

Austrian Journal of Technical and Natural Sciences

**Nº 3–4 2016
March–April**



«East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH

**Vienna
2016**

Austrian Journal of Technical and Natural Sciences

Scientific journal

№ 3–4 2016 (March–April)

ISSN 2310-5607

Editor-in-chief	Hong Han, China, Doctor of Engineering Sciences
International editorial board	Andronov Vladimir Anatolyevitch, Ukraine, Doctor of Engineering Sciences Bestugin Alexander Roaldovich, Russia, Doctor of Engineering Sciences Frolova Tatiana Vladimirovna, Ukraine, Doctor of Medicine Inoyatova Flora Ilyasovna, Uzbekistan, Doctor of Medicine Kushaliyev Kaisar Zhalitovich, Kazakhstan, Doctor of Veterinary Medicine Mambetullaeva Svetlana Mirzamuratovna, Uzbekistan, Doctor of Biological Sciences Nagiyev Polad Yusif, Azerbaijan, Ph.D. of Agricultural Sciences Nemikin Alexey Andreevich, Russia, Ph.D. of Agricultural Sciences Nenko Nataliya Ivanovna, Russia, Doctor of Agricultural Sciences Skopin Pavel Igorevich, Russia, Doctor of Medicine Suleymanov Suleyman Fayzullaevich, Uzbekistan, Ph.D. of Medicine Zhanadilov Shaizinda, Uzbekistan, Doctor of Medicine
Proofreading	Kristin Theissen
Cover design	Andreas Vogel
Additional design	Stephan Friedman
Editorial office	European Science Review “East West” Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH, Am Gestade 1 1010 Vienna, Austria
Email:	info@ew-a.org
Homepage:	www.ew-a.org

Austrian Journal of Technical and Natural Sciences is an international, German/English/Russian language, peer-reviewed journal. It is published bimonthly with circulation of 1000 copies.

The decisive criterion for accepting a manuscript for publication is scientific quality. All research articles published in this journal have undergone a rigorous peer review. Based on initial screening by the editors, each paper is anonymized and reviewed by at least two anonymous referees. Recommending the articles for publishing, the reviewers confirm that in their opinion the submitted article contains important or new scientific results.

East West Association GmbH is not responsible for the stylistic content of the article. The responsibility for the stylistic content lies on an author of an article.

Instructions for authors

Full instructions for manuscript preparation and submission can be found through the “East West” Association GmbH home page at: <http://www.ew-a.org>.

Material disclaimer

The opinions expressed in the conference proceedings do not necessarily reflect those of the «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH, the editor, the editorial board, or the organization to which the authors are affiliated.

© «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH

All rights reserved; no part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without prior written permission of the Publisher.

Typeset in Berling by Ziegler Buchdruckerei, Linz, Austria.

Printed by «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH, Vienna, Austria on acid-free paper.

Section 1. Biology

*Jafarova Shafiga Maharram,
Baku State University
Doctorant of Baku State University
E-mail: alisaleh@rambler.ru*

Population — level impact of regional anthropogenic factors on birds

Abstract: Study of population — level impact of regional anthropogenic factors on birds is the first initiative. It has been determined in the proximity of Baku in recent years that birds belonging to the same type in the same territory and in the same year may have 1–5 populations [9]: resident or sedentary, those coming for reproduction, coming for wintering, coming for food and migrant populations. It has been known that positive and negative impacts of anthropogenic factors are typical. It is impossible to protect regional diversity without taking all these into consideration.

The article is the result of ornithological studies conducted in Guba — Altiaghaj forests in 2013–2015 by the author. The main objective is to identify the impacts of anthropogenic factors on birds in the region and assist in eliminating negative conditions. We have taken into consideration some concepts of G. T. Mustafayev in order to achieve the goal put forward: 1-Existence of parallelism between quality and quantity of residential area of fauna with its anthropogenic “evolution; 2-the principle of need for the study of diversity of regional populations of species; 3 — the principle of multi-parametric nature in the ecological assessment of fauna; 4 –attitude of people to the fauna all over the world and the principle of keeping its opposite in the background; 5 — the principle on all communities from nature to family being for the sustainable development [3, 4].

Keywords: anthropic, anthropogenic, positive, negative, modification, transformation, sustainable development.

The materials of the area where we have conducted field studies show that most of the measures implemented under the guise of improvement negatively affects the protection of bio-diversity. In XVI –XIX centuries, it was in this way in all the countries of the world and now, it is so. [6] Developed countries have realized since 1950s that the Earth no longer endures the negative impact of people. Only after this, International care has begun for the protection of environment, as well as, bio-diversity. However, there are still failures among successes [5]. There is no such a town, settlement and village in the region where we have conducted studies that natural forests around them remain in their initial state. The territory in triangular shape among Gonagkand, Altiaghaj and Girdmanchay became a destroyed ecosystem [2]. Gonagkand administrative division is in the worst state (forests have been cut, soil erosion is in maximum limit, rivers are destroyed either by floods or turn to stone by drying). For example, tributaries of Valvalachay being higher than Tangaalti sometimes overwhelm or sometimes dry. There stays regressed bio-diversity in most places of rich landscape.

Impact of anthropogenic factors on landscape passes 2 milestones: 1 — modification or qualitative changes; 2 — transformation or quantitative changes [3]. Transformation goes through modification, either positively or negatively. Beginning the measures preventing changes in the modification phase brings success though late. The impact of population directly on the organism is called anthropic, and the impact made by changing its living condition is called anthropogenic [3]. For example, hunting is anthropic, but cutting forests is anthropogenic impact. Though how much hunting is hard, it causes quantitative changes in the fauna. However, cutting forests and growing agrarian economic products cause to the qualitative changes in the fauna.

In the territory where we have conducted field studies, about 100 species of birds were reproductively populated before the last 20–30 years [1, 9]. As a result of anthropic and anthropogenic factors on them, reproductive populations belonging to 19 species have been ruined. Now, those birds can be seen in times other than reproductions.

List 1

Birds deprived of reproduction in Guba — Altiaghaj forests:

1. *Ciconianigra* Linn., 1758 – Black stork
2. *Tadorna ferruginea* Pall., 1764 – Ruddy shelduck (or red duck)
3. *Pandion haliaetus* Linn., 1758 – osprey
4. *Pernis apivorus* Linn., 1758 – Honey – buzzard
5. *Milvus migrans* Bodd., 1783 – Black kite
6. *Accipiter gentilis* Linn., 1758 – Northern goshawk
7. *Buteo – buteo* Linn., 1758 – Common buzzard
8. *Hieraetus pennatus* Gm., 1788 – Booted eagle
9. *Aquila pomarina* Breh., 1811 – Lesser Spotted Eagle
10. *Neophron percnopterus* Linn., 1758 – The Egyptian vulture
11. *Aegypius monachus* Linn., 1766 – Cinereous vulture
12. *Gyps fulvus* Habl., 1783 – Gyps fulvus
13. *Falco subbuteo* Linn., 1758 – Eurasian hobby
14. *Perdix perdix* Linn., 1758 – Grey partridge
15. *Phasianus colchicus* Linn., 1758 – Caucasus pheasant
16. *Columba palumbus* Linn., 1758 – Common wood pigeon
17. *Columba oenas* Linn., 1785 – Stock dove
18. *Bubo bubo* Linn., 1758 – Owl
19. *Dendrocopos major* Linn., 1758 – Black woodpecker

All of 19 species of birds given in the list 1 are the objects of predators and hunting being chased for a long time. Now, the most difficult problem in our responsibility is to eliminate the sensitivity of birds to population. One of the causes emerging this problem must be acknowledge that it is related to the absence of the area protected under a special regime. Most of those birds now provide rare generation at Ismayilli State Nature Reserve in the neighborhood [7]. This fact clearly shows that reserves existing in the past should be considered as unimportant. They can at least keep the negative impact of population on the fauna in the stage of modification.

Most of birds remaining and providing generation in Guba — Altiaghaj forests are in the period of stagnation. Such kinds of birds are populations belonging to 56 species (56%).

List 2

Birds in the period of stagnation in Guba and Altiaghaj forests

1. *Circus cyaneus* Linn., 1766 – Hen harrier
2. *C. macrorius* Gm., 1771 – Pale or Pallid Harrier
3. *Accipiter nisus* Linn., 1758 – Sparrowhawk
4. *Falco tinnunculus* Linn., 1758 – Common kestrel
5. *Alectorischus* Gray, 1830 – Chukar partridge or chukar

6. *Coturnix – coturnix* Linn., 1758 – Quail
7. *Streptopelia turtur* Linn., 1758 – Turtle dove
8. *Asio otus* Linn., 1758 – Long-eared owl
9. *Otus scops* Linn., 1758 – European scops owl
10. *Athena noctua* Scop., 1769 – Little owl
11. *Strix aluco* Linn., 1758 – Tawny owl or brown owl
12. *Caprimulgus europaeus* Linn., 1758 – Nightjar
13. *Apus apus* Linn., 1758 – Common swift
14. *A. melba* Linn., 1758 – Alpine Swift
15. *Picus viridis* Linn., 1758 – Green woodpecker
16. *Lullula arborea* Linn., 1758 – Lullula arborea
17. *Alauda arvensis* Linn., 1758 – Eurasian skylark
18. *Anthus campestris* Linn., 1758 – Tawny pipit
19. *A. trivialis* Linn., 1758 – Tree pipit
20. *Motacilla cinerea* Tunst., 1771 – Grey wagtail
21. *Lanius collurio* Linn., 1758 – Red-backed shrike
22. *Oriolus oriolus* Linn., 1758 – Eurasian golden oriole
23. *Garrulus glandarius* Linn., 1758 – Eurasian jay
24. *Pica pica* Linn., 1758 – Common magpie
25. *Cinclus cinclus* Linn., 1758 – White-throated dipper
26. *Troglodytes troglodytes* Linn., 1758 – Eurasian wren
27. *Prunella modularis* Linn., 1758 – Dunnock
28. *Acrocephalus palustris* Bech., 1798 – Marsh warbler
29. *Sylvia hortensis* Gm., 1789 – Western Orphean warbler
30. *S. communis* Lath., 1787 – Gray warbler
31. *S. alchata* Hume., 1878 – Mountain warbler
32. *Phylloscopus collybita* Vieil., 1817 – Common chiffchaff
33. *Ph. nitidus* Bechs., 1793 – Yellow-bellied warbler
34. *Regulus regulus* Linn., 1758 – Goldcrest
35. *Ficedula albicollis* Temm., 1815 – Collared flycatcher
36. *F. parva* Bechs., 1794 – Red-breasted flycatcher
37. *Muscicapastriata* Pall., 1764 – Spotted flycatcher
38. *Soxycolarubetra* Linn., 1758 – Whinchat
39. *Oenanthe oenanthe* Linn., 1758 – Wheatear
40. *Phoenicurus phoenicurus* Gm., 1774 – Black redstart
41. *Eritacus rubecula* Linn., 1758 – European robin
42. *Turdus philomelos* Brehm., 1831 – Song thrush
43. *T. viscivorus* Linn., 1758 – Mistle thrush
44. *Parus ater* Linn., 1758 – Coal tit
45. *P. caeruleus* Linn., 1758 – Blue tit
46. *Tichodroma muraria* Linn., 1766 – Wallcreeper
47. *Serthia familiaris* Linn., 1758 – Common treecreeper
48. *Passer montanus* Linn., 1758 – Eurasian tree sparrow
49. *Petronia petronia* Linn., 1766 – Rock sparrow
50. *Spinus spinus* Linn., 1758 – Eurasian siskin
51. *Carduelis carduelis* Linn., 1758 – Goldfinch
52. *Acanthis cannabina* Linn., 1758 – Common linnet
53. *Carpodacus erythrinus* Poll., 1770 – Common rosefinch

54. *Coccothrustescoccothrustes* Linn., 1758 – Hawfinch
 55. *Emberizacia* Linn., 1766 – Rock bunting
 56. *E.hortulana* Linn., 1758 – Ortolan

The main anthropic reason for birds being in the period of stagnation in modern era is hunting, chasing predatory birds knowing them as dangerous and firing weed jungles that don't have scientific basis. Negative impacts of anthropogenic factors changing the living conditions of birds are more. These factors include cutting forests and bushes, involvement of raw land into agrarian economy, expansion of irrigation system, chemical protection methods against pests and mono-cultural plant diseases are the remains of destroying impacts on ecosystem. Frightened birds are still in the period of stagnation. Regional thickness of populations of such birds is in difficulty toward progress though it is said to be regress, they still prefer to hide themselves and their offspring, and they search safe condition for making nests, even keep safe distance while flying in the air.

Population belonging to 25 species (25%) among birds that we have listed achieved in catching the path of progressive development according to their thickness. Study of such birds can give direction to restore the thickness of modern populations.

