена. Тип связи можно определить через Δv ($v_{\text{as}} - v_s$): если $\Delta v > 200 \text{ cm}^{-1}$, то это монодентатная координация; если $\Delta v < 200 \text{ cm}^{-1}$, кетопрофен калия образует бидентатное или мостиковое соединение с ацетатом никеля (II) [4].

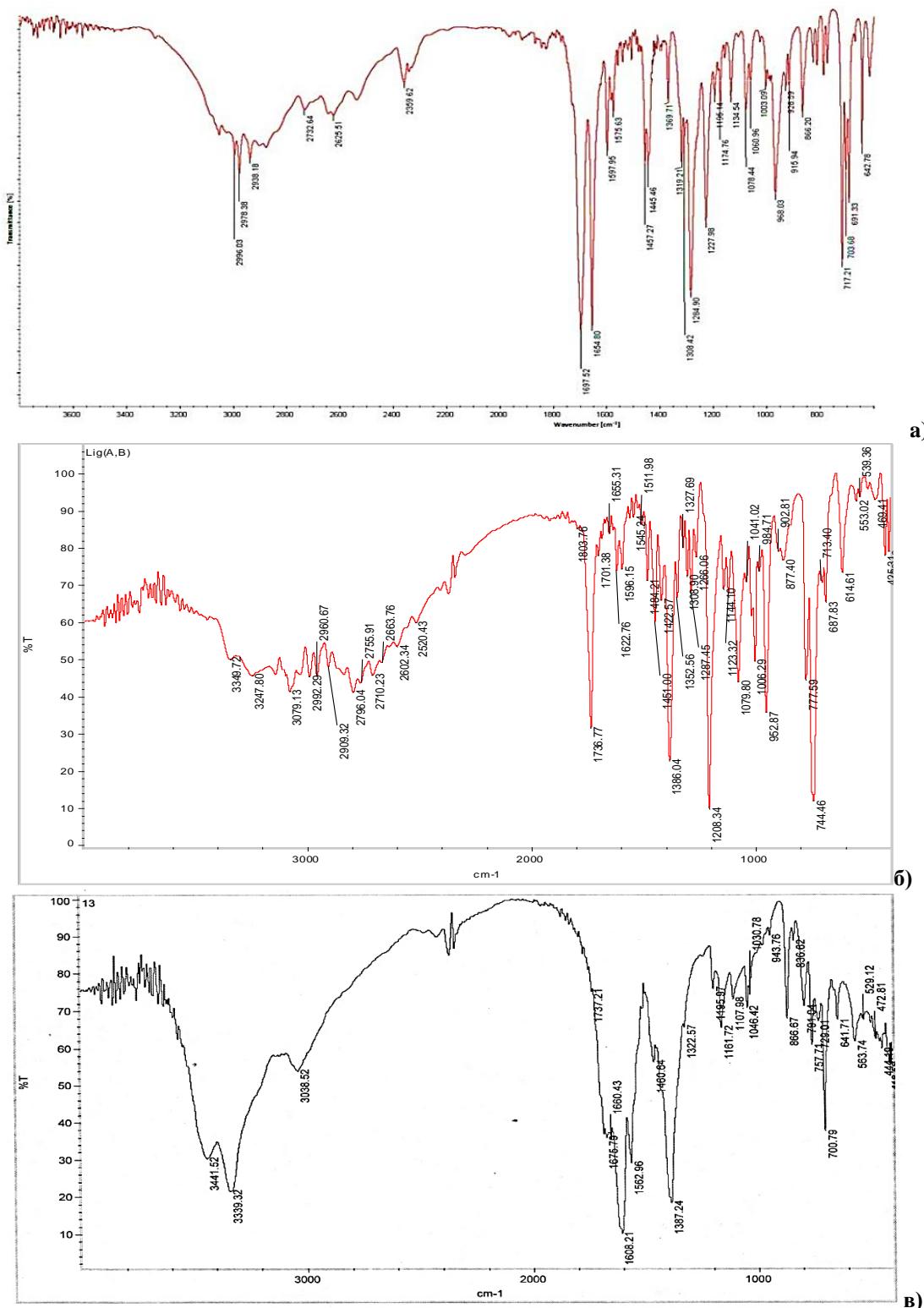


Рисунок 2. ИК-спектры кетопрофена (а), кетопрофена калия (б) и комплексных соединений (в)

Колебание асимметричного растяжения (ν_{as} COO^-): $\approx 1608 \text{ cm}^{-1}$

Колебание симметричного растяжения (ν_s COO^-): $\approx 1387 \text{ cm}^{-1}$

$$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s = 1608 - 1387 = 221 \text{ cm}^{-1}$$

В наших расчетах $\Delta\nu = 221 \text{ cm}^{-1}$. Это указывает на то, что это монодентатная координация.

С целью доказательства индивидуальности кристаллических решеток кетопрофена, кетопрофена калия и комплексного соединения был проведен рентгенофазовый анализ исходных веществ и синтезированных координационных соединений, а также проведено сравнение дифрактограмм (рис. 3).

Видно, что кетопрофен имеет четкие дифракционные пики, что подтверждает его кристаллическую структуру. По сравнению с кетопрофеном, пики кетопрофена калия претерпели изменения, но он также остается кристаллическим. Пики несколько смешены и некоторые интенсивности уменьшены, что может быть связано с изменением параметров решетки в результате ионного обмена. При образовании комплекса появляются новые дифракционные пики, что указывает на формирование новой кристаллической фазы. Основные пики отличаются от предыдущих, что указывает на структурное изменение в результате комплексообразования [7; 8].

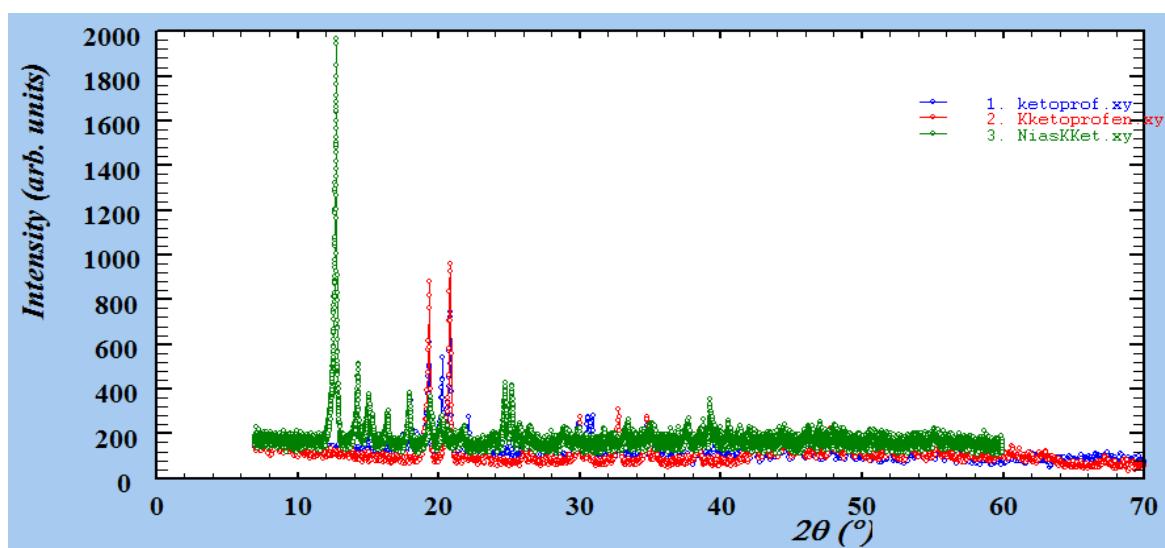


Рисунок 3. Сравнительные рентгенограммы кетопрофена (1), кетопрофена калия (2) и комплексного соединения (3) соединения

Заключение

Полученные результаты подтверждают образование нового комплексного соединения на основе ацетата Ni (II) и калиевой соли кетопрофена. Комплекс был синтезирован в соотношении 1:4, и его состав был изучен методами элементного анализа, ИК и рентгенофазового анализа. Согласно результатам анализа ИК-спектра, кетонная группа кетопрофена калия участвовала в комплексообразовании

с атомом Ni (II). Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа, т.е. наблюдается новая кристаллическая фаза комплекса. В полученном комплексе атом Ni (II) имеет координационное число 6 и образует стабильную структуру через карбоксилатные лиганды. Эти результаты могут стать важной основой для изучения возможностей применения комплекса в фармацевтической и катализитической областях в будущем.

Список литературы:

- Абдуллаева Ф.А., Садикова С.Б., Абдуллаева З.Ш., Хасанов Ш.Б. Синтез и установление строения полиядерного комплексного соединения глицинатика никеля (II) с хлоридом никеля (II) // Universum: технические науки. – 2024. – № 62 (119). – С.13–17.
- Кадирова Ш.А., Абдуллаева З.Ш., Хасанов Ш.Б. Синтез и исследование координационных соединений формиата меди (II) с ацетатами металлов // Universum: химия и биология. – №1 (67). – 2020. – С. 36–38.
- Кадирова Ш.А., Абдуллаева З.Ш., Хасанов Ш.Б., Курамбаева Ш.Б. Координационные соединения формиата кобальта (II) с ацетатами аммония и кальция // Актуальные вопросы современной науки и образования: сб. ст. V Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». – 2020. – С. 11–15.
- Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р., Садуллаева Г.Б. Синтез и спектроскопическое исследование комплексов Co(II), Ni(II) и Zn(II) с 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // Актуальные проблемы химии комплексных соединений: сб. ст. республ. науч.-практ. конф. – Термез. – 2020. – С. 317–320.

5. Казицина А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Книга по Требованию, 2013. – 264 с.
6. Калинкин И.П., Булатов М.И Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – М.: Книга по Требованию, – 2013. – 432 с.
7. Эргашева Р.У., Джуракулова Н.Х. Синтез и исследование металлокомплексных соединений на основе 2-(3-гидроксипропил) бензимидазольных солей Co (II), Ni (II), Cu (II) // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – 2022. – № 6(96). – С.13–18.
8. Якубов Э.Ш., Эргашева Р.У. Синтез и исследование комплексных соединений Co(II), Ni(II), Cu(II) с 2-(3-гидроксипропил) бензимидазолом // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2023. – № 3(108). – С. 27–31.
9. Dang T. C., Hudis A. C. Advances in oncology research and treatment // Oncology (Williston Park). – 2002. – Vol. 16. – P. 30.
10. Man N., Ding Y., Chen Zh., Huang G., Shi Y., Wen L. Novel metal complexes for pharmaceutical applications // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2006. – Vol. 41. – P. 670.
11. Snigdha Ch., Bo Zh., Rati L., Bin Su. Synthesis and pharmacological evaluation of novel compounds // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2012. – Vol. 56. – P. 17.
12. Steele E. V., Lubet A. R., Reddy S. B., Crowell A. J., BAGHERI D. Cellular biochemical interactions in targeted therapies // Journal of Cellular Biochemistry Supplements. – 1994. – Vol. 20. – P. 32.
13. Thun J. M., Henley J. S., Patrono C. The role of COX inhibitors in cancer prevention // Journal of the National Cancer Institute. – 2002. – Vol. 94. – P. 252.
14. Vane R. J., Botting M. R. Prostaglandins and their role in inflammation // Annual Review of Pharmacology and Toxicology. – 1998. – Vol. 38. – P. 97.
15. Williams S. C., Sheng H., Shao J. COX-2 inhibitors in cancer therapy: mechanisms and targets // Cancer Research. – 2000. – Vol. 60. – P. 6045.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА СУЛЬФИДНЫХ РУД

Шарипов Санъат Шухрат угули

*PhD, доц., зав. кафедрой «Химическая технология»
Навоийского государственного горно-технологического университета,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: element_2993@mail.ru*

Каршиева Мавжуда Сухбат кизи

*ассистент кафедры «Химическая технология»,
Навоийского государственного горно-технологического университета,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: m.s.karshiyeva@mail.ru*

Данакулова Райхона Акмаловна

*ст. кафедры «Химическая технология»,
Навоийского государственного горно-технологического университета,
Республика Узбекистан, г. Навои*

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITIES OF REDOX FIRING OF SULFIDE ORE FLOTATION CONCENTRATE

Sanat Sharipov

*Head of the Department of Chemical Technology
at Navoi State University of Mining and Technologies,
Uzbekistan, Navoi*

Mavzhuda Karshieva

*Assistant of the Department of Chemical Technology,
Navoi State University of Mining and Technologies,
Uzbekistan, Navoi*

Raykhona Danakulova

*Student of the Department of Chemical Technology,
Navoi State University of Mining and Technologies,
Uzbekistan, Navoi*

АННОТАЦИЯ

В статье исследуются возможности использования сульфата натрия в процессе окислительного обжига сульфидных флотоконцентратов. Эксперименты проведены для процессов сушки и обжига с целью снижения содержания органического углерода и сульфидной серы. Установлено, что добавление сульфата натрия положительно влияет на эффективность обжига, однако в процессе сушки ожидаемого эффекта достичь не удалось. Определены зависимости содержания органического углерода и потери массы от времени и температуры обжига. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшей оптимизации параметров обжига и повышения эффективности извлечения цветных и благородных металлов из минерального сырья.

ABSTRACT

The article explores the possibilities of using sodium sulfate in the process of oxidative roasting of sulfide flotation concentrates. Experiments have been conducted for drying and firing processes in order to reduce the content of organic carbon and sulfide sulfur. It was found that the addition of sodium sulfate has a positive effect on the firing efficiency, however, the expected effect could not be achieved during the drying process. The dependences of the organic carbon content and mass loss on the firing time and temperature are determined. The results obtained can be used to further optimize the firing parameters and increase the efficiency of extraction of non-ferrous and precious metals from mineral raw materials.

Ключевые слова: флотоконцентрат, обжиг, сушка, окисление, сорбционное цианирование, сульфидная сера, органический углерод.

Keyword: flotation concentrate, roasting, drying, oxidation, sorption cyanidation, sulfide sulfur, organic carbon.