List 3

Birds living a progressive life in Guba — Altiaghaj forests:

1. *Columbia livia* Gm., 1789 – Rock dove
2. *Streptopeliadecaocto* Feiv., 1838 – Eurasian collared dove
3. *Cuculuscanorus* Linn., 1758 – Common cuckoo
4. *Apusapus* Gray, 1830 – Common swift
5. *Dendrocopos major* Linn., 1758 – Great spotted woodpecker
6. *Ptyonophrognerupectris* Scop., 1769 – Crag martin
7. *Hirundorustica* Linn., 1758 – Barn swallow
8. *Delichonurbica* Linn., 1758 – Martin
9. *Galeridacristata* Linn., 1758 – Crested lark
10. *Alaudaarvensis* Linn., 1758 – Eurasian skylark
11. *Motacilla alba* Linn., 1758 – White wagtail

12. *Sturnusvulqaris* Linn., 1758 – Common starling
13. *Corvuscornix* Linn., 1758 – Hooded crow
14. *Pica pica* Linn., 1758 – Common magpie
15. *Sylvia communis* Lath., 1787 – Common whitethroat
16. *Muscicapastriata* Pall., 1764 – Spotted flycatcher
17. *Turdusmerula* Linn., 1758 – Common blackbird
18. *Parusmaior* Linn., 1758 – Great tit
19. *Sittaeuropaea* Linn., 1758 – Wood nuthatch
20. *S.neumayer* Mich., 1830 – Western rock nuthatch
21. *Passer domesticus* Linn., 1758 – House sparrow
22. *Fringillacoelebs* Linn., 1758 – Common chaffinch
23. *Chlorischloris* Linn., 1758 – European greenfinch
24. *Emberizacalandra* Linn., 1758 – Corn bunting
25. *E.melanocephalo* Scop., 1769 – Black-headed Bunting

Streptopeliadecaocto, *Hirundorustica* and *Passer domesticus* among the birds that are in progressive development live fully sinanthropus, and *Columbus livia*, *Apusapus*, *Delichonurbica*, *Turdusmerula* and *Sturnus vulgaris* live semi- sinanthropus life. There are those that are partially sinanthropus (*Motacilla alba*, *Corvuscornix*, *Pica pica*). Fully sinanthropus birds have rejected reproduction in natural condition, they give breeding only in seliteb landscape. Cutting forests and forming seliteb biotope in its place strengths and spreads sinanthropism. Keeping bushes instead of forests expands the spread of typical bush birds (*Cuculuscanorus*, *Sylvia communis*, *Emberizamelanocephalo*). *Cuculuscanorus* having reproduction parasitism prefers the nests of bush birds [8]. Cutting forests in steep slopes strengths land erosion, and the remaining rocks involves typical birds (*Ptyonoprognerrupectris*, *Sittaneumayer*). Formation of fields, grass and meadows in valleys and gorges where forests are cut involve outdoor birds: *Galeridacristata*, *Alaudaarvensis*, *Emberizacalandra* etc. The reasons for achieving progressive way by populations referring to some species of dendrophile birds is the formation of orchards, parks and roadside green zones: *Dendrocopos major*, *Corvuscornix*, *Pica pica*, *Muscicapastriata*, *Sittaeuropaea*, *Fringillacoelebs*, *Chlorischloris*.

References:

1. Gambarov K. M., Materials on avifauna of the southern part of Main Caucasus Range and adjacent lowlands//Ins. of Zoology of Azerbaijan SSR, Baku 1954, volume 17. P. 57–112.
2. Jafarova Sh. M., Biotopic occupancy of reproductive birds in Guba — Altiaghaj mountain woodland//Bulletin of the Kostroma State University, 2014, v. 20, Main issue, No. 7, December P. 86–88.
3. Mustafayev G. T., Birds of terrestrial ecosystems in Azerbaijan//Moscow, MSU, 1985. P. 54.
4. Mustafayev G. T., The parameters of a comprehensive environmental assessment of vertebrates in dry areas//Zoological Society of Azerbaijan, I congress, Baku, "Elm", 2003. P. 466–470.
5. Mustafayev G. T., Mammadov A. T., Secrets of nature. Baku, "Elm", 2010. P. 292.

6. Mustafayev G. T., Sadigova N. A., Isgandarov T. M., Taxonomy and geography of the fauna of Azerbaijan (vertebrates)//Baku, BSU, 2011. P. 207.
7. Mustafayev G. T., Ismayilova T. R., Avifauna of Ismayilli Reserve. Baku, "Nasir", 2006. P. 208.
8. Mustafayev G. T., Babayev I. R., Huseynov R. A., Monitoring of birds around Sangachal terminal. Baku, "Oghuz Eli" publishing house, 2015. P. 333.
9. Khanmammadov A. I., Mustafayev G. T., Land avifauna of north-east part of Azerbaijan//Izv.AN Azerbaijan SSR, Series of Biological Sciences, Baku, 1965, No.2. P. 33 –41.

*Mamedov Chingiz Agamusa,
Baku State University,
PhD, Associate professor
E-mail: m_chingiz@yahoo.com*

Changes of brain serotonergic system activity in the brains of Persian (Kura) sturgeon fingerlings (*Acipenser persicus*) in ontogeny

Abstract: The article presents the results of studies of serotonin-modulating anticonsolidation protein (SMAP) content, being in linear relations with serotonin level, in the brains of 0.5-gram, 1-gram, 2-gram, and 3-gram sturgeon fingerlings of 50 days and 70 days old. The studies are conducted with the ELISA-test with application of anti-SMAP polyclonal immunoglobulins. The results show that in the course of maturation of sturgeon fingerlings' brains, decrease of serotonergic system activity, bearing step-like character, is observed.

Keywords: serotonin-modulating anticonsolidation protein (SMAP), persian (Kura) sturgeon, maturation, brain.

*Мамедов Чингиз Агамуса оглу,
Бакинский Государственный Университет,
Доцент, кандидат биологических наук
E-mail: m_chingiz@yahoo.com*

Изменение активности серотонинергической системы головного мозга в раннем онтогенезе персидского (куринского) осетра (*Acipenser persicus*)

Аннотация: В статье приводятся результаты исследования содержания серотонин-модулируемого антиконсолидационного белка (СМАБ) в головном мозге полуграммовых, однограммовых, двухграммовых и трёхграммовых мальков и молоди персидского (куринского) осетра 50-и 70-дневного возраста. Получены данные, свидетельствующие о том, что в процессе созревания головного мозга мальков и молоди осетров наблюдается снижение активности серотонинергической системы, имеющее ступенчатый характер.

Ключевые слова: серотонин-модулируемый антиконсолидационный белок (СМАБ), персидский осетр, зрелость, головной мозг.

Введение

Серотонинергическая система играет важную роль в процессах пролиферации и дифференцировки клеточных элементов головного мозга. Серотонин-продуцирующие клетки [5, 1–188] появляются на очень ранних стадиях эмбриогенеза человека [7, 413–424] так же, как и серотониновые рецепторы [12, 653–662]. Столь раннее возникновение серотонинпродуцирующих клеток (локализующихся в ядрах шва ствола головного мозга млекопитающих) в период, когда медиаторные свойства серотонина не могут

быть реализованы вследствие недостаточной зрелости клеточных элементов центральной нервной системы, свидетельствует об участии этих клеток в регуляции пролиферации и дифференцировки клеток эмбриональных тканей. У крыс серотонинпродуцирующие нейроны ствола появляются одними из первых в головном мозге и играют ключевую роль в регуляции нейрогенеза [10, 7136–7139]. Серотонинпродуцирующие нейроны первыми из нейронов иннервируют примордиальную кортикальную пластинку, а серотонинергические волокна врастают в кортикальную

пластинку на пике митотического деления и созревания её клеточных элементов [8, 1–14]. С другой стороны, согласно данным J. M. Lauder и H. Krebs [11, 15–30], инъектирование ингибитора синтеза серотонина — парахлорфенилаланина — замедляло созревание нейронов в пренатальном онтогенезе, тогда как легкий стресс, способствующий выделению гормонов и серотонина, ускорял дифференцировку нейронов. Эти исследователи идентифицировали дифференциацию нейронов как результат прекращения клеточного деления, о котором они судили по уровню включения³ Н-тимидина. На непосредственное участие серотонина в регуляции дифференцировки нервных клеток также указывают результаты исследований других авторов [9, 246–252; 13, 255–265].

Исходя из сказанного, представлялось важным определение уровня активности серотонинергической системы головного мозга осетровых в раннем онтогенезе с целью установления соответствия степени зрелости и сформированности их центральной нервной системы требованиям естественных условий обитания.

Материал и методика

Исследования выполнены в 2013–2014 гг. на разновозрастных группах молоди персидского (куринского) осетра (*Acipenser persicus*), выращенных бассейновым методом в условиях Хыллинского осетрового рыбного завода Азербайджанской Республики. Мальки массой 0,5 г (n=9) и 1 г (n=7) были 50-дневного возраста, тогда как двухграммовые и трёхграммовые мальки были 50- (n=7) и 70-дневного (n=7) возраста.

Определение активности серотонинергической системы осуществляли путём иммунохимического измерения содержания серотонин-модулируемого антиконсолидационного белка (СМАБ) в белковых экстрактах головного мозга мальков осетров с использованием поликлональных иммуноглобулинов, полученных к этому белку. СМАБ был выделен ранее в Институте физиологии им. А. И. Караева (Баку) из головного мозга белых крыс, обладает молекулярной массой 126 кДа [4, 147–150] и лишён видовой специфичности.

При проведении исследований у мальков извлекали головной мозг и экстрагировали суммарные водорастворимые белки путём гомогенизации в стеклянных гомогенизаторах в 0,05 М фосфатном экстрагирующем буфере (pH 7,2), содержащем 0,3 М NaCl, 5 мМ ЭДТА и 0,1%-ный тритон X-100. Пробу центрифугировали при 6000 об./мин. в течение 15 минут и собирали супернатант. Концентрацию

экстрагированных белков измеряли методом Бредфорда с помощью 0,01%-ного раствора Кумасси ярко-голубого G-250 в спектрофотометре на длине волны 595 нм. Концентрацию экстрагированных белков доводили с помощью 0,1 М буфера трис-HCl (pH 8,6) до 20 мкг/мл и использовали в качестве антигенов при постановке непрямого твёрдофазного иммуноферментного анализа на полистироловых планшетах умеренного уровня связывания (Corning Incorporated, USA). Через 20 ч лунки четырёхжды отмывали 0,15 М раствором NaCl, содержащим 0,05%-ный твин-20 и наносили поликлональные иммуноглобулины к СМАБ, разведенные в соотношении 1: 40 в 0,01 М фосфатном буфере для антител (pH 7,2), содержащим 0,15 М NaCl и 0,05%-ный твин-20. Через 24 ч лунки вновь отмывали и наносили противокроличьи козы конъюгаты иммуноглобулинов с пероксидазой хрена (Кардиоцентр, Москва) в разведении 1: 6000 в буфере для антител. Через 3 ч лунки вновь отмывали и заливали субстратом — ортофенилендиамином — в концентрации 0,5 мг/мл в 0,05 М цитрат-фосфатном буфере (pH 4,5), содержащим 0,4 мг/мл перекиси водорода. Реакцию останавливали через 20 мин путём добавления в лунки 3 М раствора NaOH. Результаты реакции считывали с помощью фотометра для иммуноферментного анализа на длине волны 492 нм. Полученные результаты погруппно усредняли и сравнивали по t-критерию Стьюдента [3, 1–343].

Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований была выявлена следующая закономерность изменений в уровне СМАБ в головном мозге мальков осетров в зависимости от степени их зрелости. При сравнении 50-ти дневных мальков осетров весом 0,5 г, 1 г и 2 г было обнаружено резкое снижение содержания СМАБ у однограммовых мальков относительно полуграммовых (p<0,01), тогда как между однограммовыми и двухграммовыми мальками никакой разницы по уровню СМАБ обнаружено не было (Рис. 1).

Наряду с этим, также проводили сочетанное сравнение уровня СМАБ в головном мозге мальков осетров разного веса и возраста. При анализе содержания СМАБ у двухграммовых мальков, отобранных из популяции мальков 50-и 70-суточного возраста, а также у трёхграммовых мальков 58-и 70-суточного возраста была выявлена преобладающая роль степени зрелости (веса) над возрастом животных в детерминировании его значений. В частности, двухграммовые мальки осетров 50-и 70-суточного возраста имели

близкие значения СМАБ так же, как и трёхграммовые мальки 58-и 70-суточного возраста (Рис. 2). Вместе с тем, были обнаружены значительные различия между двухграммовыми 50-суточными и трёхграммовыми 58-суточными мальками ($p < 0,01$), а также между двухграммовыми 70-суточными и трёхграммовыми 70-суточными мальками осетров ($p < 0,01$; Рис. 2). В частности, двухграммовые мальки осетров

50-и 70-суточного возраста имели близкие значения СМАБ так же, как и трёхграммовые мальки 58-и 70-суточного возраста (Рис. 2). Вместе с тем, были обнаружены значительные различия между двухграммовыми 50-суточными и трёхграммовыми 58-суточными мальками ($p < 0,01$), а также между двухграммовыми 70-суточными и трёхграммовыми 70-суточными мальками осетров ($p < 0,01$; Рис. 2).