Введение. Современное развитие металлургической отрасли связано с необходимостью извлечения цветных и благородных металлов из минерального сырья, значительную часть которого составляют сульфидные руды. Одним из ключевых этапов переработки данного сырья является окислительный обжиг – высокотемпературный процесс, в ходе которого сульфиды металлов превращаются в оксиды или сульфаты, что существенно облегчает их дальнейшее гидрометаллургическое или пирометаллургическое извлечение [1; 2].

Актуальность данного исследования обусловлена несколькими факторами. Во-первых, окислительный обжиг позволяет повысить степень извлечения металлов, таких как золото, медь, цинк, никель и свинец, из бедных и труднообогатимых руд [3; 6]. Во-вторых, в процессе окислительного обжига достигается максимальное вскрытие сульфидных минералов, за счет чего появляется возможность на дальнейшую традиционную переработку [4]. В условиях ужесточения экологических требований разработка энергоэффективных и экологически безопасных технологий окислительного обжига приобретает особую значимость [5].

Кроме того, в современных условиях особое внимание уделяется снижению энергетических затрат и оптимизации параметров процесса обжига – температуры, времени выдержки и состава газовой среды. Достижение этих целей требует глубокого изучения физико-химических закономерностей взаимодействия компонентов руды в процессе обжига [8; 9].

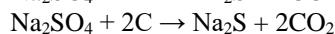
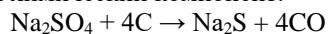
Таким образом, исследование процесса окислительного обжига сульфидных руд является актуальным как с точки зрения повышения экономической эффективности металлургического производства, так и в контексте минимизации его влияния на окружающую среду. Результаты данного исследования могут быть использованы для совершенствования

существующих технологий переработки сырья и разработки новых методов извлечения металлов с минимальными потерями и выбросами [7].

Объект и методика исследования. Объектом исследования служили образцы проб флотоконцентрата гидрометаллургического завода № 5 АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» и сульфат натрия.

В процессе окислительного обжига сульфидных руд в основном определяли содержание органического углерода и потерю массы в процессе [4; 6].

Полученные результаты и их обсуждение. Исследовательские работы по изучению возможностей окислительного обжига флотоконцентрата гидрометаллургического завода выполняли в лабораторных условиях в печах SNOL 15/1200. Для выполнения опыта были отобраны пробы флотоконцентрата и подвергнуты к процессу окислительного обжига с добавлением сульфата натрия. Основной целью данного исследования являлось снижение количества органического углерода путем перевода в другой химический компонент:



Образуемый компонент сульфида натрия является хорошим депрессантом побочных металлов в процессе сорбционного цианирования, так как в обычных режимах сорбционного цианирования примесные металлы, находящиеся в пульпе, такие как медь, цинк и другие, вступая в реакцию с раствором цианистого натрия в щелочной среде образуют цианистые комплексы, что приводит к увеличению расхода цианистого натрия:

Исходные показатели флотоконцентрата:

Содержание сульфидной серы S_s-16,84%

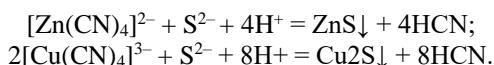
Содержание органического углерода C_{опр}-2,94%

Крупность материала-5 мм

Таблица 1.

Результаты опытов процесса обжига и сушки с добавлением реагента сульфата натрия

Исходные показатели	Значение показателя	Обжиг						Сушка			
		Базовый вариант	Опыт №1	Опыт №2	Опыт №3	Опыт №4	Опыт №5	Опыт №6	Опыт №7	Опыт №8	Опыт №9
Масса навески	г	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Влажность пробы	%	10	10	10	10	10	10	10	25	25	25
Температура опытов	°C	650	650	650	650	650	650	650	350	350	350
Продол. опыта	мин	240	120	240	120	240	240	240	30	60	60
Потеря массы	г	315	152	61	154	204	10	22	383	383	525
	%	19	9,21	3,7	9,3	12,4	0,6	1,3	19,6	19,6	26,7
Содержание S _s	%	2,39	4,55	2,93	6,12	1,07	0,61	0,54	7,15	6,27	4,88
Содержание C _{опр}	%	1,31	1,52	1,02	2,11	0,5	0,36	0,29	1,98	2,20	1,97
Нормы добав. Na ₂ SO ₄	г	без добавки	296	296	148	148	296	сuspension 296	296	296	148



Для выполнения опытов по окислительному обжигу образцы были отобраны из точек технологической цепочки перед подачей на обжиг и сушку. Образцы изначально имели разный класс крупности.

Путем классификации для лабораторных условий изъяли основной класс материала крупностью 5 мм. Флотоконцентрат, который направляли на сушку с добавлением реагента сульфата натрия имел около 25 % исходной влажности, а после процесса влажность обычно составлял 10 %. Температуру в процессе установили в пределах 650 °C, однако по инерции выделяющейся энергии, а также за счет автогенности процесса, она поднималась даже выше 750 °C. Полученные результаты окислительного обжига приведены в таблице 1.

Из данных таблицы можно констатировать факт, что по какой-то мере добавление сульфата натрия в процесс обжига благоприятно оказывается на рассматриваемом процессе. А в ходе сушки удовлетворительных результатов получить не удалось, поскольку более низкая температура оказывалась на свойстве контакта органического углерода. Если обратить внимание на продолжительность процесса, то можно увидеть благоприятную роль увеличения времени обжига. Нормы добавления реагента суль-

фата натрия определяли расчетным путем стехиометрии, основываясь на исходных показателях органического углерода.

Заключение. В ходе проведённых экспериментов по окислительному обжигу флотоконцентрата сульфидных руд с добавлением сульфата натрия установлено, что данный реагент способствует снижению содержания органического углерода и сульфидной серы в образцах. Полученные результаты показывают положительное влияние увеличения времени обжига на эффективность процесса. При этом использование сульфата натрия в процессе сушки не привело к ожидаемым результатам из-за более низкой температуры рассматриваемого в статье процесса. Расходы реагента определялись стехиометрическим путём, исходя из содержания органического углерода. Проведённые опыты являются предварительным этапом исследований, направленных на оптимизацию режимов обжига и определение целесообразности применения сульфата натрия в промышленных условиях. Дальнейшие исследования будут посвящены установлению оптимальных параметров данного процесса для повышения его эффективности и экономичности.

Список литературы:

1. Белавина О.А., Швецов В.А., Адельшина Н.В., Шунькин Д.В., Пахомова В.В. К вопросу о методике операции окислительного обжига сульфидных золотосодержащих руд в пробирном анализе // Вестник КамчатГТУ. – 2011. – № 15.
2. Белавина О.А., Швецов В.А., Адельшина Н.В., Шунькин Д.В., Пахомова В.В. К вопросу о методике операции окислительного обжига сульфидных золотосодержащих руд в пробирном анализе // Вестник КамчатГТУ. – 2011. – № 15.
3. Гуляшинов П.А., Палеев П.Л., Гуляшинов А.Н. Исследование процесса обжига золотосодержащей скородитовой руды // Вестник ИрГТУ. – 2016. – № 10. (117).
4. Ковалев В.Н., Голиков В.В., Рылов Н. В. Особенности разработки технологических схем обогащения углеродсодержащих золотосульфидных руд // Журнал СФУ. – Химия. – 2017. – № 1.
5. Резник Ю.Н., Шумилова Л.В. Влияние физико-химических причин технологической упорности при извлечении дисперсного золота из минерального сырья // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2009. – № 3.
6. Санакулов К.С., Сагдиева М.Г., Тагаев И.А. Биогидрометаллургия: реалии и перспективы при решении проблем: монография. – Ташкент: Изд-во «Muharrir nashriyoti». – 415 с.
7. Файберг А.А., Петров В.Ф., Войлошников Г.И. Селективное кондиционирование оборотных растворов кучного выщелачивания с повышенным содержанием меди // Экология и промышленность России. – 2010. – № 6. – С. 51–53.
8. Шарипов С.Ш., Мухиддинов Б.Ф. Бактериальное выщелачивание сульфидных флотоконцентратов // Universum: технические науки. – 2020. – №. 12-4 (81). – С. 97–100.
9. Sharipov S. Sh. Formation of organic compounds during bacterial oxidation of flotation concentrate // Технология органических веществ : материалы 87-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, науч. сотр. и аспирантов, Минск, 31 января–17 февраля 2023. – Минск : БГТУ, 2023. – С. 464–467.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Вронский Виталий Евгеньевич
 директор, ООО «БЕЛХИМТЕХ»,
 РФ, г. Смоленск
E-mail: himteh.zapad@gmail.com

Латышевич Ирина Александровна
 канд. хим. наук, науч. сотр.,
 ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларусь»,
 Беларусь, г. Минск
E-mail: fat.acid18@gmail.com

FRACTIONATION OF POLYUNSATURATED FATTY ACIDS

Vitali Vronski
Ceo of BELKHMTEH LLC,
Russia, Smolensk

Irina Latyshevich
Ph.D.Chem.,
Researcher at the Institute of Physical-Organic Chemistry,
Belarus, Minsk

АННОТАЦИЯ

Наиболее распространенное растительное масло, которое используется при производстве биодизеля на территории СНГ - рапсовое масло. Кроме энергетических и эксплуатационных характеристик, качественное биодизельное топливо должно быть высокую устойчивость к окислению. Этого невозможно достичь если масло содержит в своем составе полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК). Следовательно, необходимо очистить биодизельное топливо оставив насыщенные жирные кислоты и мононенасыщенные жирные кислоты. Целью данного исследования было экстракция ПНЖК, в частности линолевой и линоленовой кислот и определить предпочтительные условия в процессе разделения для получения товарного биодизельного топлива с низким показателем йодного числа.

Фракционирование проводили при температуре от 25 до 36°C, со временем экстракции, равным 3 и 5 часов, а также при соотношениях масла и растворителя 1:2 и 1:3. В качестве растворителей использовались диметилсульфоксид и н-гептан. Результаты проведенных опытов показали, что ПНЖК можно отделить методом фракционирования в мягких условиях при температуре 36 °C, времени экстракции 5 ч, при соотношении масла и растворителя 1:3.

ABSTRACT

The most common vegetable oil used in the production of biodiesel in the CIS is rapeseed oil. In addition to energy and performance characteristics, high-quality biodiesel fuel must be highly resistant to oxidation. This cannot be achieved if the oil contains polyunsaturated fatty acids (PUFA). Therefore, it is necessary to purify biodiesel, leaving saturated fatty acids and monounsaturated fatty acids. The purpose of this study was to extract PUFA, in particular linoleic and linolenic acids, and to determine the preferred conditions in the separation process for obtaining commercial biodiesel with a low iodine number.

Fractionation was performed at temperatures from 25 to 36 ° C, with extraction times of 3 and 5 hours, as well as at oil-solvent ratios of 1:2 and 1:3. Dimethyl sulfoxide and n-heptane were used as solvents. The results of the experiments showed that PUFAs can be separated by fractionation under mild conditions at a temperature of 36 ° C, an extraction time of 5 hours, with an oil-solvent ratio of 1:3.

Ключевые слова: фракционирование, жирные кислоты, биодизельное топливо.

Keywords: fractionation, fatty acids, biodiesel.

Введение

Рапсовое масло (РМ) широко используется в пищевой и непищевой промышленности. Это привело к тому, что производство рапсового масла ежегодно увеличивается в большей мере за счет производства биодизеля.

Жирные кислоты — это карбоновые кислоты с длинными углеводородными цепями, которые могут быть насыщенными или ненасыщенными. Жирные кислоты получают из натуральных жиров и масел, они являются неотъемлемой частью многих биологических процессов. Выделение жирных кислот из смесей является фундаментальным этапом в их применении.

Экстракция растворителем включает в себя перенос жирных кислот или их эфиров из одной жидкой фазы в другую, основанный на различной растворимости. Процесс зависит от таких факторов, как полярность растворителя, растворимость жирных кислот и природа смеси. Выбор растворителя имеет решающее значение, так как он должен избирательно растворять целевые жирные кислоты, оставляя примеси в исходной фазе.

В последнее время РМ начали использовать в качестве устойчивого источника для производства энергии [1]. РМ может быть преобразовано в топливо с помощью реакции этерификации [2]. Однако использование биодизельного топлива, получаемого из РМ, содержащего ПНЖК, в качестве топливной смеси имеет свои недостатки. Двойные связи в масле и высокие температуры в двигателе вызывают окисление и появление вредных отложений в топливной системе двигателя. Следовательно, качественное биодизельное топливо должно иметь низкое йодное число и как результат высокую устойчивость к окислению.

Фракционирование — это один из процессов, используемых для разделения раствора на несколько основных компонентов или фракций. Обычно используемым методом фракционирования является экстракция растворителем (жидкостно-жидкостная экстракция). Принцип экстракции растворителем заключается в разделении на основе различий в растворимости. Растворимость зависит от полярности соединения, при этом полярные соединения растворяются в полярных растворителях, а неполярные соединения растворяются в неполярных растворителях [3]. Распространенные растворители включают гексан, диэтиловый эфир и хлороформ. Растворители с низкой температурой кипения предпочтительны для легкого извлечения жирных кислот и минимального термического разложения.

В подобном исследовании фракционирования масла из семян каучука использовался н-гексан в качестве растворителя [4]. В качестве этерифицирующего агента использовали метанол, а в качестве катализатора HCl для получения биодизеля с низким йодным числом. В другом исследовании по фракционированию масла [5] в качестве растворителя использовался диметилсульфоксид (ДМСО)

в соотношении масло:растворитель 1:2. Результаты показали, что использование ДМСО увеличивало процент фракционированных ПНЖК.

Целью данного исследования было отделение ПНЖК от РМ и определение оптимальных условий для процесса фракционирования с целью получения топлива с низким йодным числом.