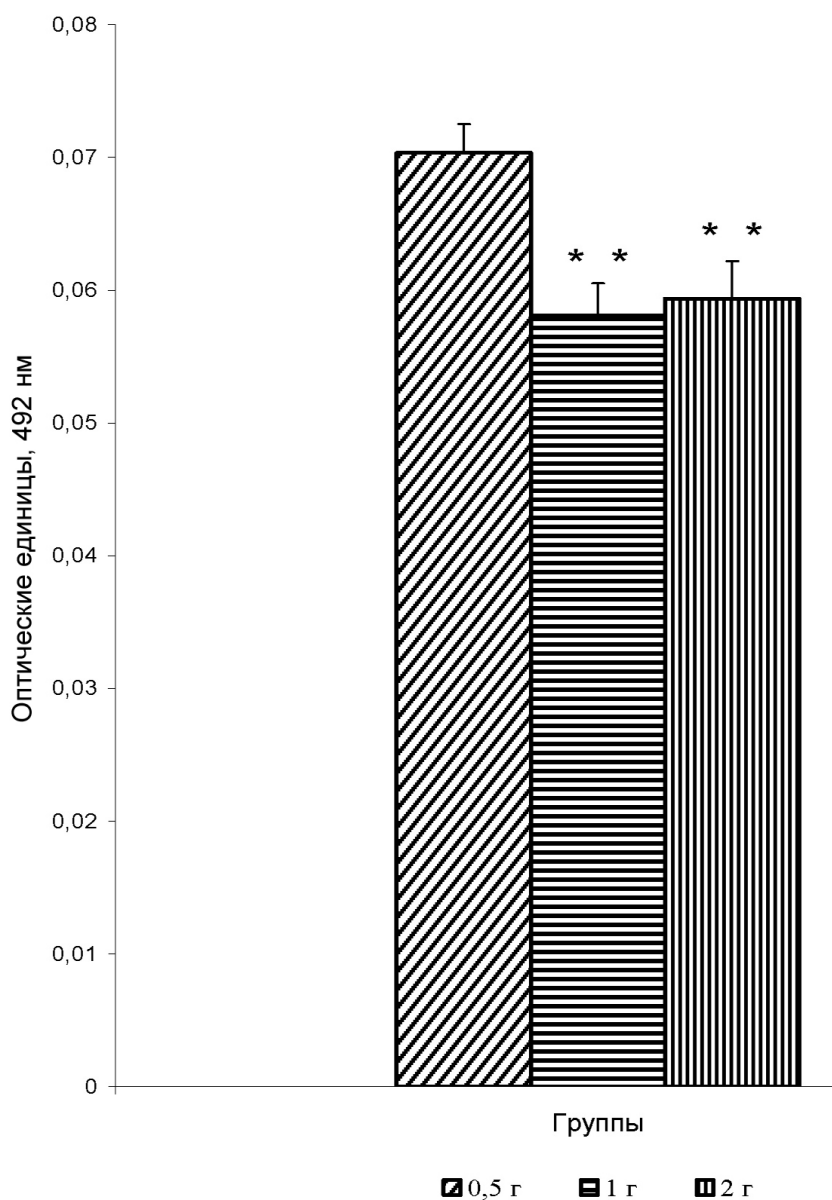


Рисунок 1. Содержание серотонин-модулируемого белка в головном мозге 50-ти дневных мальков осетров разного веса
Обозначения: ** – $p < 0,01$

При созревании мальков в интервале от полуграммовых к однограммовым животным наблюдается заметное ($p < 0,01$) снижение содержания СМАБ. Далее, при анализе уровня СМАБ у однограммовых и двухграммовых мальков происходит стабилизация значений этого показателя — они выходят на плато, тогда как при последующем развитии от двухграммовых

к трёхграммовым малькам вновь отмечается заметное ($p < 0,05$) падение уровня СМАБ.

Таким образом, на ранних этапах созревания головного мозга осетров в постэмбриональном онтогенезе от полуграммовых мальков к трёхграммовым наблюдается постепенное снижение активности серотонинергической системы. Выявленное снижение

активности серотонинергической системы отмечается в период значительного сокращения пролиферативной активности клеточных элементов головного мозга мальков осетров и интенсификации процессов их дифференциации и формирования структур головного мозга. В частности, возраст использованных в представленном исследовании животных

приходится на 6-ой период III этапа развития конечного мозга осетровых рыб, охватывающий интервал от 35-тых до 70-ых суток постэмбрионального развития [6, 253–257]. К этому этапу происходит образование всех основных зон и ядер конечного мозга осетровых, и дальнейшее развитие следует по пути дифференцировки образовавшихся структур.

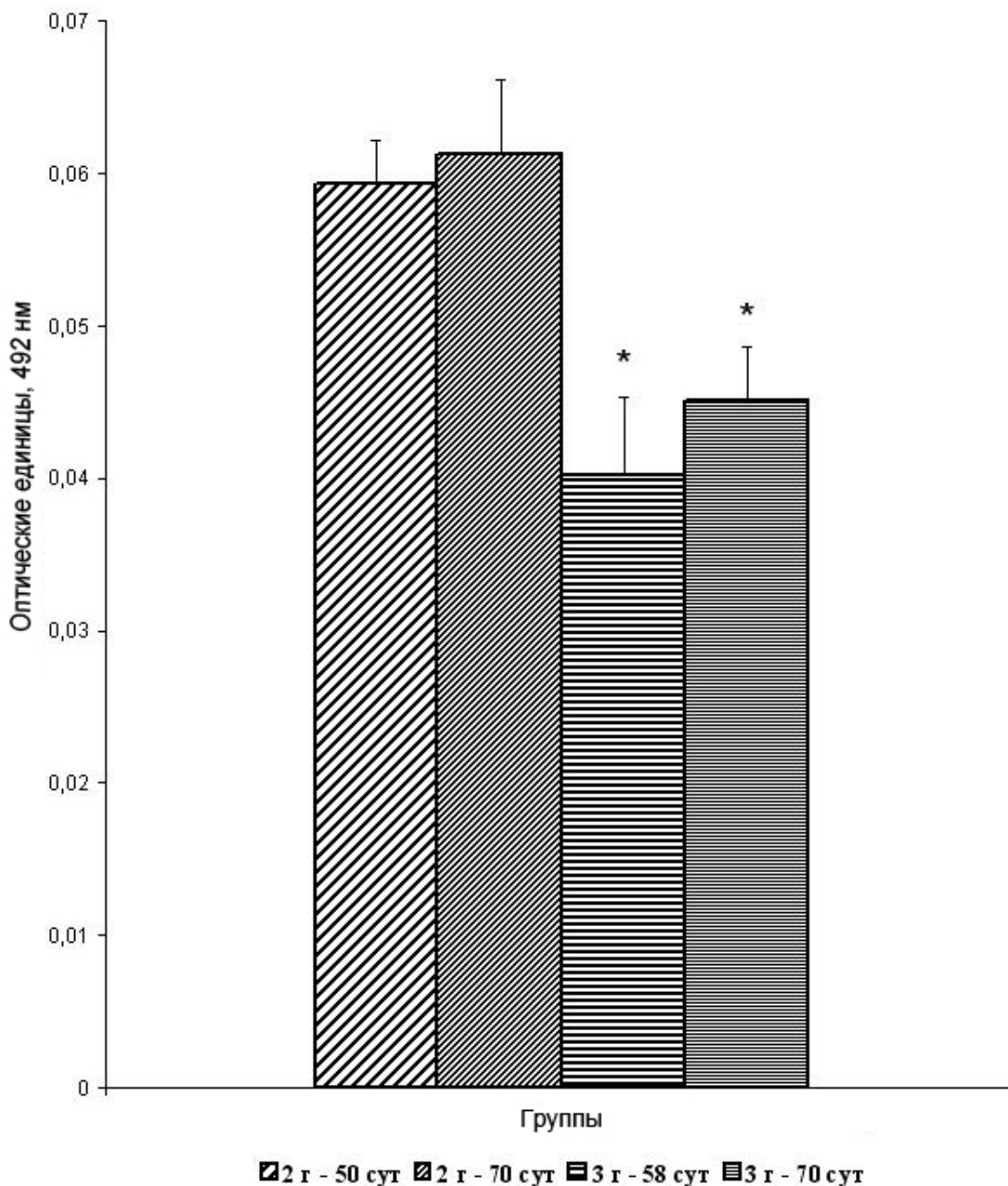


Рисунок 2. Изменение содержания серотанин-модулируемого белка в мозге мальков осетров в зависимости от веса и возраста
Обозначения: * – $p < 0,05$ относительно своего возраста

Снижение активности серотонинергической системы головного мозга мальков осетров в период интенсификации процессов дифференцировки его клеточных элементов и завершения их пролиферации, вероятно, обусловлено тем, что рецепторы серотонина 5-HT_{1A}, задействованные в регуляции

процессов дифференцировки клеток, обладают высоким уровнем аффинности (10^{-9} М) к серотонину, на три порядка превышающим аффинность рецепторов серотонина 5-HT_{2A} (10^{-6} М), ответственных за регуляцию пролиферации нервных клеток [7, 413–424].

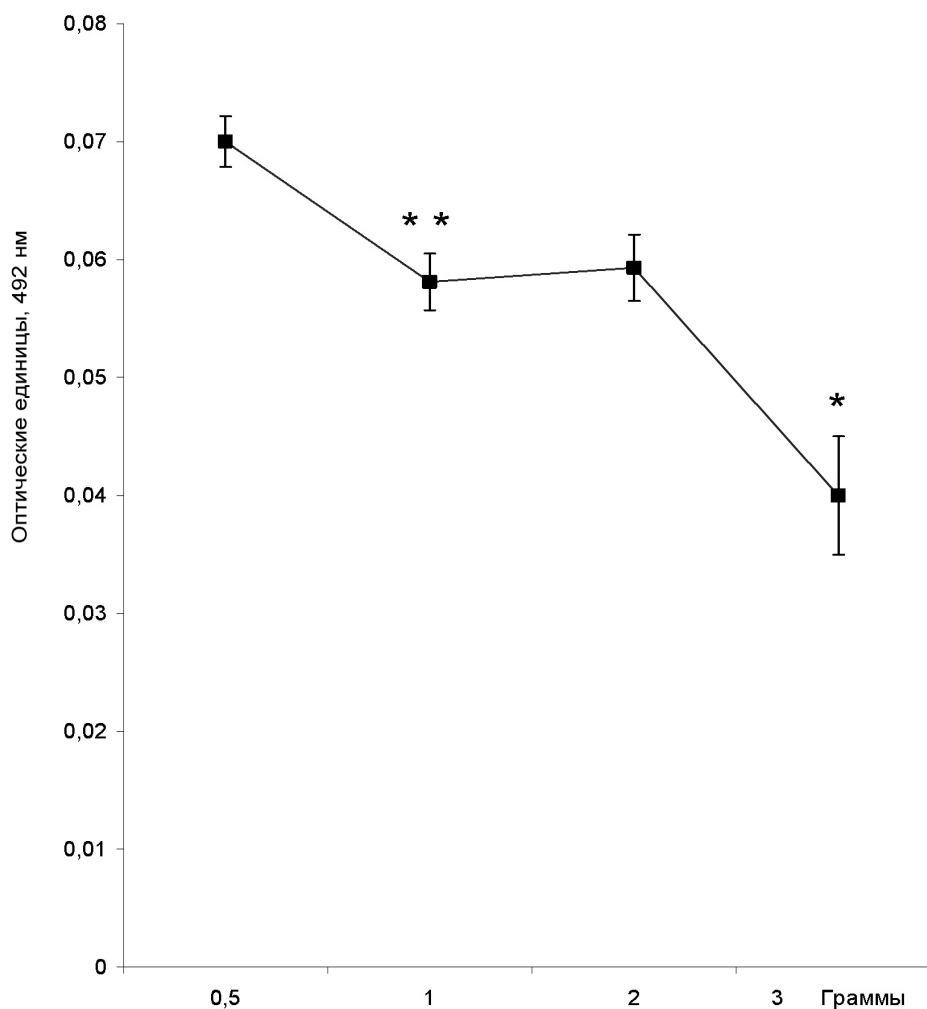


Рисунок 3. Зависимость уровня серотанин-модулируемого белка в мозге мальков осетров в зависимости от веса и возраста
Обозначения: * – $p < 0,05$ относительно своего возраста

В настоящее время одним из спорных вопросов при искусственном воспроизводстве осетровых является определение стадии их выпуска из рыбоводных заводов в естественные водоёмы. При этом за основной показатель принимается их вес (масса) и в нормативных документах предусмотрен выпуск молоди по достижении массы тела 2–3 г, считая при этом промысловый возврат равным 2–3% от количества выпускаемой молоди. Исходя из этих данных, предлагают выпускать молодь с большей массой (5–10 г) с тем, чтобы повысить уровень промыслового возврата до 5–10%. Впоследствии, однако, было обнаружено, что масса тела не может служить достаточным критерием для выпуска молоди осетровых из рыбоводных заводов. Исследования Р.Ю. Касимова [1, 1–136] и В.В. Лукьяненко с соавторами [2, 1–227] показали, что адекватным критерием для выпуска молоди, может быть возраст, поскольку он отражает сформированность её поведенческих и физиолого-биохимических показателей, способствующих лучшему

приспособлению и выживанию животных в природных условиях. С другой стороны, при выращивании осетровых на рыбоводных заводах в потомстве, полученной от одной самки, встречаются особи, отличающиеся темпами своего развития, т. е. в одновозрастной популяции встречаются как более крупные особи, так и особи меньшего размера, с меньшей массой.