Материалы И Методы

Материалами, использованными в этом исследовании, были гидратированное недезодорированное рапсовое масло, смесь н-гептан-ДМСО (1:1, по объему), деминерализованная вода, силикагель, четыреххлористый углерод, йодид калия, тиосульфат натрия, раствор крахмала, и реактив Вайса. Использовалось следующее оборудование: стеклянный стакан, эксикатор, разделительная воронка, магнитная мешалка с нагревом, мерный стакан, набор инструментов для дистилляции, аналитические весы и термостат.

Стадия экстракции растворителем

Полярные растворители имеют высокую диэлектрическую проницаемость, а неполярные — низкую диэлектрическую проницаемость. Дипольный момент — это векторная сумма моментов связи и одиночных парных моментов в молекуле. Из всех ПНЖК в составе исследуемого масла наибольшее долю имеет линолевая кислота, ее дипольный момент равен 1,922 D, она может растворяться в ДМСО, который имеет дипольный момент 3,96 D, при этом она не растворяется в н-гептане, который неполярен и имеет нулевой дипольный момент.

Экстракцию ПНЖК проводили предварительно переведя жирные кислоты масла в метиловые эфиры. В качестве растворителя использовалась смесь н-гептана и ДМСО представляющая собой смесь растворителей различной полярности. Использование н-гептана направлено на предотвращение того, чтобы насыщенные жирные кислоты (НЖК) и мононенасыщенные жирные кислоты (МЖК) растворились в ДМСО, чтобы ДМСО использовался для растворения ПНЖК.

Приготовленные эфиры РМ и растворитель в соотношениях 1:2 и 1:3 по объему были помещены в емкости для экстракции. Растворитель добавляли в экстракционный аппарат при соответствующей температуре и перемешивали в течение 3 и 5 часов. Затем смесь эфиров РМ и растворителя поместили в разделительную воронку и дали отстояться до образования 2 слоев. Верхний слой (неполярная фаза) отделяли от нижнего слоя (полярная «водная» фаза). Неполярную фазу перегоняли при 110 °C для отделения н-гептана от смеси жирных кислот. Анализировали йодное число в неполярной фазе. Для концентрирования водной фазы нижний слой охлаждали при температуре 14 °C для образования кристаллов ДМСО. Водную фазу отделяли от кристаллов ДМСО и проводили анализ по йодному числу.

Анализ по йодному числу

Йодное число определяли на основе предложенного метода по ГОСТ 5475-69. Образец помещали в коническую мерную емкость. После добавления

15 мл четыреххлористого углерода и 25 мл реактива Вийса, закрывали и хранили в темной комнате 1-2 ч. Затем добавляли 10 мл 20% раствора KI и 200 мл дистиллированной воды. После этого емкость закрывали и встряхивали. После добавляли 2 мл 0,5% раствора крахмала в качестве индикатора и титровали 0,1Н стандартным раствором тиосульфата натрия.

Анализ методом ГХ-МС.

Композиции эфиров РМ анализировали с использованием газового хромато-масс-спектрометра Shimadzu, оснащенного колонками RTX-5 MS размером $30 \times 0,25 \times 0,25$ с автоинжектором. Образцы разбавлялись в 20 раз перед загрузкой в колонку.

Результаты

Исследование состава масла с помощью ГХ-МС анализа

ГХ-МС использовали для анализа содержания химических соединений, содержащихся в РМ сырье, и определения количества каждого компонента пиков метилового эфира. Результаты ГХ-МС анализа до фракционирования представлены на рисунке 1.

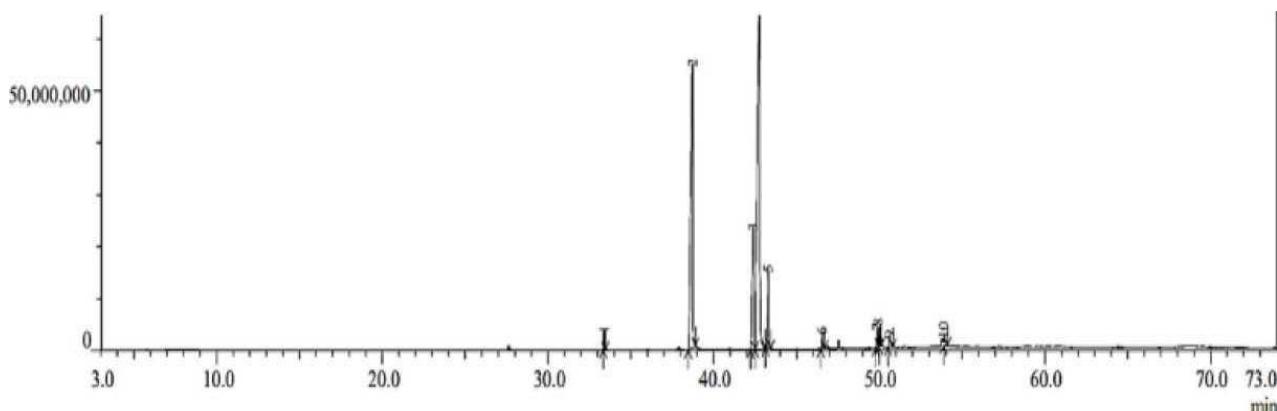


Рисунок 1. ГХ-МС анализ метиловых эфиров РМ перед фракционированием

Таблица 1.

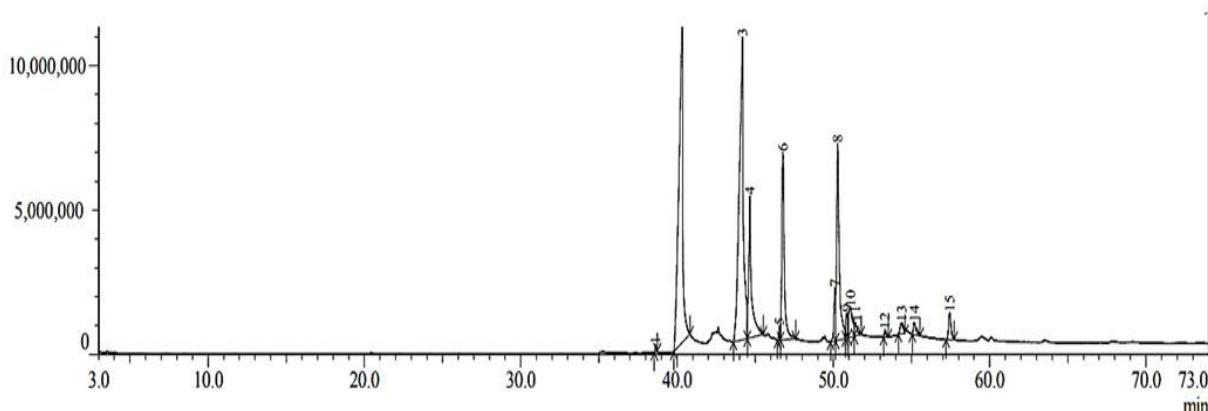
Исходный состав по ГХ-МС до фракционирования

№	Время	Площадь	%	Наименование
1	33.298	13515455	0,91	Мистриновая метиловый эфир 9,12-Octadecadienoic acid methyl ester Octadeca-9,12,15-trienoic acid, methyl ester Octadec-9-enoic acid, methyl ester Octadecanoic acid, methyl ester Hexadecanoic acid, methyl ester Bicyclo-[10.1 .0]-tridec-1 Di-(9-Octadecenoyl)-Glycerol Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl) ester 9-Octadecenoic acid (Z)- 2,3-dihydroxypropyl ester
2	38.579	347865845	23,38	Линолевая, метиловый эфир
3	42.289	193564654	13,01	Линоленовая, метиловый эфир
4	42.817	795554143	53,46	Олеиновая, метиловый эфир
5	43.241	42744541	2,87	Стеариновая, метиловый эфир
6	46.501	30963265	2,08	Пальмитиновая, метиловый эфир
7	49.794	14568855	0,98	БИЦИКЛО-[10.1.0]-ТРИДЕК-ЕН
8	49.899	12678514	0,85	Диолеил глицериновый эфир
9	50,756	24255896	1,63	Пальмитиновая 1,2-гидроксиметил-этиловый эфир
10	53.866	12458746	0,84	Олеиновая - 2,3-дигидроксипропиловый эфир
		1488169914	100,00	

Фракционированные эфиры РМ анализировали с помощью ГХ-МС для определения жирнокислотного состава. Этот анализ проводился для образцов фракционированных при температуре 36°C, со временем экстракции 5 часов и соотношением РМ:рас-творитель 1:3. Полученные результаты,

представленные на рисунке 2, выявили увеличение коэффициента экстракции с повышением

температуры до 36 °C, что не наблюдалось в других подобных исследованиях [6].

**Рисунок 2. ГХ-МС хроматограмма РМ после фракционирования****Таблица 2.****Состав по ГХ-МС после фракционирования**

№	Время	Площадь	%	Наименование
1	38.621	1392133	0,21	Пальмитиновая, 2-гидрокси-1,3-пропанил эфир
2	40.348	201226456	29,65	Олеиновая, метиловый эфир
3	44.085	194007522	28,59	Олеил-олеиновый эфир
4	44.668	61141336	9,01	Стеариновая, метиловый эфир
5	46.566	3004532	0,44	Стеариновая, 2-гидрокси-1,3-пропанил эфир
6	46.763	71348928	10,51	Линоленовая, метиловый эфир
7	50.090	13284093	1,96	БИЦИКЛО-[10.1.0]-ТРИДЕК-ЕН
8	50.271	80976731	11,93	Пальмитиновая, метиловый эфир
9	50.863	7315296	1,08	Диолеил глицериновый эфир
10	51.096	17856487	2,63	Линоленовая, метиловый эфир
11	51.417	4929383	0,73	Арахиновая, метиловый эфир
12	53.297	1637070	0,24	Эруковая, метиловый эфир (изомер)
13	54.367	5624955	0,83	Пальмитиновая, 2-гидрокси-1-гидроксометиловый эфир
14	55.177	4938322	0,73	Тетрапентаконтан
15	57.435	9993494	1,47	Пальмитолеиновая, метиловый эфир
		678676738	100	

Таблица 2 иллюстрирует, что имело место снижение содержания олеиновой кислоты в РМ с 53,46% до 29,65% после процесса фракционирования. Это связано с тем, что олеиновая кислота имеет две функциональные группы: неполярную углеводородную группу (C-H) и полярную группу карбоновой кислоты (-COOH) с дипольным моментом 1,18 D, что означает, что в ДМСО растворена только часть соответствующей кислоты.

Согласно результатам ГХ-МС анализа, в процессе фракционирования почти полностью удалена линоленовая и преимущественно линоловая кислоты. Увеличение числа двойных связей приводит

к тому, что образцы становятся более полярными и имеют более высокую степень ненасыщенности.

Основываясь на результатах ГХ-МС-анализа в этом исследовании, растворители н-гептана и ДМСО смогли отделить ПНЖК и некоторое количество олеиновой кислоты в РМ, как показано в таблице 3.

Наблюдалось снижение содержания метиловых эфиров олеиновой кислоты их трансформация и потеря содержания ПНЖК в конечном продукте после процесса фракционирования.

Таблица 3.**Изменение содержания жирных кислот до и после фракционирования**

№	Кислота	РМ до фракционирования (%)	РМ после фракционирования (%)
1	Пальмитиновая	3,71	12,14
2	Стеариновая	2,87	9,01
3	Олеиновая	53,46	29,65
4	Линоловая	23,38	10,51
5	Линоленовая	13,01	2,63

Изменение йодного числа после фракционирования

Устойчивость к окислению — это важный параметр качества биодизельного топлива по которому устанавливается срок годности топлива. Биодизельное топливо подвержено окислению из-за наличия двойных связей в составе жирных кислот, света, тепла, воздуха, микроэлементов, высокой температуры, антиоксидантов и пероксидов. Низкая устойчивость биодизеля к окислению зависит от количества и положения двойных связей в его химическом составе. Полиненасыщенные жирные кислоты более подвержены окислению чем мононенасыщенные жирные кислоты. Присутствие ПНЖК в жирных кислотах вызывает увеличение окислительной нестабильности биодизельного топлива [7].

Результаты анализа на йодное число

Йодное число указывает на степень ненасыщенности масла [8]. Йодное число — это содержание ненасыщенных жирных кислот в масле. Чем выше

йодное число, тем выше уровень ненасыщенных жирных кислот в масле.

Таблица 4 показывает, что йодное число в неполярной фазе находится в диапазоне от 70 до 82, в то время как в водной фазе оно находится в диапазоне от 111 до 195. Йодное число линоленовой кислоты равно 273,5, йодное число линолевой кислоты равно 172,4, йодное число олеиновой кислоты равно 85,6, а йодное число НЖК равно нулю. Это доказывает, что на величину йодного числа влияет содержание ПНЖК в РМ.

При фракционировании РМ получают концентрат эфиров РМ, содержащий НЖК, ограниченное количество ПЖК и небольшую фракцию ПНЖК. Йодное число исходного РМ, полученное титрованием, составило 98,4 ($\text{г I}_2/100 \text{ г}$). Данные по йодному числу для каждой фракции РМ приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Йодное число продуктов РМ в неполярной фазе и водной фазе

Опыт	РМ/Растворитель	Температура (°C)	Время (ч)	Йодное число в неполярной фазе (г I ₂ /100 г)	Йодное число в водной фазе (г I ₂ /100 г)
1	1:2	25	3	82,19	111,63
2	1:2	36	3	79,51	125,66
3	1:2	25	5	78,12	132,01
4	1:2	36	5	77,52	143,28
5	1:3	25	3	74,89	148,61
6	1:3	36	3	74,34	153,12
7	1:3	25	5	71,32	178,39
8	1:3	36	5	70,25	194,68

Йодное число в неполярной фазе сырья уменьшается, поскольку ПНЖК в РМ были отделены. На это указывает увеличение йодного числа в водной фазе.

Влияние температуры.