Исходя из известной литературы регуляторной роли серотонина в отношении процессов дифференциации клеток [9, 246–252; 13, 255–265] выявленная динамика изменения уровня СМАБ позволяет проследить во временном масштабе характер этой регуляции. Рассмотрение этой динамики в процессе созревания головного мозга мальков осетров позволяет прийти к заключению о том, что снижение активности серотонинергической системы происходит не градуально, а имеет ступенчатый (на отрезке развития от однограммовых к двухграммовым малькам) характер. Вследствие регуляции серотонином процесса дифференровки, можно полагать, что аналогичному временному

характеру изменений также подчиняется динамика дифференциации клеточных элементов и созревания структур головного мозга мальков. Следовательно, по уровню активности серотонинергической системы головного мозга мальков осетров можно делать заключение о степени зрелости структур их головного мозга. Обнаруженная в данной работе закономерность может быть востребована в практике рыбководства для определения степени зрелости мальков осетров перед их выпуском в естественную среду обитания.

Выводы

1. Обнаружено резкое снижение содержания СМАБ у однограммовых мальков относительно

полуграммовых, тогда как между однограммовыми и двухграммовыми мальками никакой разницы по уровню СМАБ обнаружено не было.

2. При анализе содержания СМАБ у двухграммовых мальков 50- и 70-суточного возраста, а также у трёхграммовых мальков 58- и 70-суточного возраста была выявлена преобладающая роль степени зрелости (веса) над возрастом животных в детерминировании его значений.

3. Анализ содержания СМАБ у полуграммовых, однограммовых, двухграммовых и трёхграммовых мальков 50-дневного возраста указывает на ступенчатый характер снижения его уровня.

Список литературы:

1. Касимов, Р. Ю. Сравнительная характеристика поведения дикой и заводской молоди осетровых в раннем онтогенезе. Монография. – Баку: Элм, 1980.
2. Лукьяненко, В. И., Касимов, Р. Ю., Кокоза, А. А. Возрастно-весовой стандарт заводской молоди каспийских осетровых. – Волгоград: 1984.
3. Лакин Г. Ф. Биометрия. Монография. – М.: Высшая школа, 1973.
4. Мехтиев, А. А. Обнаружение в головном мозге крыс белка, обладающим антиконсолидационными свойствами // Бюллетень экспериментальной биологической медицины. – 2000. Т. 130, № 8.
5. Попова, Н. К., Науменко, Е. В., Колпаков, В. Г. Серотонин и поведение. – Новосибирск: Наука, 1978.
6. Рустамов, Э. К. Развитие конечного мозга осетровых рыб в раннем онтогенезе // Журнал эволюционной биохимии и физиологии. – 1987, Т. 23, № 2.
7. Azmitia, E. C. Modern views on an ancient chemical: Serotonin effects on cell proliferation, maturation, and apoptosis // Brain Res. Bulletin. – 2001, V. 56, № 5.
8. Dori, I., Dinopoulos, A., Blue, M. E., Parnavelasm, J. G. Regional differences in the ontogeny of the serotonergic projection to the cerebral cortex // Experimental neurology. – 1996, V. 138, № 1.
9. Hernandez, R. J. Serotonin as a neurotrophic factor in the fetal brain: Binding, capture and release in the centers of axonal growth // Gas. Med. Mex. – 1994, V. 130, № 1.
10. Klingman, D., Marshak, D. R. Purification and characterization of a neurite extension factor from bovine brain // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1985, V. 82, № 22.
11. Lauder, J. M., Krebs, H. Serotonin as a differentiation signal in early neurogenesis // Dev. Neurosci. – 1978, V. 1, № 1.
12. Lauder J. M., Wilkie M. B., Wu Ch., Singh S. Expression of 5-HT_{2A}, 5-HT_{2B} and 5-HT_{2C} receptors in the mouse embryo // Int. J. Develop. Neurosci. – 2000, V. 18, № 7.
13. Marois, R., Croll, R. P. Development of serotoninlike immunoreactivity in the embryonic nervous system of the snail *Lymnaea stagnalis* // J. Comp. Neurol. – 1992, V. 322, № 1.

Mamedova Aybeniz Gara,
Baku State University, PhD, Associate professor
E-mail: m_chingiz@yahoo.com

Fauna of infusoria in Hovsan and Sahil water purification plants of Absheron peninsula

Abstract: There is investigated the species structure and spread of infuzoria in two water purification plants (Hovsan and Sahil). 54 species related to 6 subclasses are revealed. The distribution of infusoria by biotopes, their role in the water purification and the relation of the species to saprobity are considered.

Keywords: macrobentos, infusoria, biotope.

Мамедова Айбениз Кара кызы,
Бакинский Государственный Университет,
Доцент, кандидат биологических наук,
E-mail: m_chingiz@yahoo.com

Фауна инфузорий в очистных сооружениях Говсаны и Сахиль Апшеронского полуострова

Аннотация: Исследованы видовой состав, распространения инфузорий в двух очистных сооружениях (Говсаны и Сахиль). Обнаружена 54 вида, относящихся к 6-ти подклассам. Рассматривается распределение инфузорий по биотопам, их роли в очистке сточных вод и отношение видов к сапробности.

Ключевые слова: макробентос, инфузории, биотоп.

Введение

Инфузории широко распространены в водоемах земного шара и обладают большой скоростью размножения. Наряду с другими простейшими инфузории играют существенную роль в трофических взаимоотношениях гидробионтов и составляют значительную долю общей продуктивности водоемов. Это касается инфузорий как планктона, так и макробентоса и перифитона.

Инфузории — один из наиболее широко распространенных компонентов биоценозов очистных сооружений. Исследованиями установлено, что инфузории составляют основную группу простейших в очистных сооружениях бытовых и промышленных сточных вод. Так, Дж. Курдс и А. Кокборн [3, 237–249] указывают для очистных сооружений Англии 67 видов цилиат. Н. В. Мамаева [2, 1–16] обнаружила в активном иле некоторых производственных очистных сооружений — 80 видов организмов, из которых инфузории составляли 50 видов. По данным Н. Н. Банина [1, 78–86] в активном иле петродворновых очистных сооружений инфузории представлены 79 видами. Такое значительное преобладание цилиат в активном иле очистных сооружений городских и частично производственных канализационных стоков стимулировало изучение видового состава, экологии инфузорий и их роли в процессе биологической очистки.

Не менее важное следствие фильтрационной деятельности инфузорий — осветление очищенной воды и уничтожение болезнетворных бактерий. Эта роль инфузорий была экспериментально доказана работами некоторых авторов [4, 335–367]. В результате проведенных экспериментов выявлено, что без инфузорий очистка оказывается некачественной. Наличием большого количества свободных бактерий очищенная вода остается мутным. После добавления установки культур инфузорий очистка в них резко улучшается и вода становится прозрачной.

Материал и методика

Исследования проводились в 2014–2015 гг. в очистных сооружениях Говсаны и Сахиль, производящей очистку стоков бытовых, промышленных и канализационных сетей. Пробы для изучения инфузорий были взяты посезонно из всех действующих отстойников (их всего 18). Для изучения сидячих форм инфузорий пробы были собраны (соскабливанием) из стенок отстойников. Одновременно в отстойниках в толще воды были подвешены предметные стекла.

Всего за период исследования собрано и обработано 120 проб, из которых 35 — перифитонные.

Для определения количества инфузорий использовалась мерная пипетка объемом 1 мл. Инфузории просчитывались в камере Богорова, под бинокляром в нескольких повторностях, после чего делали пересчет на м³ воды.

Результаты и обсуждение

В материале приводится видовой состав и распределение инфузорий в очистных сооружениях Говсаны и Сахиль. В результате исследований всего было обнаружено 54 видов инфузорий, относящихся к 6-ти подклассам. Как видно из таблицы 1, самое высокое разнообразие видового состава отмечено в аэротенках Говсанской аэроционной станции. Потом следует аэротенки Сахиль (соответственно, 38–36 вида). Наибольшее число видов инфузорий в очистном сооружении представлено гимностоматами (18 видов). По видовому разнообразию второе и третье места разделяются между представителями подклассов *Peritricha* (12 видов) и *Spirotricha* (8 видов). Следует отметить, что основное ядро видового состава инфузорий в очистных сооружениях Говсаны и Сахиль оказывается единым для большинства очистных сооружений большинство стран мира. Это объясняется близостью экологических условий и широкой эврибионтности большинства видов инфузорий. В составе фауны очистных сооружений встречаются также много представителей местной

фауны, которые активно участвуют в биологической очистке сточных вод (Таб. 1).

В пробах этих отстойников основной фон создавали представители подкласса *Peritricha*. Их массовое развитие было обнаружено на поверхности хлопьев ила, детрита, стенках отстойников и на других субстратах. Среди найденных перитрих представители рода *Vorticella* образовывали массовые популяции. По нашим наблюдениям обнаружено, что обильное развитие перитрих в очистном сооружении дает наилучшие результаты в очистке и осветлении сточных вод.

Появление хищных групп инфузорий (*Litonotus*, *Hemiophrys*, *Didinium* и др.) в очистном сооружении

совпадает со временем обильным развитием других цилиат, которые служат им пищей. Интенсивным потреблением других групп инфузорий, многие бактериоядные формы постепенно исчезают из биоценоза, в результате повышается степень мутности воды, подлежащие очистке. Уменьшение численности хищных форм обнаружены в самых последних отстойниках, где наблюдается сильное понижение численности других групп инфузорий, являющихся их пищевыми объектами. В этих отстойниках вода становится более чистой и в пробах доминируют представители перитрих.

Таблица 1. — Состав доминирующих видов инфузорий сточных вод в очистных сооружениях Говсаны и Сахиль

Виды инфузорий		Распространение		Сапробность
		Аэротенки		
		Говсаны	Сахиль	
1		2	3	4
Класс. Кинетофрагминифора				
Подкласс. Гимностомата				
1.	<i>Spathidium simplex</i>	+	–	0 – β
2.	<i>S. spathula</i>	+	–	α – β
3.	<i>S. modestum</i>	+	–	α
4.	<i>S. pectinatum</i>	+	–	β
5.	<i>Holophrya simplex</i>	+	+	β
6.	<i>Prorodon ovum</i>	+	–	α
7.	<i>Chaenea teres</i>	+	–	β – α
8.	<i>Coleps hirtus</i>	+	–	β – α
9.	<i>C. elongatus</i>	+	+	α
10.	<i>Lacrymaria popula</i>	+	–	P – α
11.	<i>Litonotus lamella</i>	+	–	α
12.	<i>L. fasciola</i>	+	+	α – β
13.	<i>Loxophyllum multiplicatum</i>	+	–	α
14.	<i>L. meleagris</i>	–	+	β – α
15.	<i>Hemiophrys fusidens</i>	–	–	α – β
16.	<i>Enchelys pupa</i>	+	–	α
17.	<i>Loxodes magnus</i>	+	–	α
18.	<i>L. rostrum</i>	+	–	β
Подкласс. Вестибулифера				
19.	<i>Colpoda cucullulus</i>	–	–	P – α
20.	<i>C. aspera</i>	+	–	α
21.	<i>Colpoda sp.</i>	+	–	α
22.	<i>Plagiopyla cucullio</i>	+	–	β
Подкласс. Гипостомата				
23.	<i>Chilodonella cucullulus</i>	–	–	α – β
24.	<i>Ch. uncinata</i>	+	–	α
25.	<i>Dysteria navicula</i>	–	–	α
26.	<i>Trochilia minuta</i>	+	–	α – β
27.	<i>Trochilia sp.</i>	–	–	β
Класс. Олигогименофора				

1		2	3	4
Подкласс. Hymenostomata				
28.	<i>Paramecium caudatum</i>	+	+	$P - \alpha$
29.	<i>P.aurelia</i>	+	-	$\alpha - \beta$
30.	<i>P.trichium</i>	+	+	p
31.	<i>Uronema marinum</i>	+	+	$\beta - \alpha$
32.	<i>U.nigricans</i>	+	-	$P - \alpha - \beta$
33.	<i>Cyclidium citrullus</i>	+	-	$p - \alpha$
34.	<i>C.cingulare</i>	+	+	$\alpha - p$
Подкласс. Peritricha				
35.	<i>Opercularia coarctata</i>	-	+	$\alpha - p$
36.	<i>Zoothamnium carinogammari</i>	-	-	α
37.	<i>Epistylis bimarginata</i>	-	-	$\alpha - \beta$
38.	<i>E. plicatilis</i>	-	-	$\alpha - \beta$
39.	<i>E.polenesi</i>	-	-	$\alpha - \beta$
40.	<i>Vorticella microstoma</i>	+	+	$\alpha - p$
41.	<i>V.alba</i>	-	-	$p - \alpha$
42.	<i>V. ovum</i>	+	-	α
43.	<i>V. striata var.octava</i>	-	-	-
44.	<i>V.microstoma var.tipica</i>	-	-	$\alpha - p$
45.	<i>V.campanula</i>	-	-	$\beta - 0$
46.	<i>V.nutans</i>	-	-	β
Класс. Polyhymenophora				
Подкласс. Spirotricha				
47.	<i>Metopus setosus v.minor</i>	+	+	p
48.	<i>Metopus sp.</i>	-	+	p
49.	<i>Spirostomum ambiguum</i>	-	+	α
50.	<i>Climacostomum virens</i>	+	+	β
51.	<i>Stentor polymorphus</i>	+	-	$\alpha - \beta - 0$
52.	<i>Strombidium styliferum</i>	+	-	$0 - \beta$
53.	<i>Stylonychia putrina</i>	+	+	β
54.	<i>S.pustulata</i>	+	-	β
ВСЕГО:		36	15	

При изучении распределения инфузорий в различных биотопах установлено, что каждый биотоп характеризуется определенным набором видов. Например, толща воды характеризуется массовым развитием равноресничных и некоторых спирально-ресничных форм. Этот биотоп можно считать зоной максимального органического загрязнения. Последнее характерно также для донных отложений (минеральные частицы, песок, органические взвешенные частицы и др.), где встречаются в основном полисапробные виды. Что касается отношения инфузорий к сапробности, то следует отметить, что основная часть цилиофауны изученных очистных сооружений составляют α , β и полисапробные виды (Таб. 1).