Изменение йодного числа показало, что имело место влияние температуры на устойчивость фракционированного РМ к окислению (рисунки 4 и 5). Чем выше была температура фракционирования,

тем выше была потенциальная окислительная стабильность. Это связано с тем, что количество растворенных ПНЖК в ДМСО увеличивается с повышением температуры, что приводит к снижению йодного числа в неполярной фазе, а это определяет увеличение устойчивости к окислению [9].

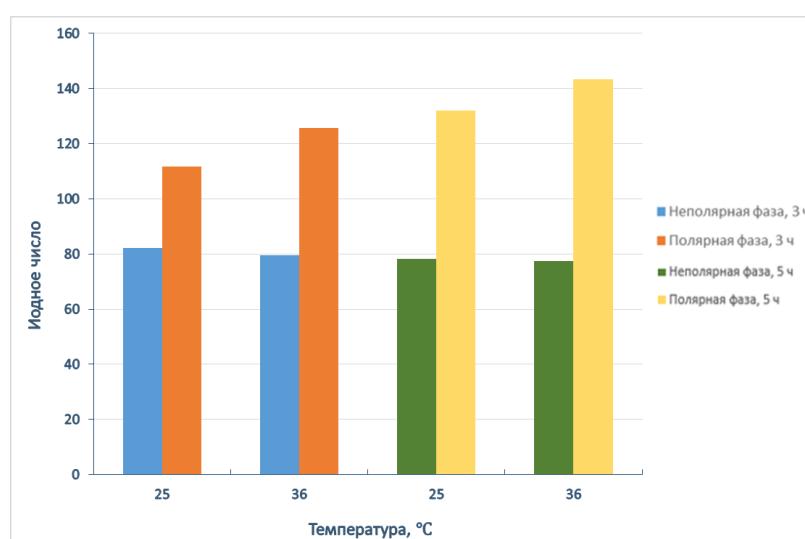


Рисунок 4. Влияние температуры и времени на йодное число в соотношении 1:2

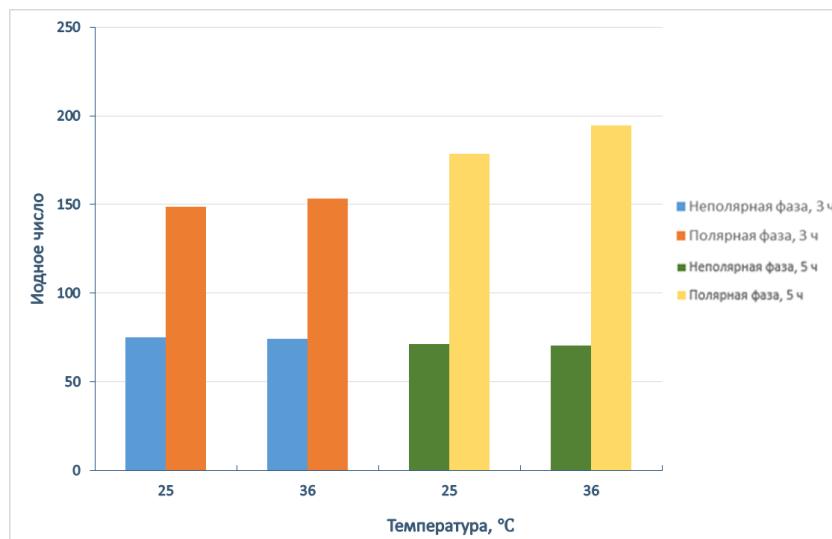


Рисунок 5. Влияние температуры и времени на йодное число в соотношении 1:3

Влияние соотношения РМ: растворитель.

Влияние соотношения РМ: растворитель на процесс фракционирования и устойчивость к окислению можно рассчитать путем определения йодного числа в неполярной и водной фазах. Рисунки 4 и 5 показывают, что существует значительная разница между значением йодного числа неполярной фазы и водной фазы. Высокое йодное число вызвано присутствием ПНЖК. Также продемонстрировано, что чем больше соотношение РМ:растворитель, тем ниже йодное число в неполярной фазе. Это связано с тем, что использование большего количества растворителей приводит к отделению большего количества ПНЖК от РМ, что приводит к увеличению йодного числа в водной фазе. Как показано в Таблице 4, чем больше отношение РМ к растворителю, тем выше будет устойчивость к окислению и тем больше ПНЖК будет растворено в водной фазе.

Влияние времени.

Анализ рисунков 4 и 5 также демонстрирует, что чем длительнее экстракция, тем ниже будет йодное число. Это связано с тем, что ПНЖК лучше отделяются от РМ при более длительной экстракции. Продолжительность экстракции влияла на объем экстрагированного ПНЖК. Более длительное время экстракции приводило к тому, что время контакта между растворителем и сырьем было больше, что означало, что в растворителе растворялось больше

веществ, содержащихся в сырье. Это связано с тем, что в ДМСО растворялось больше ПНЖК, что приводило к снижению йодного числа в неполярной фазе.

Заключение

В результате фракционирования жирных кислот, полученных из гидратированного рапсового масла с использованием н-гептана и диметилсульфоксида в качестве растворителей, удалось выделить полиненасыщенные жирные кислоты. Это было доказано методом газовой хромато-масс-спектрометрии, согласно которому фракционированное рапсовое масло имело общее снижение количества ПНЖК на 64% от первоначального содержания в масле. Результаты измерения йодного числа также доказывают, что соотношение рапсового масла к используемому растворителю влияет на качество и окислительную стабильность продукта.

Наибольший выход ПНЖК для исследованного процесса фракционирования достигнут при использовании метиловых эфиров рапсового масла в соотношении к растворителю 1:3, температура экстракции 36°C и время экстракции 5 часов. Описанный способ может найти свое применение для улучшения окислительной стабильности биодизельного топлива.

Список литературы:

1. Кучкина А.Ю. Источники сырья, методы и перспективы получения биодизельного топлива / Кучкина А.Ю., Сущик Н.Н. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2014.
2. Кондрашева Н.К., Еремеева А.М. Получение биодизельного топлива из растительного сырья // Записки Горного института – 2023. Т. 260 с.
3. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа, часть первая. – М.: «Химия», 1972 – 359 с.
4. Setyawardhani D.A., Distantina S., Henfiana H., Dewi,A.S. Manufacture of biodiesel from saturated fatty acids of rubber seed oil. // The Proceedings of the chemical and Process Engineering, Semarang, Indonesia, October 2010. p.21.
5. Chang H.-Y., Gladstone S. Separation of oleic acid and linoleic acid by solvent extraction // Journal of the American Oil Chemists' Society –1965, Vol. 42. p.346-347.
6. Teramoto M., Matsuyama H., Ohnishi N., Uwagawa S., Nakai K. Extraction of ethyl and methyl esters of polyunsaturated fatty acids with aqueous silver nitrate solutions // Ind. Eng. Chem. Res. -1994. Vol. 33. p.341-345.

7. Giakoumis E.G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation //Renew. Energy – 2013, Vol.50. p.858–878.
8. Масла растительные. Методы определения йодного числа: ГОСТ 5475-69 Введ. 01.01.1970. М.: Минпищепром СССР, 1970. 23 с.
9. Прокопенко Л. Г., Бойняжева Л. И., Павлова Е. В. Полиненасыщенные жирные кислоты в растительных маслах // Масложировая промышленность. 2009. № 2. с. 11–12.
10. Dunn, R.O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). Fuel Process. Technol. 2005, 86, 1071–1085.

СИНТЕЗ И ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГИДРАЗОНА АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ МОНОАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

Сулаймонова Зилола Абдурахмановна

PhD, доц.

*Бухарского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: sulaymonovaza@mail.ru*

Кодирова Зулфия Кобиловна

доц.

*Бухарского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Бухара*

SYNTHESIS AND IR SPECTROSCOPIC STUDY OF ADIPIC ACID DIHYDRAZONE OF MONOACETYLFERROCENE

Zilola Sulaymanova

*PhD, Associate Professor,
Bukhara State University,*

Zulfiya Kodirova

*Associate Professor
of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Конденсацией дигидразида адииновой кислоты с моноацетилферроценом в соотношении 1:2 получен новый лиганд (H_4L). Состав и строение лиганда изучены современными спектроскопическими методами исследования. Изучены тautомерные возможности дигидразонов. Результаты исследований показали, что лиганд в твердом состоянии существует преимущественно в линейной дикетоформе с одновременным образованием внутримолекулярных водородных связей.

ABSTRACT

A new ligand (H_4L) was obtained by condensation of adipic acid dihydrazide with monoacetylferrocene in a 1:2 ratio. The composition and structure of the ligand were studied using modern spectroscopic methods. The tautomeric possibilities of dihydrazones were studied. The results of the studies showed that the ligand in the solid state exists predominantly in the linear diketo form with the simultaneous formation of intramolecular hydrogen bonds.

Ключевые слова: ферроцен, конденсация, дигидразон адииновой кислоты, тautомерия, спектроскопия.

Key words: ferrocene, condensation, adipic acid dihydrazone, tautomerism, spectroscopy.

Введение

Открытие ферроцина и его структурная характеристика инициировали взрывное возрождение металлоорганической химии [1]. В настоящее время производные ферроцина получили большое внимание благодаря своим выдающимся свойствам, таким как термическая и фотохимическая инертность, а также их исключительным и стабильным электрохимическим свойствам, обусловленным сопряженной структурой донора-акцептора электронов и эффективной окислительно-восстановительной парой Fe^{2+}/Fe^{3+} [2, 3, 4, 5].

Ферроценовые хелатирующие лиганда обеспечивают хорошую стабильность образующихся металлокомплексов и окислительно-восстановительный контроль в химических процессах, катализируемых

этими комплексами [6]. Ферроценовые лиганда могут образовывать металлокомплексы с более открытой координационной сферой вокруг центрального атома, что может обеспечить повышенное предпочтение для координации субстрата [7]. Целью данной работы является получение нового ферроценсодержащего лиганда, полученного конденсацией моноацетилферроцина и дигидразида адииновой кислоты, подтвердив их состав и строение с помощью элементным анализом и современными спектроскопическими методами.

Методология Исследования

Элементный состав синтезированных соединений определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ISPMCNEXION-2000 (Perkin Elmer

США). ИК спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Alfa Bruker в таблетках KBr. Температура плавления соединений измерена на приборе Stuart SMP20. Температурный диапазон до 300°C, точность температуры ±1,0°C.

Синтез гидразона адипиновой кислоты моноацетилферроцена. К суспензии 2,175 г (0,0125 моля) гидразида адипиновой кислоты в 60 мл этанола добавили 05,7 г (0,025 моля) монокарбонильного соединения – моноацетилфирроцен (МАФ) в 50 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, и кипятили при перемешивании магнитной мешалкой в течение 10 часов. Затем реакционную смесь поместили в стакан и оставили на 5 дней. Через пять дней часть растворителя удалили в вакууме, а остаток оставили в вытяжном шкафу для испарения. Оставшийся осадок отфильтровывали, промывали несколько раз дистиллированной водой и этанолом, а затем высушивали

на воздухе. Выход продукта составил 78% от теоретического значения (5,8 г) в пересчете на дигидразид янтарной кислоты. Т.пл. 286 °C, коричневые кристаллы. Найдено, %: С 59.89, Н 5.94, О 6.18, N 8.38, Fe 16.32. Для C₃₀H₃₄N₄O₂Fe₂ вычислено, %: С 60.2, Н 5.61, О 5.38, N 8.3, Fe 16.52.

Результаты и Обсуждение

Продукты взаимодействия моноацетилферроцена с ацилгидразинами, тиоацилгидразинами, тиосемикарбазидом и дигидразидами дикарбоновых кислот представляют собой потенциально таутомерные вещества [схема 1] [5-8]. Возможность появления таутомерных превращений возрастает при использовании в качестве азотсодержащих нуклеофильных реагентов из двух различных производных. Эти производные способны существовать в различных кольчатах и линейных таутомерных формах [9-10].

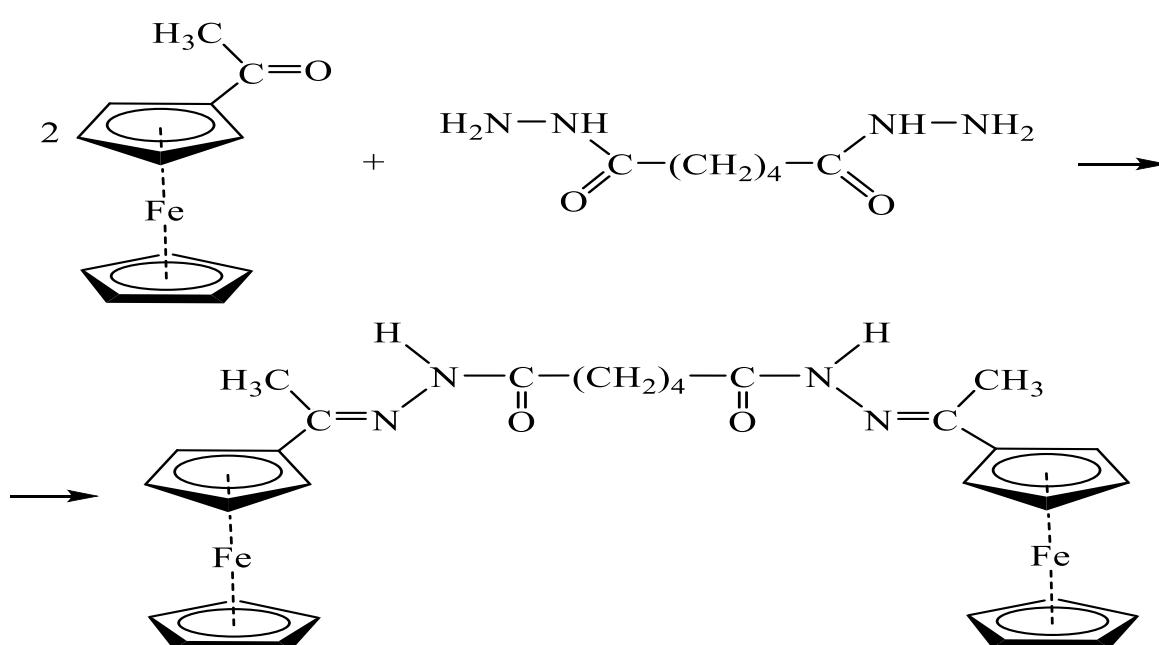
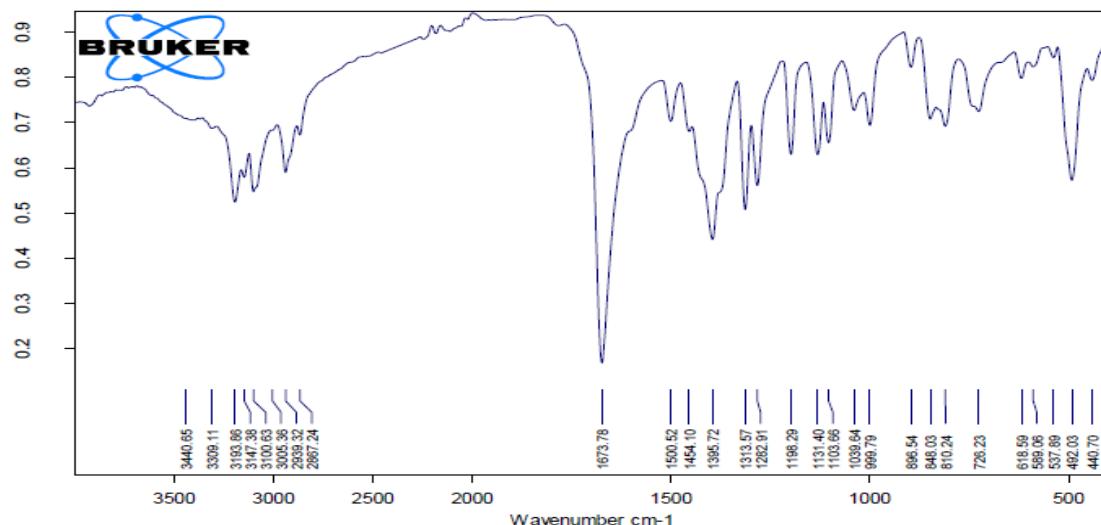