Изучение инфузорий имеет большое значение для фундаментальных биологических исследований, поскольку эти простейшие представляют собой

одновременно и клетку и целый организм. Многие инфузории используются в цитологических, физиологических, биохимических, генетических и других исследованиях в качестве удобной модели эукариотной клетки.

Вместе с тем изучение инфузорий важно и для научно-практических исследований, в частности экологических. Важная роль инфузорий в жизни водоемов в настоящее время не подлежит сомнению. Без всестороннего изучения биологии всех основных экологических групп морских и пресноводных инфузорий (микробентос, планктон, перифитон) невозможно решать проблемы сохранения чистоты и повышения биологической продуктивности водоемов.

Инфузории не только являются индикаторами загрязнения водоемов, но играют важную роль и в самом процессе биологической очистки воды. Благо-

даря своей большой численности и повсеместному распространению в Мировом океане инфузории — существенный фактор в регулировании численности бактерий и в уничтожении патогенных микроорганизмов. В частности, инфузории участвуют в создании

хлопьев активного ила, необходимых для полноценной биологической очистки воды. В экологическом аспекте изучение инфузорий (как морских, так и пресноводных) и оценка их роли в водоеме представляют большой теоретический и практический интерес.

Список литературы:

1. Банина Н. Н. Ciliata в очистных сооружениях бытовых и смешанных сточных вод/В сборнике «Простейшие активного ила» – М.: Наука, 1983.
2. Мамаева Н. В. Динамика фауны организмов активного ила в процессе очистки промышленных сточных вод. – Автореф. дисс., канд. биол. наук. – Л.: 1971.
3. Curds C. K., Cockburn A. Protozoa in biological sewage treatment process. II. Protozoa as indicators of the activated sludge process. – Water Res., 1969.
4. Curds C. K., Tey G. The effect of Ciliated Protozoa in the role of Escherichia coli in the activated sludge process. – Water Res., 1969.

Section 2. Mathematics

*Borisovskiy Ivan Petrovich,
Belgorod National Research University
Associate professor, Pedagogical Institute,
E-mail: i_brs@mail.ru*

Über einige Eigenschaften der Räume der Bootby-Wang-Zerlegung

Abstract: Im Artikel wird der Raum der Bootby-Wang-Zerlegung untersucht. Es werden zwei Lehrsetze bewiesen. Erstens, wenn der Raum der Bootby-Wang-Zerlegung dem Grundsatz der $2r+1$ – Untermannigfaltigkeiten ($r \geq 2$), die Φ – holomorph sind, genügend ist, so ist die Basis der Zerlegung die Hodge-Mannigfaltigkeit. Zweitens, der Raum der Bootby-Wang-Zerlegung ist dem Grundsatz der $2r+1$ – Flächen ($r \geq 2$), die Φ – holomorph sind, genügend dann und nur dann, wenn die Basis der Zerlegung eine räumliche Komplexform ist.

Keywords: Mannigfaltigkeit, Untermannigfaltigkeit, Untermodul, dual, fast-Kontaktstruktur, Bootby-Wang-Zerlegung.

Man sagt, die metrische fast-Kontaktmannigfaltigkeit P^{2n+1} entspreche dem Grundsatz der $2r+1$ – Untermannigfaltigkeiten ($1 \leq r < n$), die Φ – holomorph sind, wenn $\forall p \in P, \forall L \subset T_p(P), \dim L = 2r+1, \Phi(L) \subset L, \exists N \subset P - \Phi$ – invariante Untermannigfaltigkeit, so dass $p \in N, T_p(N) = L$. Im Fall, wenn man die Untermannigfaltigkeit immer geodätisch wählen kann, sagt man, die Mannigfaltigkeit P entspreche dem Grundsatz der $2r+1$ – Flächen, die Φ – holomorph sind.

Sei der Raum der Bootby-Wang-Zerlegung über die allgemeine Hodge-Mannigfaltigkeit dem Grundsatz der $2r+1$ – Untermannigfaltigkeiten, die Φ – holomorph sind, genügend. Da $\forall p \in P, L \subset T_p(P)$ – der ungeradezahlige Φ – invariante Unterraum ist, und $N \subset P - \Phi$ – invariante Untermannigfaltigkeit, so infolge seiner Φ – Invarianz sind die eigene Untermoduln der Enge Φ auf $X(N)$ in eigenen Untermoduln des Operators Φ beschlossen. Weiter werden wir glauben, dass die Indexe die Werte von 1 bis r durchlaufen. Wählen wir in $T_p(N)$ A – Reper $(p, \xi, v_1, v_2, \dots, v_r, v^1, v^2, \dots, v^r)$. Bezeichnen wir $j: T_p(N) \rightarrow T_p(P)$ – natürliche Einbettung. Im beliebigen A – Reper $(p, \xi, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n, \varepsilon^1, \varepsilon^2, \dots, \varepsilon^n)$ wird sie durch die folgenden Gleichungen gegeben:

$$j(v_\alpha) = C_\alpha^\alpha \varepsilon_\alpha;$$

$$j(v^\alpha) = C_\alpha^\alpha \varepsilon^\alpha;$$

$$j(\xi) = \xi.$$

Bezeichnen wir $(\theta, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_r, \theta^1, \theta^2, \dots, \theta^r)$ – Cobasis, die der Basis $(\xi, v_1, v_2, \dots, v_r, v^1, v^2, \dots, v^r)$ dual ist.

Dann

$$\omega^\alpha = C_\alpha^\alpha \theta^\alpha;$$

$$\omega_\alpha = C_\alpha^\alpha \theta_\alpha; \quad (1)$$

$$\omega = \theta.$$

Differenzieren wir (1.1) durch äußere Ableitung:

$$d\omega^\alpha = dC_\alpha^\alpha \wedge \theta^\alpha + C_\alpha^\alpha d\theta^\alpha.$$

Unter Berücksichtigung (1) und der erster Gruppe der Strukturgleichungen der metrischen fast-Kontaktstruktur, die auf dem Raum der Booby-Wang-Zerlegung induziert ist, haben wir

$$C_\alpha^\alpha d\theta^\alpha = (-dC_\alpha^\alpha + C_\alpha^b \omega_b^\alpha - \sqrt{-1} C_\alpha^a \theta) \wedge \wedge \theta^\alpha + B^{abc} C_b^\beta C_c^\gamma \theta_\beta \wedge \theta_\gamma. \quad (2)$$

Merken wir, dass

$$C_\alpha^\alpha C_\alpha^\gamma = \langle C_\alpha^\alpha \varepsilon_\alpha, C_b^\gamma \varepsilon^b \rangle = \langle j(v_\alpha), j(v^\gamma) \rangle = \delta_\alpha^\gamma.$$

Minimieren wir (2) durch C_α^γ , so ergibt

$$d\theta^\gamma = (-C_\alpha^\gamma dC_\alpha^\alpha + C_\alpha^\gamma C_\alpha^b \omega_b^\alpha - \sqrt{-1} \delta_\alpha^\gamma \theta) \wedge \wedge \theta^\alpha + B^{abc} C_\alpha^\gamma C_b^\beta C_c^\eta \theta_\beta \wedge \theta_\eta.$$

Bezeichnen wir

$$\theta_\alpha^\gamma = -C_\alpha^\gamma dC_\alpha^\alpha + C_\alpha^\gamma C_\alpha^b \omega_b^\alpha, \quad (3)$$

so ergibt

$$d\theta^\gamma = \theta_\alpha^\gamma \wedge \theta^\alpha - \sqrt{-1} \delta_\alpha^\gamma \theta \wedge \theta^\alpha + B^{abc} C_\alpha^\gamma C_b^\beta C_c^\eta \theta_\beta \wedge \theta_\eta. \quad (4)$$

Analogisch durch Differenzierung (1.2) ergibt

$$d\theta_\gamma = (-C_\gamma^\alpha dC_\alpha^\alpha - C_\gamma^\alpha C_\alpha^b \omega_b^\alpha + \sqrt{-1} \delta_\gamma^\alpha \theta) \wedge \wedge \theta_\alpha + B_{abc} C_\gamma^\alpha C_\beta^b C_\eta^c \theta_\beta \wedge \theta_\eta. \quad (5)$$

Merken wir, dass die äußere Differenzierung der Gleichung $C_\alpha^\alpha C_\alpha^\gamma = \delta_\alpha^\gamma$ ergibt:

$$C_\alpha^\alpha dC_\alpha^\gamma = -C_\alpha^\gamma dC_\alpha^\alpha.$$

Unter Berücksichtigung des ergibt

$$d\theta_\gamma = -\theta_\gamma^a \wedge \theta_\alpha + \sqrt{-1} \delta_\gamma^\alpha \theta \wedge \theta_\alpha + C_\gamma^a C_\beta^b C_\eta^c B_{abc} \theta^\beta \wedge \theta^\eta. \quad (6)$$

Weiter, gemäß (4) kann man die Gleichung (2) folgendermaßen darstellen

$$(dC_\gamma^a - C_\gamma^b \omega_b^a + \sqrt{-1} C_\alpha^a \theta_\gamma^\alpha) \wedge \theta^\gamma + (B^{abc} C_\alpha^a C_\beta^b C_\gamma^c - B^{abc} C_b^\beta C_c^\gamma) \theta_\beta \wedge \theta_\gamma = 0.$$

Angesichts der linearen Unabhängigkeit der Formen $\{\theta^\alpha, \theta_\beta\}$ und Cartan's Lemma gibt es solche Funktionen $\{C_{\alpha\beta}^a\}$, dass

$$1. B^{abc} C_b^\beta C_c^\gamma = C_\alpha^a C_\beta^b C_c^\gamma B^{abc}; \quad (7)$$

$$2. dC_\gamma^a - C_\gamma^b \omega_b^a + \sqrt{-1} C_\alpha^a \theta_\gamma^\alpha = C_{\alpha\beta}^a \theta^\beta; C_{[\alpha\beta]}^a = 0.$$

Die Beziehung (7.1) wird dargestellt

$$\left(\frac{1}{r} B^{abc} \delta_g^d - B^{abc} \delta_g^a\right) = C_b^\beta C_c^\gamma C_d^\alpha C_\alpha^g = 0.$$

Da diese Beziehung in Bezug auf $\{C_\alpha^a\}$ identisch erfüllen soll, angenommen, dass $r \geq 2$ ergibt $\frac{1}{r} B^{abc} \delta_g^d = B^{abc} \delta_g^a$.

Daraus gleich folgt, dass $B^{abc} = 0$, d. h. die Basis der Zerlegung — die Hodge-Mannigfaltigkeit ist. Wenn $r = 1$, so wird die Beziehung (7.1) automatisch erfüllt (beide seine Teile gleich Null). Also ist bewiesen

Lehrsatz 1. Wenn der Raum der Bootby-Wang-Zerlegung dem Grundsatz der $2r + 1$ – Untermannigfaltigkeiten ($r \geq 2$), die Φ – holomorph sind, genügend ist, so ist die Basis der Zerlegung die Hodge-Mannigfaltigkeit.

Sei die Mannigfaltigkeit P dem Grundsatz der $2r + 1$ – Untermannigfaltigkeiten, die Φ – holomorph sind, genügend. So wird (7.2) dargestellt

$$dC_\gamma^a - C_\gamma^b \omega_b^a + \sqrt{-1} C_\alpha^a \theta_\gamma^\alpha = 0.$$

Durch äußere Differenzierung dieser Beziehung unter Berücksichtigung (1) und der zweiten Gruppe der Strukturgleichungen ergibt

$$C_\beta^a d\theta_\alpha^\beta = C_\gamma^a \theta_\beta^\gamma \wedge \theta_\alpha^\beta + C_\alpha^b C_\beta^c C_d^\gamma (2B^{adh} B_{hbc} + A_{bc}^{ad} + 2\delta_b^a \delta_c^d) \theta^\beta \wedge \theta_\gamma + C_\alpha^b C_\beta^c C_\gamma^d B_{bcd}^a \theta^\beta \wedge \theta^\gamma - C_\alpha^b C_c^\beta C_d^\gamma B^{acd} \theta_\beta \wedge \theta_\gamma.$$

Weiter wird $r \geq 2$. angenommen. Laut dem bewiesenen Lehrsatz $B^{abc} = 0$, also $B_{bca}^d = B^{acd} = 0$.

So wird die letzte Beziehung dargestellt

$$C_\beta^a \theta_\alpha^\beta = C_\gamma^a \theta_\beta^\gamma \wedge \theta_\alpha^\beta + C_\alpha^b C_\beta^c C_d^\gamma (A_{bc}^{ad} + 2\delta_b^a \delta_c^d) \theta^\beta \wedge \theta_\gamma. \quad (8)$$

Durch die Differenzierung (4) ergibt $\Delta \theta_\alpha^\gamma \wedge \theta_\gamma = 0$, rAe $\Delta \theta_\alpha^\gamma = d\theta_\alpha^\gamma - \theta_\beta^\gamma \wedge \theta_\alpha^\beta + 2\theta^\gamma \wedge \theta_\alpha$.

Analogisch durch die Differenzierung (5) gilt $\Delta \theta_\gamma^\alpha \wedge \theta^\gamma = 0$.

Mit Hilfe der allgemeinen Cartan's Lemma ergibt, dass $\Delta \theta_\alpha^\gamma = \lambda_{\alpha\beta}^{\gamma\eta} \theta^\beta \wedge \theta_\eta$, so dass $\lambda_{[\alpha\beta]}^{\gamma\eta} = \lambda_{\alpha\beta}^{[\gamma\eta]} = 0$. Durch die Einsetzung in (8) folgt

$$C_\alpha^b C_\beta^c C_d^\gamma (A_{bc}^{ad} + 2\delta_b^a \delta_c^d) = -2\delta_\alpha^\gamma C_\beta^a + C_\phi^a \lambda_{\alpha\beta}^{\phi\gamma}.$$

Die letzte Beziehung wird dargestellt als

$$(A_{bc}^{ad} \delta_\alpha^a \delta_\beta^b \delta_\gamma^c + 2\delta_b^a \delta_c^d \delta_\alpha^a \delta_\beta^b \delta_\gamma^c + 2\delta_c^a \delta_b^d \delta_\alpha^a \delta_\beta^b \delta_\gamma^c - \lambda_{\alpha\beta}^{\phi\psi} \delta_b^a \delta_c^d) \times C_\phi^b C_\psi^c C_d^\gamma = 0.$$

Da sie in Bezug auf $\{C_\alpha^a\}$ identisch erfüllen soll, daraus ergibt

$$A_{bc}^{ad} \tilde{\delta}_{\alpha\beta}^{\phi\psi} + 2\tilde{\delta}_{bc}^{ad} \tilde{\delta}_{\alpha\beta}^{\phi\psi} - \lambda_{\alpha\beta}^{\phi\psi} \tilde{\delta}_{bc}^{ad} = 0.$$

Minimierung durch Indexe (α, ϕ) и (β, ψ) ergibt

$A_{bc}^{ad} = A \tilde{\delta}_{bc}^{ad}$, wo $A = \frac{1}{r(r+1)} \lambda_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} - 2$. Aber das bedeutet, dass die Basis der Zerlegung eine räumliche Komplexform ist, und der Raum der Zerlegung eine räumliche Sasaki's Form ist. Andererseits ist eine beliebige räumliche Sasaki's Form der A-Dimension mehr als 3 dem Grundsatz der $2r + 1$ -Flächen, die Φ – holomorph sind, genügend [1].

Also, gilt

Lehrsatz 2. Der Raum der Bootby-Wang-Zerlegung ist dem Grundsatz der $2r + 1$ – Flächen ($r \geq 2$), die Φ – holomorph sind, genügend dann und nur dann, wenn die Basis der Zerlegung eine räumliche Komplexform ist.

References:

1. Кириченко В. Ф. Аксиома Φ – голоморфных плоскостей в контактной метрической геометрии // Изв. АН СССР. Сер. мат., 1984, 48, № 4, С. 711–734.

Single-degree of the sums of integers with stiping sings

Abstract: The formulas for calculating sums of the same integer degrees of an alternating real numbers with arbitrary difference and a initial number are obtained. Formulas of an arbitrary degree and difference of bases are presented. Integral and differential relations between such sums are found.

Keywords: the sum of the summands of an arithmetic progression, the sum of a single-degree alternating real numbers.

The question about the final sum of the positive single-degree numbers is an old problem and it is partially solved in modern mathematics [1; 2; 3; 4; 5]. In this article we look at a sum of the common form, which is an alternating single-degree function

$$T(2n; m; t; x) = \sum_{k=1}^{2n} (-1)^{k+1} (x + (k-1)m)^t = x^t - (x+m)^t + (x+2m)^t - (x+3m)^t + \dots + (x+(2n-2)m)^t - (x+(2n-1)m)^t. \quad (1)$$

Note that in mathematical handbooks, we have not found any analytical formulas for the calculation of such amounts. In (1) m — the difference between the bases of adjacent numbers, x — the initial number, m and x — any real numbers, $2n$ — amount of summand, t — non-negative integer degree of the number. Immediately, we note that $T(2n; m; 0; x) = 0$; $T(2; m; t; x) = x^t - (x+m)^t$. Earlier we considered [4; 5] positive sum of the form

$$S(n; m; t; x) = \sum_{k=1}^n (x + (k-1)m)^t = x^t + (x+m)^t + \dots + (x+(n-1)m)^t, \quad (2)$$

for which the new common integral and differential equations were obtained. The sums (1) can be expressed by $S(n; m; t; x)$ as follows:

$$T(2n; m; t; x) = S(n; 2m; t; x) - S(n; 2m; t; x+m). \quad (3)$$

Using the results of [4; 5], we can obtain a common formula for calculating sums in the form of an alternating generalized binomial of Newton

$$T(2n; m; t; x) = \sum_{k=0}^{t-1} C_t^k \cdot (2m)^k \cdot a_k(n) \cdot [x^{t-k} - (x+m)^{t-k}]. \quad (4)$$

In (4) there are $C_t^k = t! / k!(t-k)!$ — the binomial coefficients, and the sum of the form (2) $a_0(n) = n$, and when $k \geq 1$ $a_k(n) = S(n-1; 1; k; 1)$. Formulas for calculating $a_k(n)$ with a small k have the form

$$a_1(n) = \frac{n^2}{2} - \frac{n}{2}; \quad a_2(n) = \frac{n^3}{3} - \frac{n^2}{2} + \frac{n}{6}; \quad a_3(n) =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{n^4}{4} - \frac{n^3}{2} + \frac{n^2}{4}; \quad a_4(n) = \frac{n^5}{5} - \frac{n^4}{2} + \frac{n^3}{3} - \frac{n}{30}; \\ &a_5(n) = \frac{n^6}{6} - \frac{n^5}{2} + \frac{5n^4}{12} - \frac{n^2}{12}; \\ &a_6(n) = \frac{n^7}{7} - \frac{n^6}{2} + \frac{n^5}{2} - \frac{n^3}{6} + \frac{n}{42}; \\ &a_7(n) = \frac{n^8}{8} - \frac{n^7}{2} + \frac{7n^6}{12} - \frac{7n^4}{24} + \frac{n^2}{12}. \end{aligned} \quad (5)$$

$a_k(n)$ is the sum of successive natural numbers from «1» to « $n-1$ » in the degree of k . Always when $k \geq 1$ $a_k(1) = 0$, $a_k(2) = 1$. We have found the following recurrence relations between these functions with $k \geq 1$

$$a_{k+1}(n) = (k+1) \left\{ \left(\int_0^n a_k(n) dn \right) - n \left(\int_0^1 a_k(n) dn \right) \right\}, \quad (6)$$

$$\left(\frac{1}{k+1} \right) \cdot \left(\frac{da_{k+1}(n)}{dn} \right) \Big|_0^n = a_k(n). \quad (7)$$

Equations (6) and (7) allow you quickly find the functions $a_k(n)$ and calculate an alternating arbitrarily large sums of the form (1).

Consider an example. Direct calculation $T(6; 1.5; 2; 0.3) = 0.3^2 - 1.8^2 + 3.3^2 - 4.8^2 + 6.3^2 - 7.8^2 = -36,45$. Equation (4) gives $T(6; 1.5; 2; 0.3) = 1 \cdot 1 \cdot 3 \cdot (-3.15) + 2 \cdot 3 \cdot 3 \cdot (-1.5) = -36,45$.

Between the different values of $T(2n; m; t; x)$ there is a recurrence relation

$$\left(\frac{1}{t} \right) \cdot \left(\frac{\partial T(2n; m; t; x)}{\partial x} \right) = T(2n; m; t-1; x) \quad (8)$$

If you want to calculate $T(2n+1; m; t; x)$, then this sums is determined by the formula

$$T(2n+1; m; t; x) = T(2n; m; t; x) + (x+2nm)^t. \quad (9)$$

Here is some concrete expression to calculate an alternating sums

$$\begin{aligned} T(2n; m; 1; x) &= -nm; \quad T(2n; m; 2; x) = -nm[2(x+nm) - m]; \\ T(2n; m; 3; x) &= -nm(3x^2 - 3xm + 6nmx - 3nm^2 + 4n^2m^2). \end{aligned}$$

References:

1. Sizi S. V. Lectures on the theory of numbers, FIZMATGIZ, M., 2007.
2. Poznyakov S. N. and Rybin S. V. Discrete mathematics. M., Academy, 2008.
3. Dicson L. E. History of the Theory of Numbers, V. II, CPC, New York, 1971.
4. Druzhinin V. V., Lazarev A. A. Austrian Journal of Technical and Natural Sci-ence, No. 1–2, 20–21, 2016.
5. Druzhinin V. V., Lazarev A. A. NTVP, N. 2, 9–11, 2016.

Section 3. Materials Science

*Dosmukhamedov Nurlan Kalievich,
Candidate of technical sciences, Professor,
K. I. Satpaev Kazakh national research technical university
Kazakhstan, Almaty, E-mail: nurdos@bk.ru*

*Zholdasbai Erzhan Esenbaiuly,
Degree seeker, K. I. Satpaev Kazakh national research
technical university Kazakhstan, Almaty*

Optimization of the width and speed of molten zone in the conditions of purifying copper of impurities by zone melting

Abstract: The work presents the results on obtaining super-pure copper by way of zone melting with the use of a new construction of installation. Technological regimes and parameters of purifying copper of impurities by zone melting are well-adjusted on the example of purifying copper with the purity of 99,96%. Optimal parameters of molten zone — width and speed of its movement are defined. It was established that effective reduction of the total content of impurities in the purified metal with 380 ppm to 10 ppm is achieved at optimal width of molten zone equal to 50 mm and intensive stirring of liquid phase. As a result of conducted researches, super-pure copper with the purity of 99,998% is obtained.

Keywords: zone melting, liquid phase, stirring, diffusion, metal, impurity.

Introduction

Currently, despite the production of a wide spectrum of non-ferrous, rare metals, there is almost no obtaining of special alloys on the basis of these metals in Kazakhstan. There is a critical need of reliable equipment with high operational life for national machine building, energy, oil and chemical productions in the republic. In this regard, the development of new highly efficient technologies allowing increasing heat and corrosive resistance of responsible parts of devices and mechanisms, service life of construction materials produced on the basis of manufactured metals in the republic is a promising and relevant direction. The turn of the raw materials to the internal market and expansion of production capacities on metal products manufacturing of 4–5 process stages is noticeable. The government of the republic developed and is performing target programs with the allocation of significant amounts of financial support aimed at expansion of scientific-research works and research-and-development activities in order to create production of super-pure metals and alloys based on them. These approaches are quite natural. For instance, a rare metal rhenium extracted from a unique mineral dzhezkazganite is produced in the form of salt — ammo-

nium perrhenate. Organization of the production of a metal of high purity (rhenium) would allow expanding portfolio of the manufactured products and obtaining additional profit at the expense of difference in price of the metal rhenium and its salts. The manufacture of products (rhenium) with added value would allow adjusting manufacture of alloys and finely-divided powders of rhenium, which, as it is known, are widely used in powder metallurgy to produce parts of different mechanisms and devices in aerospace equipment, power and other industries. The relevance of these issues is enhanced by the fact that the role of powder and composition materials is constantly growing with the development of the industries of modern equipment and electronics, where it is impossible to exploit machines and devices of aviation and rocket equipment, chemical machine building etc. without ensuring special properties of these materials.

The analysis of scientific-technical literature shows that one of the most common and, often, most efficient methods of deep purification of metals of impurities and obtaining of especially pure metals are different variants of the methods of directional crystallization, one of the variants of which is the method of zone melting (the term floating-zone refining is sometimes used) [1–4].