Схема 1. Синтез гидразона адипиновой кислоты моноацетилферроцена

Судя по результатам ИК спектра, в твердом состоянии H₄L лиганд имеет гидразонное строение. Так, интенсивная полоса поглощения в области средних частот при 1673 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям ν_(C=O). В ИК спектре лиганда H₄L (рис. 1) имеются характеристические полосы поглощения средней интенсивности при 492 см⁻¹, соответствующие вращению циклопентадиенильных колец вокруг связи Fe-кольцо в радикале ферроцинил Fc (C₅H₅-Fe-C₅H₅). В области высоких частот около 3193, 3309 и 2867-2939 см⁻¹ широкие полосы

поглощения отнесены нами к валентным колебаниям и деформационным колебаниям, соответственно, связи ν_(O-H), ν_(N-H) и ν_(C-H). ИК спектр лиганда показал полосы поглощения средней интенсивности в диапазоне 1000-1039 и 1500-1395 см⁻¹, отнесенные к ν_s и ν_{as} колебаниям N-N и C-N связей, соответственно. Детальный анализ ИК спектра этого лиганда позволил сделать нам вывод, что он существует в таутомерной форме гидразонный фрагмент молекулы имеет линейное строение.

**Рисунок 1. ИК спектр лиганда H₄L**

Результаты ИК спектра и элементного анализа соответствуют лиганду состава H₄L. Наличие в молекулах дигидразонов монокарбонильных соединений ферrocена шесть донорных атомов (два атома кислорода и четыре атома азота) в принципе допускает их амбидентатные координационные возможности. Способность к тautомерии, геометрической и конфигурационной изомерии, а также возможность замещения подвижных двух протонов на ион металла свидетельствует о широких комплексообразующих свойствах этих лигандов.

Заключение

Первые конденсацией дигидразида адииновой кислоты иmonoацетилферrocена получен новый тетрадентатный лиганд – дигидразон адииновой кислоты, используя данные элементного анализа и спектроскопических методов установлены состав и строение синтезированного лиганда. Результаты исследований показали, что в твердом состоянии лиганда преобладает гидразоновая форма.

Список литературы:

- Heinze K., Lang H. Ferrocene beauty and function. // Organometallics. 2013. №32. P.5623-5625.
- Xin Z., Shino X., Zhongyang Ch., Jianfeng Y., Yaofeng Y. Progress in studying the electron transport properties of ferrocene-containing single molecule compounds. // Chinese Journal of Organic Chemistry. 2023. Vol. 7. №43. P.2313-2322.
- Gargee R., Gupta R., Satya R. Sahoo, Sumit S., Asthanal D., P.Ch. Mondal. Ferrocene as an iconic redox marker: from solution chemistry to molecular electronic devices // Chem. Sci., 2022. P.1876-1884.
- Yadav, R.; Singh, S.; Trivedi, M.; Kociok-Köhn, G.; Rath, N.P.; Köhn, R.D.; Muddassir, M.; Kumar, A. New main-group ferrocenyl dithiocarbamates and conversion to ferrocene oxazolidine-2-thione and-2-one. New J. Chem. 2020. №44. P.3268-3277.
- Abubekerov M., Diaconescu P.L., Synthesis and characterization of ferrocene chelating heteroscorpionate complexes of nickel(II) and zinc(II) // Inorg. Chem. 2015. 54. P. 1778-1784.
- Saleem, M.; Yu, H.; Wang, L.; Khalid, H.; Akram, M.; Abbasi, N.M.; Huang, J. Review on synthesis of ferrocene-based redox polymers and derivatives and their application in glucose sensing. Anal. Chim. Acta 2015. №876. P.9-25.
- Umarov B.B., Achilova M.K., Xudoyberganov O.I. Synthesis and NMR spectroscopic study of hydrazone derivatives of ferrocenoylacetone and their complexes // Journal Actual Problems of Modern Science, Education and Training. JUNE, 2022 - №6. ISSN 2181-9750. P.92-100.
- Sulaymonova Z.A., Radjabova L.R., Sharifova N.A., Karomatov S.A. Synthesis and optical properties of some 3d metal complexes based on β-dicarbonyl ferrocene derivatives // Journal Materials Today: Proceedings, 2214-7853/Copyright 2023 Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.344>
- Sulaymonova Z.A., Kodirova Z.Q., Xudoinazarova G.A. Synthesis and spectroscopic study of complex compounds of some 3D metals with the condensation product of 1-ferrocenylbutanedione-1,3 and succinic acid dihydrozide // Journal Materials Today: Proceedings, 2214-7853/ 2023 Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.574>
- Sulaymonova Z.A., Umarov B.B., Kadirova Z.Q., Xudoyarova E.A., Babamurodova N.J. Thermal behavior of ferrocenoylacetone benzoylhydrazone and its complex with copper(II) ion // Journal European Chemical Bulletin. 2023. Vol. 3. №12. P.2099-2112. doi: 10.31838/ecb/2023.12.3.152

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2025.129.3.19428

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИБЕНЗОЛ-МЕТАНАЛЬНЫХ СМОЛ

Умаров Шерали Анваржонович

ассистент,

Ташкентский государственный технический университет им. И.Каримова,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: sheranvarovich@gmail.com

Исмаилов Ровшан Исраилович

проф., д-р хим. наук,

Ташкентский государственный технический университет имени И.Каримова,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: r.i.ismailov1972@gmail.com

STUDY OF THE KINETICS OF HYDROXYBENZENE-METHANAL RESINS FORMATION

Sherali Umarov

Assistant,

*Tashkent state technical university named after I. Karimov,
Uzbekistan, Tashkent*

Rovshan Ismailov

Professor, Doctor of Chemical Sciences,

*Tashkent state technical university named after I. Karimov,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Данная статья посвящена изучению кинетики, физико-химическим и термодинамическим показателям образования термореактивных полимеров на основе гидроксибензол-метанальных олигомеров при участии 2,5-фурандиона. В ходе экспериментов было определено влияние начального соотношения 1:100 алифатических полиэфирполиолов и гидроксиметил гидроксибензолов соответственно, для получения термореактивных гидроксибензол-метанальных смол. Проведены расчёты температурных констант скорости 2.44×10^{-4} , и определен порядок реакции. По уравнению Эйринга были рассчитаны термодинамические показатели реакции, в частности, энталпия равна 39.74 (кДж/моль) и энтропия -222.84 (кДж/моль·К). Показано, что изменения величины pH в процессе синтеза, указывают на кислую среду pH=3.0.

Установлен механизм синтеза гидроксибензол-метанальных смол.

ABSTRACT

This article is devoted to the study of kinetics, physicochemical and thermodynamic parameters of formation of thermosetting polymers based on hydroxybenzene-methane oligomers with the participation of 2,5-furandione. During the experiments, the effect of the initial ratio of 1:100 aliphatic polyether polyols and hydroxymethyl hydroxybenzenes, respectively, was determined for obtaining thermosetting hydroxybenzene-methane resins. The temperature rate constants of 2.44×10^{-4} were calculated, and the reaction order was determined. According to the Eyring equation, the thermodynamic parameters of the reaction were calculated, in particular, the enthalpy is 39.74 (kJ / mol) and the entropy is -222.84 (kJ / mol.K). It is shown that changes in the pH value during the synthesis indicate an acidic environment of pH = 3.0.

The mechanism of synthesis of hydroxybenzene-methane resins has been established.

Ключевые слова: синтез, гидроксибензол-метаналь, смола, кинетика, скорость и порядок реакции, энергия активации.

Keywords: synthesis, hydroxybenzene-methanal, resin, kinetics, reaction rate and order, activation energy.

Введение

Фенолформальдегидные олигомеры, являющиеся первыми представителями термореактивных полимеров, синтез которых был осуществлен более 100 лет назад, остаются востребованными различными отраслями промышленности и по сей день. Статистические данные по использованию фенолформальдегидных олигомеров в различных отраслях промышленности показывают: 35 % – деревообрабатывающая промышленность (производство фанеры, ДСП, ДВП и т.д.), 14% – изделия литья под давлением, 13 % – теплоизоляционные материалы (минеральные ткани), 12 % – слоистые материалы (текстолит, стеклотекстолит и др.), 26 % – прочие (лакокрасочные материалы, абразивы, тормозные колодки, огнестойкие материалы, пенопласты и др.) [1; 6; 10; 12].

В последние годы, принимая во внимание вредное воздействие свободного фенола и свободного формальдегида при синтезе фенолформальдегидных олигомеров, исследования были сосредоточены на модификации фенолформальдегидных олигомеров с целью улучшения их физико-химических свойств [9; 19–21].

В то же время в большинстве публикаций описывается получение фенолформальдегидных олигомеров с более низкой молекулярной массой [2; 5; 8; 11; 16–18].

В этой связи большое значение приобретает разработка новых высокоеффективных, экологически чистых, экономически выгодных и инновационных технологий модификации олигомерных материалов, используемых в бытовой технике и химической промышленности. Для решения данной задачи нами были синтезированы термореактивные фенолформальдегидные олигомеры [3; 4; 7; 13].

Цель настоящей работы заключается в изучении кинетики образования, физико-химических и термодинамических свойств термореактивных полимеров на основе гидроксибензол-метанальных смол при участии 2,5-фурандиона.

Материалы и методы

В качестве исходного сырья использовали гидроксибензол марки чда, 37 % -них раствора метаналя марки х.ч., 2,5-фурандион марки х.ч., гександиовая кислота марки х.ч. Перед использованием гидроксибензол подвергали вакуум перегонке и собирали фракцию, кипящую при температуре 100–110°C. Перегнанный продукт имел показатель преломления $n=1,54027$. Перед использованием определяли концентрацию метаналя в формалине которая составляла 37 %. Диэтиленгликоль очищали вакуум-перегонкой в интервале температур 133–145°C и остаточном давлении 0,90–0,97 кгс/см². Перегнанный продукт имел показатель преломления $n=1,4474$.

Модифицированная гидроксибензол-метанальная смола синтезирована на основе гидроксиметил гидроксибензола и полиэфирполиола в присутствии 2,5-фурандиона.

Синтез гидроксиметил гидроксибензола.

Осуществляли на основе гидроксибензола и метаналя. Молярное соотношение гидроксибензола и метаналя составляло 1:1 моль/моль. Для этого в трёхгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром помещали 1 моль гидроксибензола и добавляли 1 моль метаналя (37 % формалин). После растворения гидроксибензола в метанале через 5 минут добавлением NaOH pH среды доводили до 8,5. Затем в течение 30 минут постепенно поднимали температуру до 58–60°C. После достижения температуры 58–60°C реакцию продолжали при постоянном перемешивании в течение 16 часов.

Синтез полиэфирполиола. В четырёхгорлую колбу, снабжённую мешалкой, прямым холодильником, термометром, капилляром для ввода инертного газа, вносили 1,1 моль 2-[2-гидроксиэтокси]этаноля. Затем, добавляя 0,18 % от общей массы реакционной среды ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$, производили его растворение в 2-[2-гидроксиэтокси]этаноле при 80°C. После этого добавляли 1 моль гександиовой кислоты. Вся масса при 160°C равномерно растворяется. После достижения температуры 190°C начинается выделение воды. Реакция проводилась при постоянном пропускании инертного газа (азот), в течение 6 часов при 190°C. После завершения реакции остаток воды отгоняли вакуум перегонкой.

Синтез модифицированного гидроксибензол-метанальной смолы. В работе исследовали олигомер, синтезированный при соотношениях полиэфирполиола к гидроксиметил гидроксибензолу 1:100 моль/моль. В трёхгорлую колбу помещаем полиэфирполиол и, перемешивая, добавляем гидроксиметил гидроксибензол, а затем добавлением 2,5-фурандиона (30 %-ого водного раствора) pH реакционной массы доводим до pH=4. Поднимали температуру до 70°C, 80°C, 95°C. При постоянном перемешивании синтез продолжали в зависимости от соотношения полиэфирполиола: гидроксиметил гидроксибензола в течение 100–110 минут. После завершения синтеза реакционную массу охлаждали до 65–70°C и нейтрализовали реакционную массу с NaOH до pH=7.