The development of the direction of obtaining super-pure metals is given special importance in the world practice. It can easily be seen in the example of active works on improvement of technology and device arrangement of purification of metals of impurities abroad in the recent years. The works on deep purification of copper of impurities by zone melting with obtaining super-clean copper have noticeably advanced [5–7]. At the same time, the use of zone melting to purify different metals and obtained results are characterized by a big variance, because physico-chemical properties of the original metals and impurities content in them are significantly different.

In this regard, a need to expand the production of metal products of high limits — super-pure metals with high added value, at the operating enterprises of the republic is obvious. The solution to the issue requires the development of high effective technology adapted to the conditions of the existing enterprises.

Optimization of width and speed of movement of molten zone

Copper containing impurities is a multi-component system of complex composition. However, the concentration of impurities in the original copper is not big in most cases and their mutual impact can be disregarded. In this case, the purified material can be considered as a combination of independent binary systems, the main metal — separated impurity. Herewith, the coefficient of distribution of the sought impurity is defined as a ratio of the concentration of metal-impurity in the fixed-ratio solid and liquid phase.

Such approach enables to forecast the distribution of metals of impurities between liquid and solid phases as well as the possibility and level of accumulation of them in the head or tail part of a bullion and, thus, efficiency of the zone melting for every concrete metal.

In the research experiences, the process of purifying the copper of impurities was conducted in the horizontal quartz reactor in the atmosphere of argon. To remove diffusion limits, intensive stirring of the melt in the molten

zone at the expense of the use of induction heater and application of magnetic field along the front of crystallization and melting with the use of magnetic rings was employed. The chosen solution allowed achieving the reduction of diffusion resistance and ensuring optimal re-distribution of impurities between solid and liquid phases. The temperature of the metal in the molten zone was measured by an optical pyrometer and used as a control parameter to define the speed of the movement of molten zone.

Method of experiments and research results

Rods of refined copper with the purity of 99,96%, length of 800 mm, diameter of 35 mm were used as original material. The original rod of copper with the weight of 3 kg was placed in the quartz boat located in the quartz reactor. The inert atmosphere in the reactor was created by the supply of argon.

The speed of movement of induction heater along the rod of the metal was 300 mm/hour. The temperature of the metal in the molten zone was controlled by the optical pyrometer and was maintained within 1180–1230 °C, which corresponded to the temperature of excess of copper melting by 100–150 °C. Upon the achievement of the set temperature, the sample was kept for different time (10, 15, 20 minutes), after which the heater moved along the rod with cooling it to the temperature of 30–50 °C higher than the temperature of copper melting.

The impurities, moving together with the melt zone along the rod, were concentrated in the overheated zone of the copper rod (sample). After optimal number of runs (5 runs), the end parts of the rod were cut off and super-pure copper was obtained.

The results of the remaining concentration of impurities in the obtained metal showed that at the suggested device solution and set technological parameters, deep purification of copper is achieved at the expense of reduction of total content of impurities from 80 ppm to 10 ppm. Herewith, the super-pure copper with the purity of 99,998% is achieved.

References:

1. Вигдорович В. Н. Об очистке меди зонной перекристаллизацией. Известия АН СССР, Металлы, 1970, № 2, С. 130–134.
2. Пфанн В. Дж. Зонная плавка. Пер. с англ., М., 1960.
3. Lalev G. M., Lim J.-W., Munirathnam N. R., Choi G.-S., Uchikoshi M., Mimura K., and Isshiki M. Impurity Behavior in Cu Refined by Ar Plasma-Arc Zone Melting//Met. Mater. Int., 2009, Vol. 15, No. 5, P. 753–757.
4. Lim J.-W., Kim M. S., Munirathnam N. R., Le M. T., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M., Kwon H. C. and Choi I. G. S. Effect of Ar/Ar-H₂ Plasma Arc Melting on Cu Purification//Materials Transactions, 2008, Vol. 49, No.8, P. 1826–1829.

5. Zhu Y., Mimura K., Ishikawa Y. and Isshiki M. Effect of Floating Zone Refining under Reduced Hydrogen Pressure on Copper Purification//Materials Transactions, 2002, Vol. 43, No 11, P. 2802–2807.
6. Hoshikawa H. Refining Technology and Low Temperature Properties for High Purity Aluminium. Sumitomo Kagaku, 2013, P. 1–12.
7. Yoon Y. O. Effect of distribution coefficient in copper purification by zone refining. Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, 2004, P. 173–176.

*Martirosyan Vilena Hakobovna,
National Polytechnic University of Armenia,
Professor, Doctor of Technical Sciences the Faculty
of Chemical Technologies and Environmental Engineering,
E-mail: v.a.martirosyan@mail.ru*

*Sasuntsyan Marine Eduard,
National Polytechnical University of Armenia,
Candidate of Technical Sciences, Assistant of Professor the Faculty
of Chemical Technologies and Environmental Engineering,
E-mail: msasuntsyan@mail.ru*

A morphological investigation of formation of iron monosilicide and slags produced at high-temperature synthesis of preliminarily mechano-activated burden

Abstract: The morphological changes of powder-like iron monosilicide and slags obtained at self-propagating high-temperature synthesis of preliminarily mechano-activated burden are investigated. It is shown that, due to a preliminary mechanochemical activation of the burden, a thinner and more homogeneous structure of the metallic phase of powder-like iron monosilicide.

Keywords: morphological formation, copper and molybdenum slags, mechanical activation, X-ray fluorescence, the restoration, powder iron monosilicide, synthesis.

*Мартиросян Вилена Акоповна,
Национальный политехнический университет Армении,
профессор, доктор технических наук, факультет
Химических технологий и природоохранной инженерии,
E-mail: v.a.martirosyan@mail.ru*

*Сасунцян Марине Едуардовна
Национальный политехнический университет Армении,
доцент, кандидат технических наук, факультет
Химических технологий и природоохранной инженерии
E-mail: msasuntsyan@mail.ru*

Морфологическое исследование формирования моносилцида железа и шлаков, полученных в процессе высокотемпературного синтеза предварительно механоактивированной шихты

Аннотация: Исследуются морфологические изменения порошкообразного моносилцида железа и шлаков, полученных в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза предварительно механоактивированной шихты. Показано, что за счет предварительной механохимической активации шихты формируется более тонкая и однородная структура металлической фазы — порошкообразного моносилцида железа.

Ключевые слова: морфологические формирования, медные и молибденовые шлаки, механоактивация, рентгенофлуоресцентный, восстановление, порошки моносилцида железа, синтез.

Введение. Порошки моносилицида железа проявляют магнитные и электрические свойства и могут использоваться в качестве легирующей добавки в производстве электротехнических сталей и кремнийсодержащих сплавов со специальными физико-химическими свойствами. С этой точки зрения, организация энергосберегающей технологии разработки получения столь ценной легирующей добавки с утилизацией вторичных отходов является актуальной задачей.

Перспективным методом получения указанных порошков является механоактивируемый самораспространяющийся высокотемпературный синтез (МАСВС). Путем предварительной механоактивации можно целенаправленно влиять на структуру реакционной смеси и параметры СВС, обеспечивая тем самым возможность регулирования структуры и фазового состава синтезируемых порошков [1–2]. Однако возможности получения порошкообразного силицида железа изменением химического маршрута в механоактивированных реакционных смесях практически не изучены [3; 4].

Целью исследования является получение монофазного силицида железа путем предварительного механохимического активирования шихты, содержащей смесь отходов определенного состава, получаемых из металлургического производства — Алавердийского медеплавильного и Ереванского молибденового заводов, а также KNO_3 и CaO , путем совместного алюминотермического восстановления в режиме СВС, и изучение условий структурообразования и морфологии полученного ферросплава.

Процесс алюминотермического восстановления шлаков представляет собой СВС, в результате которого количество выделяемой энергии удовлетворяет самопроизвольное течение процесса и не требует расхода тепла извне. Этот процесс можно осуществлять внепечным способом, что является преимуществом данного метода [4; 5].

Материалы и методы исследования. Для измерения параметров шлаков были использованы конвертерный и отвальный шлаки Алавердийского медеплавильного завода и молибденовый шлак Ереванского завода “Чистое железо”. По данным химического анализа, элементный состав (в пересчете на металлы) образцов медных отходов следующий: 44,59% Fe и 17,5% Si — в отвальных шлаках и 47,95% Fe и 10,10% Si — в конвертерных шлаках. Элементный состав образца молибденового шлака следующий: 8,75% Fe и 32,11% Si.

Исследование фазового состава проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучении. Съемка рентгенограммы осуществлялась в непрерывном режиме в интервале углов $2\theta = 10^\circ \dots 90^\circ$ [6].

Исследование элементного состава образцов (в пересчете на оксиды) проводили на аттестованном рентгенофлуоресцентном спектрометре ED 2000 фирмы “Oxford Instruments Analytical” (Великобритания) [7; 8].

Морфологию поверхности покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения “Mira» фирмы “Tescan” (Чехия) с микро-рентгеноспектральным анализатором “INCA Energy 350”. Для исследования распределения элементов по поверхности применяли съемку в характеристическом рентгеновском излучении [8].

Методика эксперимента. Эксперименты проводили в титановом реакторе, представляющем собой металлическую емкость, состоящую из двух частей. Нижняя часть наполнена кварцевым песком, верхняя часть представляет собой коническую крышку, открытую сверху. В середине нижней части реактора в кварцевом песке делали углубления, где помещался образец шихты, состоящий из исходных смесей стехиометрического состава. Шихта помещалась в яму кварцевого песка и закрывалась конической крышкой. В центре образца заливался инициатор ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}$). Горение осуществлялось с помощью раскаленной электрическим током вольфрамовой спирали с верхнего торца образца. В этих условиях в поверхностных слоях смеси возбуждается химическая реакция и формируется волна горения, распространяющаяся с постоянной скоростью по всей длине образца, т. е. имеет место СВС. Горение протекает в течение 10...15 с в пределах температур 2300...2500 °С. После охлаждения продукты горения образуют металлическую и шлаковую фазы, причем металлическая фаза представляет собой сплошной кусок, который собирается на дне шлака и легко отделяется от него. После взвешивания металлическая и шлаковая фазы подвергались химическому (определялось содержание железа и кремния) и рентгенофазовому анализам.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Были исследованы следующие образцы:

— образцы №№ 1–4 — продукты алюминотермического восстановления смесей, исходный состав которых показан в табл. 1;

— образец № 5 — стандартный ферросилиций.

Так как отвалы и конвертерные шлаки отличаются друг от друга по содержанию железа и кремния, для сравнения были приготовлены шихты с конвер-

терным и отвальным шлаками по отдельности при заранее выбранных оптимальных условиях и после 60 мин механоактивации в вибромельнице типа М 30.

Таблица 1. – Нумерация шихты для СВС восстановления

Наименование образца	Состав смеси, г				
	конвертерный/отвальный шлак	Молибденовый шлак	NaNO ₃	CaO	Al
Образец № 1	10 (конвертерный)	1,5	2,5	1,5	8
Образец № 2	10 (конвертерный)	1	2,5	1	8
Образец № 3	10 (отвальный)	1,5	2,5	1,5	8
Образец № 4	10 (отвальный)	1	2,5	1	8

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов №№ 1... 4 приведены в табл. 2.

Таблица 2. – Элементный состав образцов №№ 1...4

Элементы	Содержание основных элементов, %							
	образец № 1		образец № 2		образец № 3		образец № 4	
	мет. фаза	шлак. фаза	мет. фаза	шлак. фаза	мет. фаза	шлак. фаза	мет. фаза	шлак. фаза
Si	20,7	9,1	19,8	8,8	22,1	5,6	19,2	4,0
Fe	41,6	6,4	39,7	8,3	44,1	5,5	38,79	5,8

Элементный состав образца № 5 следующий: Si – 74,7%, Fe – 13,22%, Al – 1,1%, Ca – 1,5%. Как видно из табличных данных, по содержанию железа и кремния в обоих образцах получаются почти одинаковые данные. При этом в отвальных шлаках содержание железа и кремния в металлической фазе сравнительно выше, а в шлаковой – ниже.

При сравнении рентгенограмм образцов № № 1... 4 (рис. 1) видно, что фаза FeSi Ferrosilicite

[35–0822] превалирует во всех образцах, но иногда видны рефлексы кремния Si [27–1402].

Из результатов фазового анализа образца № 5 (стандартный ферросилиций) видно (рис. 1), что основными фазами являются Si [27–1402] и фаза ферросилиция FeSi [35–0822], которая составляет около 98%. Продукты алюмотермического восстановления типа Al₈Fe₂Si, Al_{0,7}Fe₃Si_{0,3} отсутствуют.