После отстаивания в течение 20 минут верхний отделившийся слой деканттировали. Остаток воды отгоняли в вакууме (2–10 мм. рт. ст.) при температуре 50–70°C.

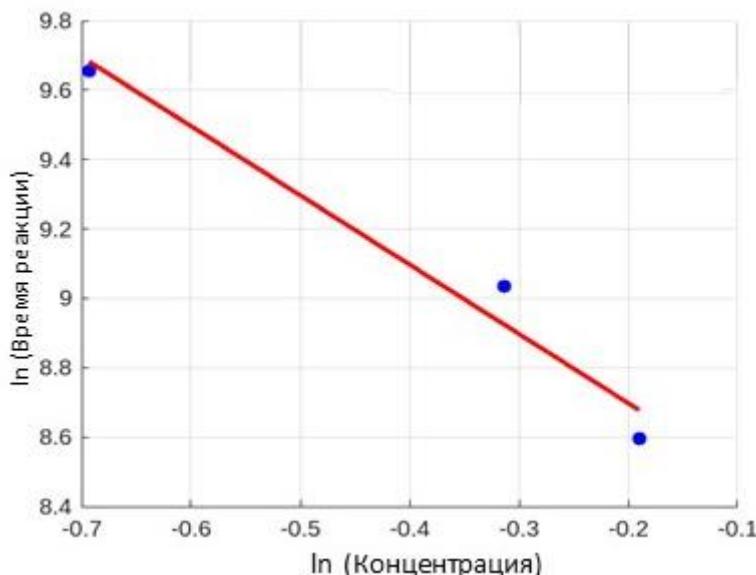
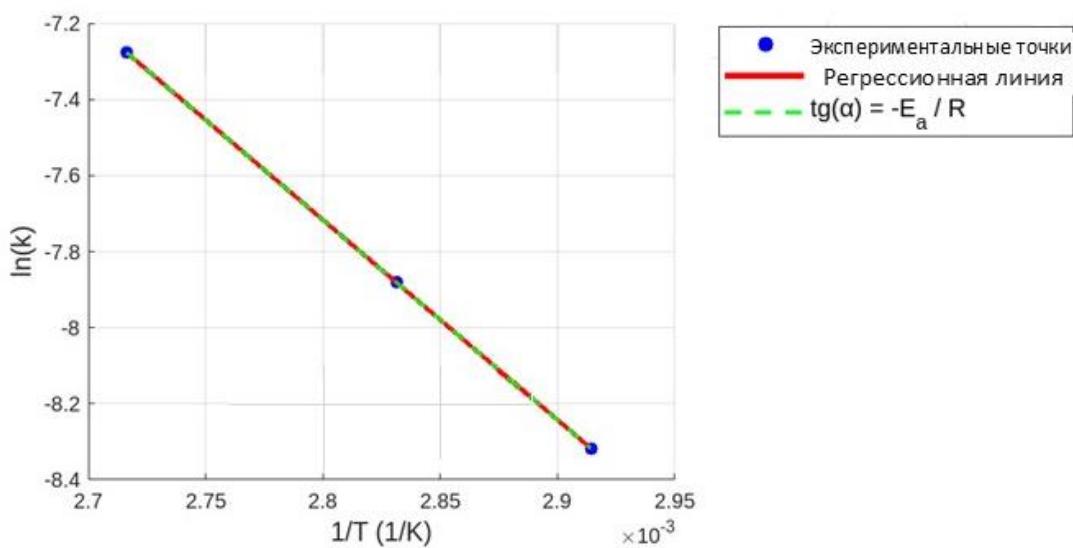
Определен порядок реакции (n), константы скорости (k) и энергия активации (E_a) (табл.1, рис.1, 2).

Таблица 1.

Рассчитанные значения константы скорости (k) для гидроксибензол-метанальных олигомеров с соотношением полизифрполиол: гидроксиметил гидроксибензол 1:100 моль/моль

Температура (°C)	Продолжительность реакции (мин.)	Молекулярная масса	k (с ⁻¹)	$\ln k$
70	260	5183	2.44×10^{-4}	-8.32
80	140	5290	3.68×10^{-4}	-7.92
95	90	7960	6.26×10^{-4}	-7.37

Константа скорости обратно пропорциональна продолжительности реакции: $k = \frac{1}{t(\text{сек})}$. Здесь: k – константа скорости реакции; t – продолжительность реакции.

**Рисунок 1. График зависимости концентрации от времени****Рисунок 2. График Аррениуса: зависимость ln(k) от 1/T**

Порядок реакции определяли путем изучения зависимости между длительностью реакции и константами скорости. Взаимосвязь между $\ln(\text{временем реакции})$ и $\ln(k)$ анализировали графически, чтобы определить порядок реакции.

Как видно из рисунков 1, 2, существует кривая зависимость, что подтверждает, что реакция второго порядка [14; 15]. На основании наклона графика энергия активации рассчитывалась следующим образом: $E_a = -\text{tg}\alpha \cdot R$

На графике Аррениуса зависимость $\ln(k) \frac{1}{T}$ от γ образует кривую, и этот график позволяет рассчитать энергию активации. Определить величину наклона (m) можно по графику Аррениуса. Используя графические значения и линейную регрессию, наклон был получен как -5217. Умножение этого значения на газовую постоянную дает энергию активации:

$$E_a = (-(-5217) \times 8,314) / 1000 = 43,5 \text{ кДж/моль.}$$

В результате этого расчета было определено, что $E_a = 43,5 \text{ кДж/моль.}$

Уравнение Эйринга было использовано для определения термодинамических показателей реакции, в частности, энталпии и энтропии:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta s^+}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^+}{RT}}$$

Здесь: k_B – постоянная Больцмана ($1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К),

h – постоянная Планка ($6,626 \times 10^{-34}$ Дж с), T – средняя температура, ΔH – энталпия, ΔS – энтропия.

Согласно энталпийному уравнению Аррениуса: $E_a = \Delta H + RT$

Энтропия рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Delta S^+ = R \left(\ln \left(\frac{k h}{k_B T} \right) + \frac{\Delta H^+}{R T} \right)$$

Значения энталпии и энтропии, рассчитанные по уравнениям, представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Величина энталпии и энтропии гидроксибензол-метанальных олигомеров, синтезированных при температурах 70, 80 и 95 °C

№	Температура (°C)	ΔH-энталпия (кДж/моль)	ΔS-энтропия (кДж/моль·К)
1	70	40.65	-226.12
2	80	40.28	-224.58
3	95	39.74	-222.84

Результаты и их обсуждение

Изучено изменение величины pH в процессе синтеза. В предварительных опытах изменения величины pH синтез проводился при pH=4 при соотношении полиэфирполиол: гидроксиметил гидроксибензол 1:100 моль/моль и температуре 95°C, но оптимальным выявлено значение pH=3. Величину изменения pH определяли на приборе pH-150МИ. Ниже представлены

значения изменения pH при синтезе модифицированного гидроксибензол-метанального олигомера, синтезированного при различной температуре.

Синтез модифицированного гидроксибензол-метанального олигомера при t=95°C в соотношении полиэфирполиол: гидроксиметил гидроксибензол (1:1)=1:100моль/моль. Смесь имеет pH=7,62. Добавляли 6,39 г (1,57 моля) 2,5-фурандиона до pH=4,04. Общее время синтеза составляет 3,5 часа. Залито воды 29мл, слито 7мл. (табл. 4).

Таблица 4.

Изменение pH при синтезе модифицированного гидроксибензол-метанального олигомера

Время, мин.	В смеси	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
pH	7,62	4.11	4.20	4.25	4.25	4.26	4.30	4.29	4.32	4.38	4.39
Время, мин.		110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
pH	4.38	4.38	4.43	4.41	4.42	4.41	4.43	4.51	4.44	4.39	4.40

Синтез модифицированного гидроксибензол-метанального олигомера при t=80°C в соотношении полиэфирполиол: гидроксиметил гидроксибензол (1:1)=1:100моль/моль. Продолжительность синтеза

t=6 часов 15 минут, смесь имеет pH=7,82. Добавляли 2,5-фурандион 11,69 г (4,67 моль) до pH=3,09 (табл. 5).

Таблица 5.

Изменение pH при синтезе модифицированного гидроксибензол-метанального олигомера

Время, мин.	В смеси	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
pH	7,82	3.09	3.01	2,98	2,92	2,95	2,91	2,93	2,97	2,98	2,98
Время, мин.		130	140	150	170	180	323	333	360	375 (в конце синтеза)	
pH	2,98	2,99	3.01	3.02	3.04	3.06	3.07	3.12		3.14	

Синтез модифицированного гидроксибензол-метанального олигомера при $t=70^{\circ}\text{C}$ в соотношении полиэфирполиол: гидроксиметил гидроксибензол (1:1)=1:100 моль/моль. Продолжительность синтеза

$\tau=7$ часов 30 минут, смесь имеет $\text{pH}=8,09$. Добавляли 2,5-фурандион 11,42 г (2,45 моль) до $\text{pH}=3,00$ (табл. 6).

Таблица 6.

Изменение pH при синтезе модифицированного гидроксибензол-метанального олигомера

Время, мин.	В смеси	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
pH	8.09	2,80	2,79	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,81	2,96	2,98
Время, мин.	170	180	230	260	290	320	350	380	400	420	В конце синтеза
pH	3.02	3.02	3.19	3.32	3.36	3.41	3.39	3.43	3.41	3.41	3.42

Анализ изменения pH во всех трех процессах синтеза показал, что во всех случаях величина pH увеличивалась в последние минуты синтеза. Можно предположить, что основной причиной этого является влияние воды, выделяющейся в процессе поликонденсации, или наличие двойной связи

и карбоксильной группы в цис-бутендиовую кислоте, а это означает, что цис-бутендиовая кислота добавляется в необходимом количестве до $\text{pH}=3$. На рисунке 3 приведен предположительный механизм процесса образования олигомера.

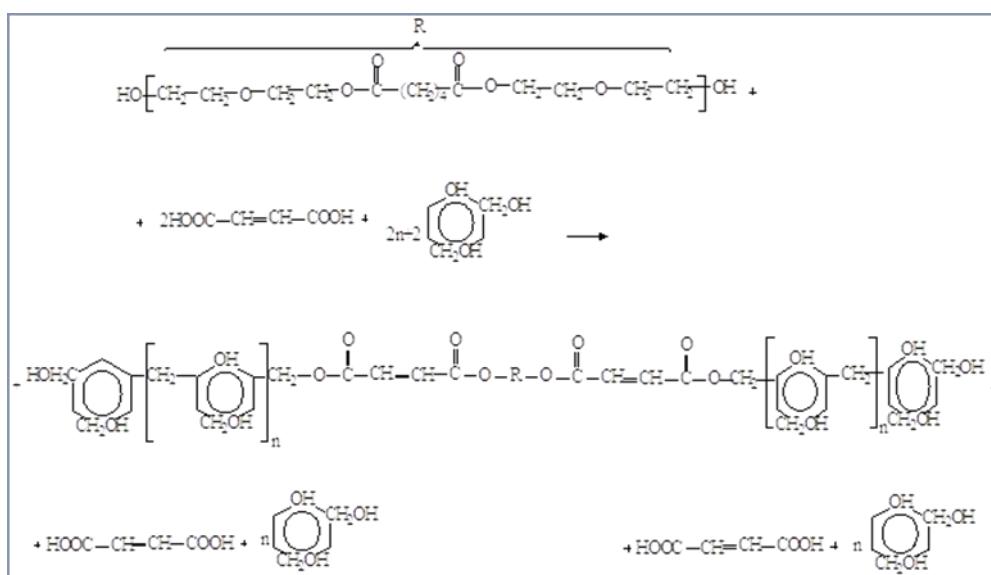


Рисунок 3. Схема процесса взаимодействия полиэфирполиола с гидроксиметил гидроксибензола в результате синтеза

Заключение

Кинетические параметры модифицированных гидроксибензол-метанальных олигомеров рассчитаны на основе продолжительности (времени) реакции, измеренные при различных температурах в процессе синтеза. Оптимальными условиями синтеза являются температура 95°C , $\text{pH}=3$. Установлена

реакция второго порядка, оценены энергия активации которая равна $E_a=43,5$ кДж/моль и термодинамические параметры (энталпия $\Delta H=39,74$ кДж/моль и энтропия $\Delta S=-222,84$ кДж/моль·К). На основании полученных результатов проанализирован синтез гидроксибензол-метанальных олигомеров и определен соответствующий механизм.

Список литературы:

1. Абдуллаева Н.Р., Амирсланова М.Н., Алиева Л.И., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А., Алиева Н.М. Исследование физико-химических и термических свойств фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами // Пластические массы. – 2018. – № 9–10. – С. 7–9.
2. Ерошенко В.Д., Фокин В.П., Овчинников А.Н., Ефименко А.А. Исследование кинетики процесса отверждения резольной фенолоформальдегидной смолы, модифицированной резорцинатом меди // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. – 2019. – №2. – С.48–54.
3. Исмаилов Р.И., Усманов М.Х., Махматкулова З.Х., Атабаев Ш., Брушлинский Н.Н. Огнезащитные полимерные и олигомерные антиприрены для модификации полиакрилонитрильных волокон // Пожаровзрывобезопасность. – Москва. – 2011. – Т. 20. – №6. – С. 16–19.

4. Магрупов Ф.А., Умаров Ш.А., Тохиров М.И., Раджабова З.Ф. Исследование условий образования модифицированных гидроксилсодержащим полиэфирполиолом феноло-формальдегидных олигомеров // Химия и химическая технология. – 2020. – №18. – С. 52–56.
5. Махсумов А.Г., Валеева Н.Г., Нуркулов Ф.Н., Бекназаров Х.С. 2,2'-пропенилокси азофенол в качестве красителя для полистирила. Патент № 06547. Реестр от 28.07.2021.
6. Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Бузин М.И. Фенолформальдегидные сopolимеры, содержащие карбовые группировки // Пластические массы. – 2019. – №11–12. – С. 10–16.
7. Мухамедгалиев Б.А., Абдукадиев Ф.Б., Исмаилов Р.И. Полимерные антиприрены // –Т. – ТАСИ. – 2022. – 189 с.
8. Ушков В.А., Сокорева Е.В., Славин А.М., Орлова А.М. Пожарная опасность резольных пенофенопластов и жестких пенополиуретанов // Промышленное и гражданское строительство. – 2014. №5. – С. 65–68.
9. Astarloa Aierbe G., Echeverria J.M., Martin M.D., Etxeberria A.M., Mondragon I. Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine // Polymer. – 2000. – №41. – P.6797–6802.
10. Berdnikova P.V., Zhizhina E.G., Pai Z.P. Phenol-formaldehyde resins: properties, fields of applications, and methods of synthesis // Catalysis in Industry. – 2021. – №2. – P. 119–124.
11. Florence M., Loustalot G., Larroque S., Grenier P. Phenolic resins: Study of the reactivity of the initial monomers towards formaldehyde at constant pH, temperature and catalyst type // Polymer. – 1996. – P. 939–953.
12. Hirano K., Asami M. Phenolic resins-100 years of progress and their future // Reactive & Functional Polymers. – 2013. – P. 256–269.
13. Ismailov R.I., Abdulkakharova M.I., Ismailov A.I., Mirzayev U.M. Obtaining some thermodynamic parameters containing metacrylate and allil groups containing in composition // Technical science and innovation. Tashkent. – 2020. №2. – P. 44–49.
14. Kamo N., Higuchi M., Yoshimatsu T., Morita M. Condensation reactions of phenolic resins IV: self-condensation of 2,4-dihydroxymethylphenol and 2,4,6-trihydroxymethylphenol (2) // Journal of Wood Science. – 2004. – Vol. 50. – P. 68–76.
15. Kamo N., Higuchi M., Yoshimatsu T., Ohara Y., Morita M.. Condensation reactions of phenolic resins IIh self-condensations of 2,4-dihydroxymethylphenol and 2,4,6-trihydroxymethylphenol (1) // Journal of Wood Science. – 2002. – Vol. 48. – P. 491–496.
16. Kmita A., Knauer W., Holtzer M., Hodor K., Piwowarski G., Rocznak A., Górecki K. The decomposition process and kinetic analysis of commercial binder based on phenol-formaldehyde resin, using in metal casting // Applied Thermal Engineering. – 2019.
17. Mirzayev U., Ayupova M., Mirzayeva M., Valeeva N.G. Investigation of the processes of complexation of biologically active substances and synthetic polymers // International journal of engineering sciences & research technology IJESRT. – India. – 2018. – №7. – P.12–17.
18. Monni J, Alvila L., Rainio J., Pakkanen T. Novel Two-Stage Phenol–Formaldehyde Resol Resin Synthesis // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. Vol. 103. – P.371–379.
19. Pan H., Shupe T.F., Hse Ch.Y. Synthesis and Cure Kinetics of Liquefied Wood/Phenol/Formaldehyde Resins // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. Vol. 108. – P. 1837–1844.
20. Shukla P., Yadaw S.B., Srivastava D. A Study on the Kinetics of Condensation Reaction of Phenol-Modified Cardanol–Formaldehyde Resin // International Journal of Chemical Kinetics. – 2010. – P. 380–389.
21. Zhang L., Wu F., Pu Ch. Mechanism of formation of chromium acetate(Cr^{3+})/phenol-formaldehyde resin prepolymercomplex and its compound cross-linking reaction with polymer for conformance control // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – Vol. 119. – P.675–683.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО БИТУМА

Тураев Файзулла Тожиевич

преподаватель

Каршинского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, Каршинская область, г. Мубарек

Бекназаров Хасан Сойибназарович

д-р техн. наук, проф., Заведующий кафедрой «Общее лечебное дело»,
Республика Узбекистан, Ташкентская область, г. Ангрен

E-mail: hasan74@mail.ru

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF MODIFIED BITUMEN

Faizulla Turaev

Lecturer

of the Karshi Engineering and Technology Institute,
Uzbekistan, Karshi region, Mubarek

Hasan Beknazarov

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of General Medicine,
Uzbekistan, Tashkent region, Angren

АННОТАЦИЯ

В работе изучены модификации битума с госсиполовой смолой. При модификации первоначально модифицировалась госсиполовая смола с карбамидом и с серой, потом с этим модифицированным веществом модифицировали битум. Структура и физико-механические свойства битума марки БНД 40/60 с модифицированной госсиполовой смолой исследовано SEM-анализом и элементным анализом. Установлено, что смесь 40/60 модифицированная госсиполовая смола/битум является рекомендуемым коэффициентом замещения для асфальтового вяжущего, так как увеличение отношения серы приводит к увеличению жесткости смеси, которая будет более подвержена растрескиванию при больших нагрузках.

ABSTRACT

The paper studies modifications of bitumen with gossypol resin. During modification, gossypol resin was initially modified with urea and sulfur, then bitumen was modified with this modified substance. The structure and physical and mechanical properties of bitumen grade BND 40/60 with modified gossypol resin were studied by SEM analysis and elemental analysis. It was found that the 40/60 modified gossypol resin/bitumen mixture is the recommended substitution ratio for asphalt binder, since an increase in the sulfur ratio leads to an increase in the rigidity of the mixture, which will be more susceptible to cracking under heavy loads.

Ключевые слова: карбамид, сера, модифицированная сера, госсиполовая смола, битум.

Keywords: urea, sulfur, modified sulfur, gossypol resin, bitumen.

Введение

Госсиполовая смола, амиды, амины и сера являются ключевыми веществами для производства модифицированного битума, используемого в промышленности по производству материалов для дорожных покрытий. Так например, карбамид, или мочевина, представляет собой соединение, которое содержит две аминогруппы (NH_2), связанные карбонильной (C=O) группой. Эта химическая структура делает ее высокореактивной с госсиполовой смолой в синтезе модифицированного госсиполовой смолы. Реакция между серой,

мочевиной и госсиполовой смолой приводит к образованию новых мостиковых соединений, которые имеют решающее значение для процесса сшивания и полимеризации, который создает сетчатую структуру смолы. Госсиполовая смола относительно недорога и широко доступна, что делает ее экономически эффективным выбором для крупномасштабного производства смолы. Эта доступность делает госсиполовую смолу предпочтительным вариантом для различных промышленных применений [1-3].

Амидные группы в мочевине участвуют в образовании связей с госсиполовой смолой и серой, что приводит к созданию новой структуры в смоле.

При этом отмечается, что уменьшение содержания мочевинного азота в целевом продукте способствует тому, что сера с госсиполовой смолой будет образовывать новые связи, что приводит к улучшению механических свойств, увеличению термической устойчивости, повышению прочности модифицированного битума [4,5].

В связи с этим вопрос разработки экономичных и экологически безопасных технологий модификации госсиполовой смолы, предназначеннной для получения битума, применяемого в асфальтовых смесях для дорожного строительства, стоит весьма актуально.

Целью настоящего исследования является изучение структуры и морфологии битума, модифицированного мочевиной и госсиполовой смолой, с применением сканирующей электронной микроскопии.

Экспериментальная часть

В исследовании использованы элементная сера производства ООО «Мубарекнефтегаз», побочный продукт с чистотой 99,9%, карбамид АО «Навои-азот», госсиполовая смола, отходы переработки

хлопкового масла и битум асфальтовый дорожный БНД 40/60 от Ферганского нефтеперерабатывающего завода.

Процесс модификации. При добавлении госсиполовой смолы к карбамиду и серы происходят химические реакции со связыванием серы с карбамидом, тип которых зависит от состава гosсиполовой смолы, карбамида и серы, а также от температуры нагревания и времени реакции. Полученную модифицированную смолу маркировали как ГКС-1.

Для этого в реактор, представляющий собой вертикальный стальной аппарат диаметром 25 мм, высотой 700 мм, снабженный рубашкой теплообмена, мешалкой, обратным холодильником и ловушкой, загружали 200 г молотой серы, 50 г карбамида и 100 г гosсиполовой смолы. Расплавленную серу, карбамид и гosсиполовую смолу перемешивали при температуре 145 °C в течение 3 часов. Ход реакции контролировали путем регистрации изменений вязкости во время процесса перемешивания. Затем образцам давали остыть с контролируемой скоростью 8-10 °C/мин. Продукт представляет собой твердую модифицированную гosсиполовую смолу черного цвета (Схема 1).

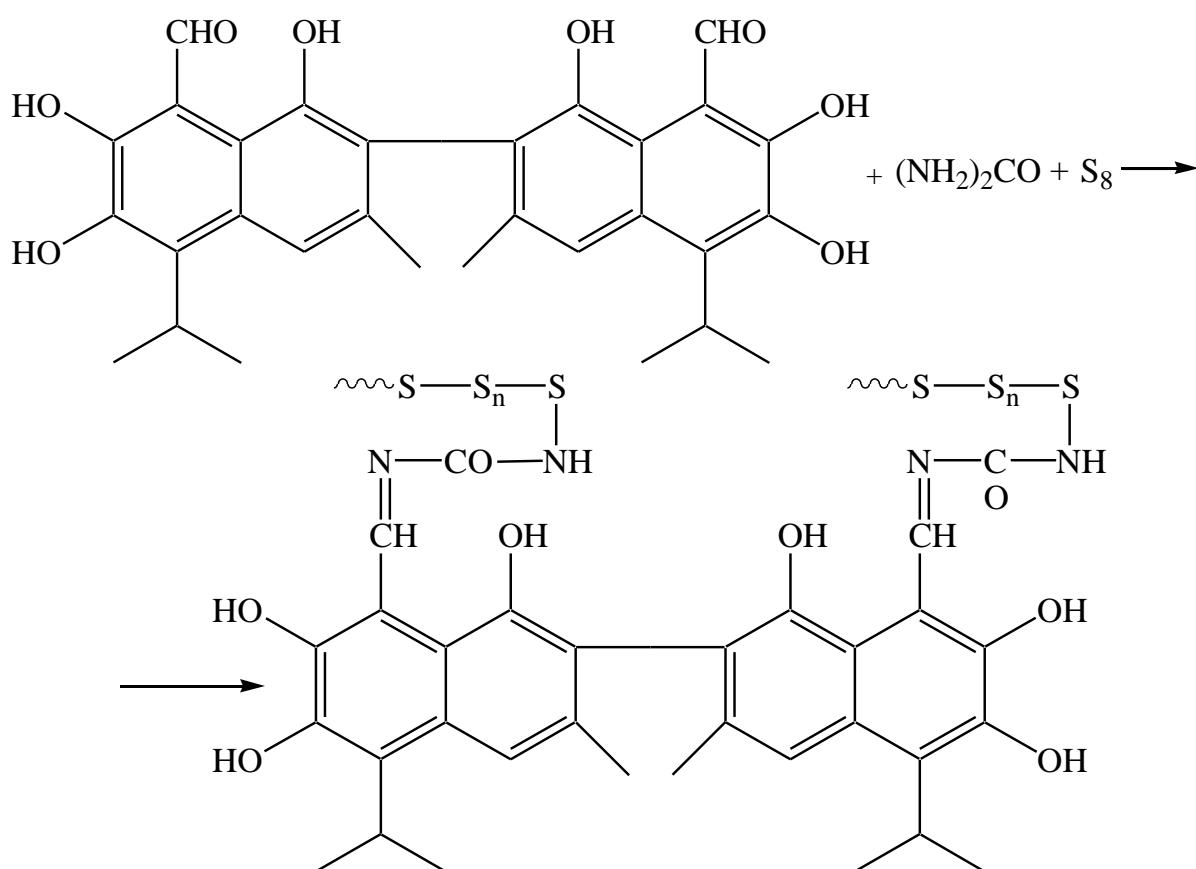


Схема 1. Схема реакции госсипола с карбамидом и серой

Модификации битума марки БНД 40/60 с ГКС-1, проводили перемешивая при температуре 180°C в реакторе, снабженном механической мешалкой и термометром для контроля температуры, и нагревали при интенсивном перемешивании до 185 °C

до образования однородной массы. Модифицированный битум маркировали под названием ГКСБ-1 (рис. 2).

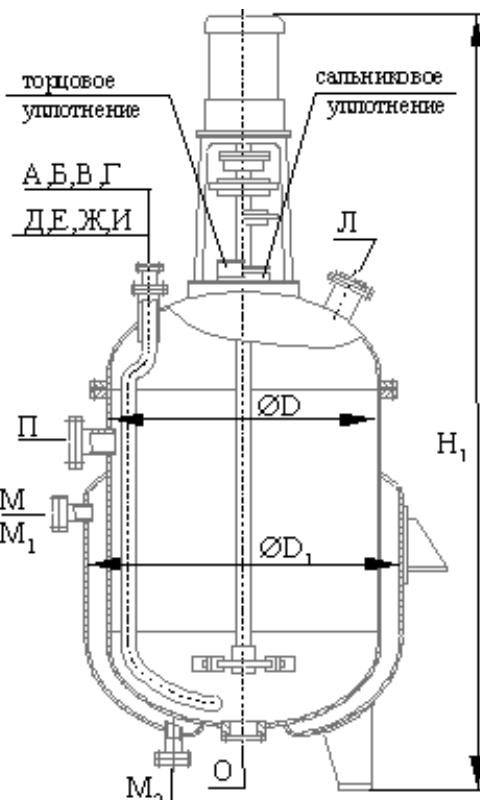


Рисунок 1. Реактор с рубашкой и мешалкой
А, Б, В, Г-загрузка ингредиентов, Л-место для обратного холодильника

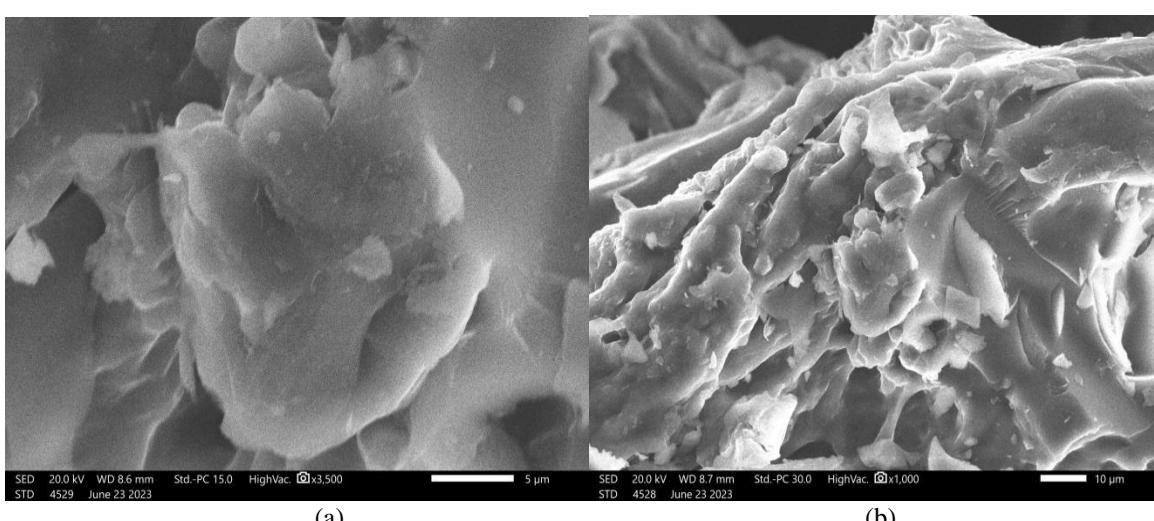
SEM и элементный анализ. Для изучения морфологии поверхности полученных образцов битума использовали сканирующий электронный микроскоп SEM-YEVO MA 10 (Zeiss, Германия). Это позволило получить информацию о структуре поверхности (внешняя морфология), элементном составе, а также кристаллической структуре образца.

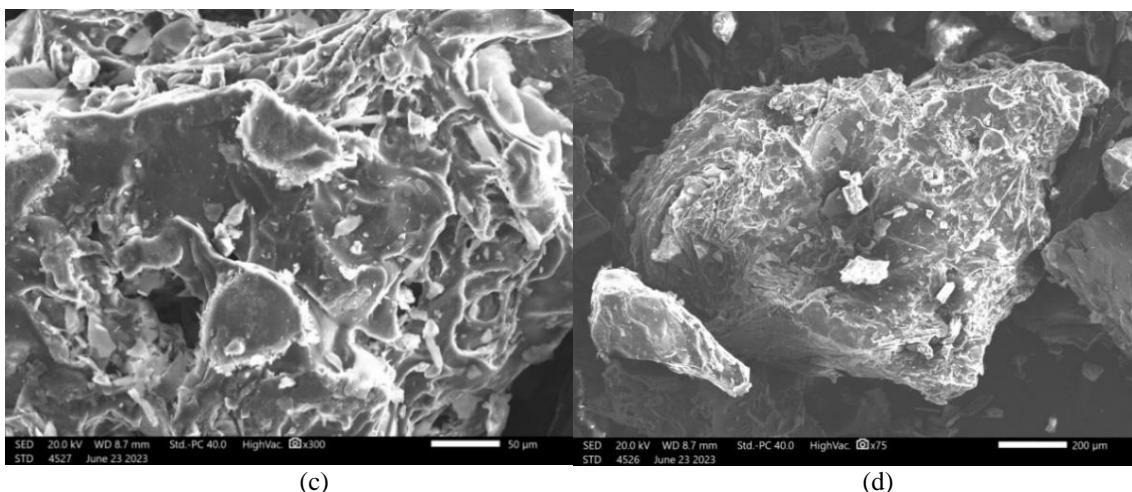
Результаты и обсуждение

Результаты анализа битума ГКСБ-1 с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и элементного анализа были получены изображения поверхности битума ГКСБ-1 при 5 мкм, 10 мкм, 50 мкм и 200 мкм (рисунки 2 а-д).

С помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионной приставкой были получены изображения поверхности образцов битума и проведен элементный анализ. Полученные СЭМ изображения приводятся на рисунках 2 (а-д).





*Рисунок 2. СЭМ-изображения поверхности битума ГКСБ-1:
а) 5 мкм б) 10 мкм; в) 50 мкм и д) 200 мкм*

Процентное содержание элементов в полученных образцах битума, показано на рисунках 3 и 4.

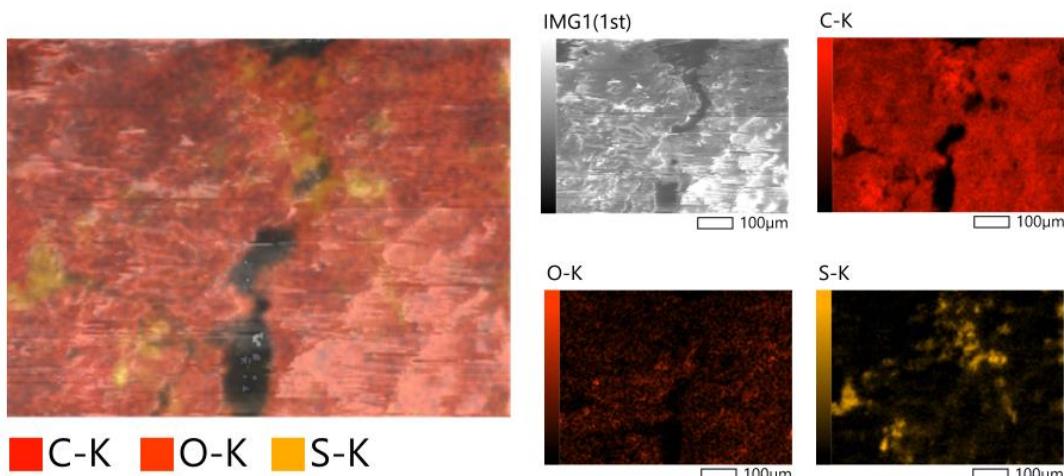


Рисунок 3. Элементный анализ поверхности ГКСБ-1

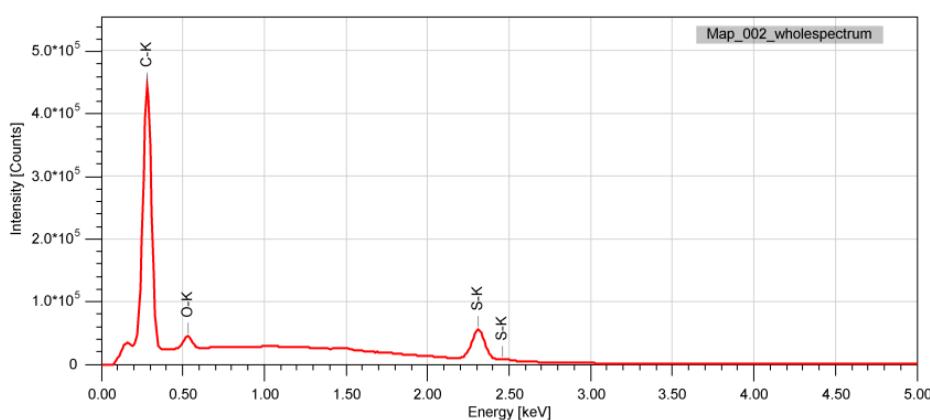


Рисунок 4. Элементный анализ основных элементов ГКСБ-1

Анализируя изображения битума ГКСБ-1 при увеличении 5 мкм, 10 мкм, 50 мкм и 200 мкм, можно наблюдать следующее:

На рисунке 1а приведении изображения при 5 мкм. На этом изображении видно, что полимерная

поверхность битума ГКСБ-1 имеет гладкую и однородную структуру. Это свидетельствует об отсутствии на поверхности материала посторонних частиц или остатков добавок. Это подтверждает, что поверхность полимера однородна и имеет хорошую

однородность, что является важным показателем ее физико-механических свойств.

На рисунке 1б приведены изображение поверхности образца при 10 мкм, при таком увеличении микроструктура поверхности битума видна более отчетливо. Однородная структура полимера становится видна более отчетливо, наблюдается наличие равномерно распределенных структур по поверхности. Никаких дефектов, таких как посторонние частицы или трещины, не обнаружено.

Увеличение 50 мкм: при таком увеличении микроструктуры и состояния на поверхности материала видны более отчетливо. Структура свидетельствует о стабильности и равномерном распределении полимерной матрицы. Отсутствие видимых дефектов на данном этапе подтверждает успешность модификации полимера и битума.

Увеличение 200 мкм: этот уровень увеличения позволяет оценить макроповерхность полимера и битума. Поверхность в целом однородная и не

имеет дефектов. Крупномасштабная структура материала однородна, что подтверждает полимерный состав одинаковой плотности.

Далее изучали реологические свойства полученных веществ. Полученные результаты по каждому параметру были четко зафиксированы и представлены в таблице 1. Данный анализ позволяет дать полную оценку качественным показателям битума и дает возможность сделать выводы по улучшению его эксплуатационных свойств.

Свойства битума должны соответствовать требованиям ГОСТ. Соответствующие стандарты ГОСТ для каждого измерения следующие:

- Глубина погружения иглы в битум определяется исходя из требований ГОСТ 11501-78;
- Относительное удлинение битума измеряют в соответствии с требованиями ГОСТ 11505-75;
- Температура размягчения битума определяется по ГОСТ 11506-73.

Таблица 1.

Реология битумов марки ГКСБ-1

Наименование показателей	Единица измерения	Значение показателей		
		По ГОСТу	Немодифицированный битум	Битум марки ГКСБ-1 (Образец №1)
Глубина проникновения иглы, при 25°C	0,1 мм	61-90	86	63, 73, 91
Температура размягчения (по кольцу и шару)	°C	Не менее 47	50	58
Удлинение при 25°C	см	Не менее 55	Более 70	73
				64

Определение глубины проникновения битума является важным показателем для оценки его твердости и пластичности. Глубина проникновения иглы в битум при температурах 25°C и 0°C в целом зависит от типа битума и степени его модификации. При изменении температуры изменяется и твердость битума, которая может существенно различаться в модифицированных битуках.

• Глубина проникновения иглы при 25 °C: при этой температуре битум находится в пределах своего нормального диапазона эксплуатационных характеристик, а значения, большие или равные глубине проникновения иглы, указывают на твердость битума.

• Глубина проникновения иглы при 0°C: Битум значительно затвердевает при низких температурах, и ожидается, что глубина проникновения иглы уменьшится. Это важно для оценки эластичности и твердости битума в холодных условиях.

Эта информация важна для анализа различий между модифицированным и немодифицированным битумом и показывает, как битум ведет себя при низких и высоких температурах.

Список литературы:

1. Lu X., Isacsson U., Ekblad J. "Phase separation of SBS polymer modified bitumens // Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 11, 1999, p. 51-57.

Заключение

На основании результатов проведенного электронно -микроскопического и элементного анализа можно отметить, что снимки битума марки ГКСБ-1 при различных кратностях увеличения показывают, что вещество однородное, гладкое, не содержит посторонних включений. Это свидетельствует о том, что модифицированный битум обладает высокими качественными свойствами. Эти наблюдения подтверждают улучшение физико-химических свойств битума и его пригодность для использования в промышленности и строительстве. По реологическим данным, испытуемые вещества соответствует ГОСТу и не уступает используемому битуму БНД 40/60, применяемого в дорожном строительстве. Использование местных сырьевых ресурсов, таких как госсиполовая смола и сера приводят к уменьшению стоимости битума. Предлагаемая модифицированная смесь мочевины и госсиполовой смолы для получения битума, может стать альтернативой для традиционных битумов, применяемых в асфальтовых покрытиях дорожного полотна.

2. Read J., Whiteoak D., The Shell Bitumen handbook. Shell Bitumen, Fifth edition, 2003, pp. 85-87.
3. Becker Y., Mendez M.P., Rodriguez Y. Polymer modified asphalt. Vision Tecnologica 2001; 9(1):39-50.
4. Tayfur S., Ozen H., Aksoy A. Investigation of rutting performance of asphalt mixtures containing polymer modifiers. Construction and Building Materials 2007; 21(2): 328-337.
5. Burenina, O.N., Kopylov, V.E., Andreeva, A.V. et al. Prospects for the Use of Sulfur for the Modification of Road Bitumen and Production of Asphalt Concrete from Local Raw Materials with an Improved Set of Technical Properties. Inorg. Mater. Appl. Res. 14, 1082–1087 (2023).
6. Тураев Х.Х., Аманова Н.Д., Хайитова Ж.М., Махмудова Ю.А., Ахадов Б.Б. Модификация серы госсиполовой смолой или пиролизным дистиллятом и получение серного бетона // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2022. 4(97). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/13539>
7. Росилов М.С., Бекназаров Х.С., Чўлиев Ж.Р. Синтез органических модификаторов для получения серобитума // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2025. 2(131). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/19218>
8. Эшанкулов Х.Н., Тураев Х.Х., Умбаров И.А., Бекназаров Х.С._Модификация битума серой и натуральным каучуком и его ик-спектральный анализ // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Эшанкулов Х.Н. [и др.]. 2022. 12(105). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14658>
9. Мирвалиев З.З. Исследование госсиполовой смолы, ее фракции и новых производных на процесс термоокислительную деструкцию каучука // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2020. 11(80). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10918>
10. Джалилов А.Т., Бекназаров Х.С., Тураев Ф.Т. Исследование модификации дорожного битума элементной серой // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2019. № 2 (59). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/6978>

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 3(129)
Март 2025

Часть 2

Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

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

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного
оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 1

16+