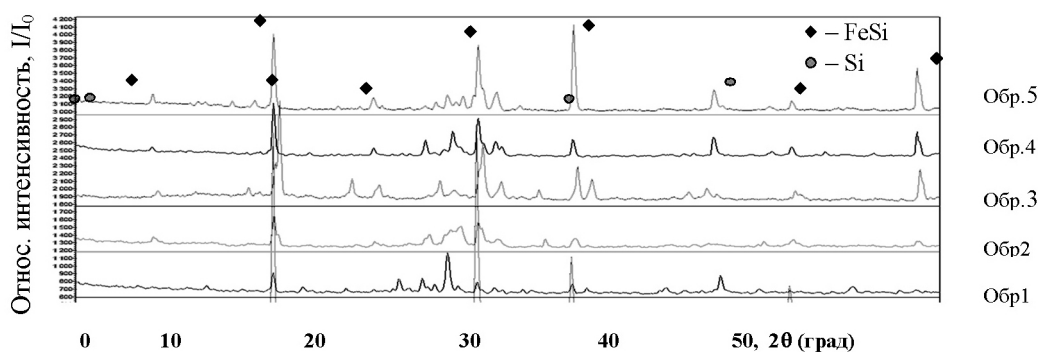


Рис. 1. Сравнение рентгенограмм металлической фазы образцов № № 1...5

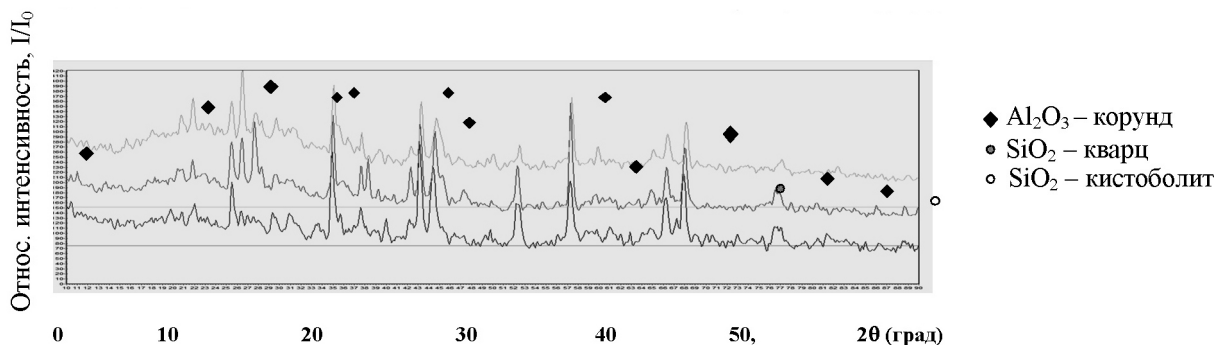


Рис. 2. Сравнение рентгенограмм шлаковой фракции образцов № № 1, 2 и 4 (снизу вверх)

Фазовые составы шлаковой фракции образцов №№ 1, 2 и 4 практически идентичны и представляют собой Al_2O_3 [46–1212] Corundum, SiO_2 Quartz и SiO_2 Cristobalite, также в небольших количествах присутствуют FeSi, Fe_3Si и Fe_2O_3 (рис. 2).

Фазовые составы шлаковой фракции образцов № № 3 и 4, несмотря на идентичны состав исходных смесей, существенно отличаются друг от друга. Основной фазой образца № 4 является Al_2O_3 [46–

1212] Corundum, присутствуют фазы SiO_2 Quartz, Fe и Al. В образце № 3 фаза Al_2O_3 [46–1212] Corundum отсутствует, основной фазой является $AlFe_3$, $Al_{0.7}Fe_3Si_{0.3}$, присутствуют $Al_{0.7}Fe_3Si_{0.3}$, Si FeSi.

На рис. 3 показана морфология стандартного образца № 5. Из рисунка видно, что в основном существуют две фазы: фаза FeSi (светло-серый участок) и фаза, содержащая только Si (темно-серый участок). Это четко подтверждается на всех образцах.

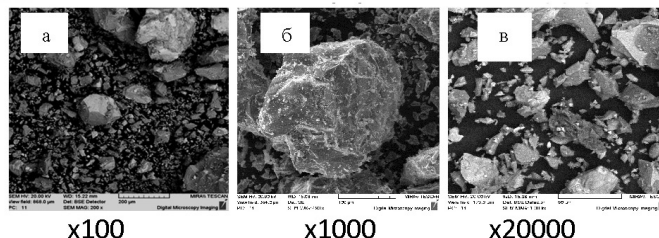


Рис. 3. Морфология стандартного образца № 5 (светло-серый участок – фаза, содержащая FeSi, темно-серый участок – фаза, содержащая только Si)

На рис. 4–7 приводятся результаты исследования морфологии образцов металлических фаз (светло-се-

рый участок — фаза, содержащая FeSi, темно-серый участок — фаза, содержащая только Si).

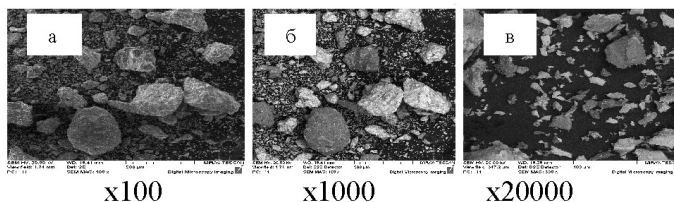


Рис. 4. Морфология образца № 1 (металлическая фаза)

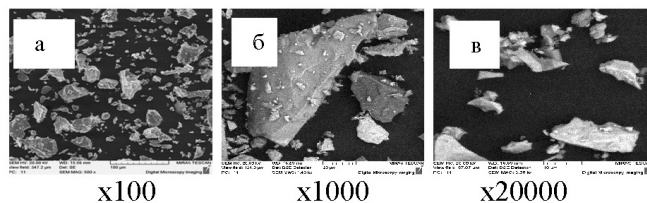


Рис. 5. Морфология образца № 2 (металлическая фаза)

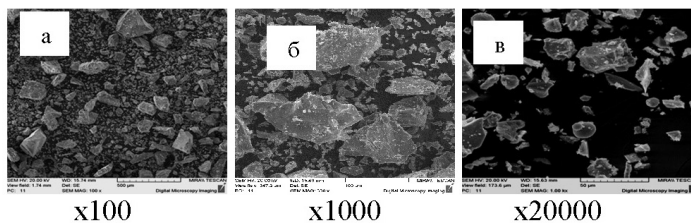


Рис. 6. Морфология образца № 3 (металлическая фаза)

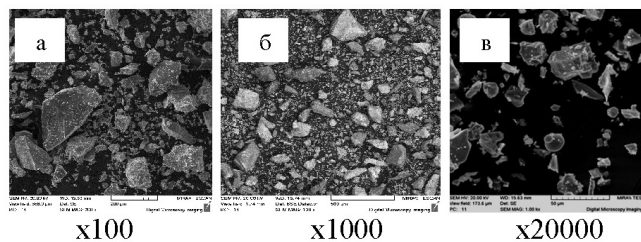


Рис. 7. Морфология образца № 4 (металлическая фаза)

Из морфологических снимков вытекает, что структуры металлической фазы FeSi, полученной из конвертерных и отвалных шлаков, особенно не отличаются друг от друга, напоминая себе морфологию стандартного образца. Только структура металлической фазы FeSi, полученной из конвертерных и отвалных шлаков, заметно загрязнена разными ми-

нералами. У них, кроме светло- и темно-серого оттенков, видны также мельчайшие оттенки других минералов, но за счет предварительной механохимической активации шихты во всех случаях формируется более тонкая и однородная структура ферросилицидов.

На рис. 8–11 приведены результаты исследования морфологии образцов шлаковых фаз 1–4.

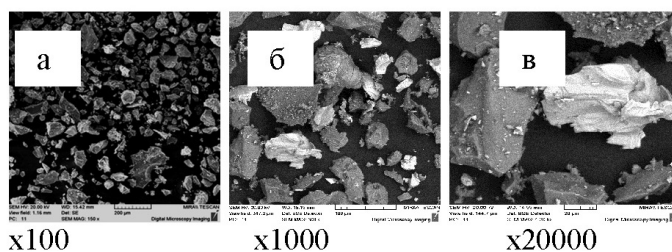


Рис. 8. Морфология образца № 1 (шлаковая фаза)

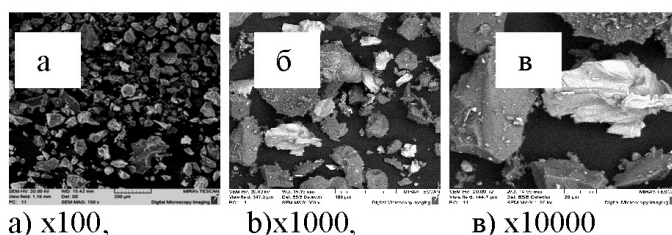


Рис. 9. Морфология образца № 2 (шлаковая фаза)

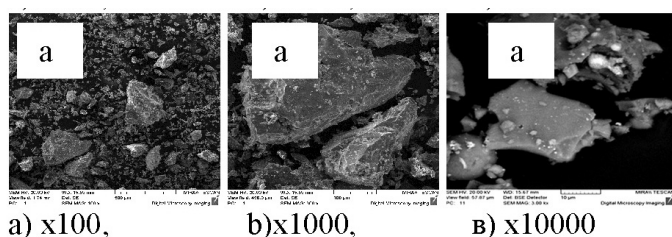


Рис. 10. Морфология образца №3 (шлаковая фаза)

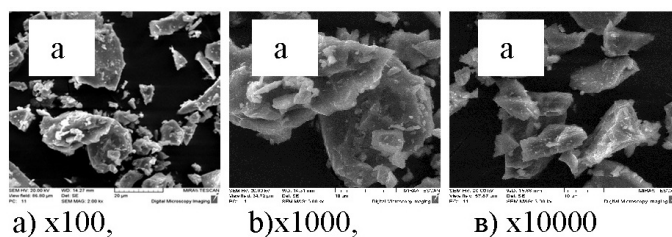


Рис. 11. Морфология образца №4 (шлаковая фаза)

Из рисунков видно, что как фазовый состав, так и морфология шлаковой фракции образцов № № 3 и 4, несмотря на идентичный состав образцов № № 1 и 2, существенно отличаются друг от друга, но основной фазой всех образцов являются Al_2O_3 и SiO_2 .

Выводы. Обобщая основные закономерности морфологии формирования структуры и фазового состава железокремниевых порошков методом СВС, показано, что предварительная механоактивация реакционной смеси, содержащей смесь отходов определенного состава, получаемых из металлургического

производства — Алавердийского медеплавильного и Ереванского молибденового заводов, а также KNO_3 и CaO , во всех случаях позволяет формировать более тонкую и однородную структуру продукта при повышенной глубине превращения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках Армяно-беларусского совместного научного проекта № 13 РБ 049. Экспериментальные данные получены в Белорусском государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии.

Список литературы:

1. К вопросу о влиянии механоактивации реакционной шихты на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе гексаферрита бария/П. А. Витязь, Т. Л. Талако, А. В. Беляев и др.//Вестн. НАН Беларуси. Сер. физ-техн. наук. – 2003. – № 1. – С. 21–26.
2. Ляхов Н. З., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе/Отв. ред. О. И. Ломовский.- Новосибирск: Параллель, 2008. – 168 с.
3. О физическом механизме влияния механоактивации шихты на СВС/Б. Б. Хина, А. И. Лецко, Т. Л. Талако и др.//Порошковая металлургия: Респ. межвед. сб. науч. трудов. – Минск, 2005. – Вып. 28. – С. 94–98.
4. Юхвид В. И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика/Под ред. А. Е. Сычева. – Черногородка: Территория, 2001. – 252 с.
5. Аввакумов Е. Г., Болдырев В. В., Кособудский И. Д. Механическая активация твердофазных реакций. Сообщ. 1: О взаимодействии пирита с железом//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1972. – Вып. 4, №9. – С. 45–50.
6. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 47 с.
7. Ревенко А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. – Новосибирск: Наука, 1994. – 264 с.
8. Мазалов Л. Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. – Новосибирск: Наука, 1982. – 111 с.
9. Pichugin V. F., Yanovskiy V. P., Morosova N. S., Yermolovich I. M.//10th International Conference on Modification of materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. – Tomsk, 2010. – P. 672 –675.

Section 4. Machinery construction

*Marchenko Andrii Petrovych,
Doctor of Technical Science, Professor, Deputy Head of the Department
of internal combustion engines of the National Technical University
“Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine,*

*Ali Adel Hamzah,
graduate student of Department of internal combustion engines
of the National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”,
Kharkiv, Ukraine,*

*Omar Adel Hamzah, graduate student
of Department of internal combustion engines of the National Technical University
“Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine,
E-mail: alihitman2000@yahoo.com*

Parameter optimization of heat recovery steam generation for hyundai engine H25/33

Abstract: Conducted experimental studies of thermodynamic parameters changes in working environments in Hyundai engine H25/33 when the engine is operating at different times of the year. Obtained regression dependence to calculate the parameters of working environment in the range of ambient temperature changes from 0 to 40 °C. Based the possibility of use of ICE cooling water in the heat recovery steam generator in its appropriate treatment. Formed mathematical model of the heat recovery steam generator for Hyundai engine H25/33 and made its numerical implementation. As a result of numerical implementation of mathematical models of heat recovery steam generator the optimal parameters of the generated steam while using waste-gas heat and partially cooling water heat in Hyundai engine H25/33.

Keywords: Heat recovery, diesel engines, exhausts gas, Renewable energy, heat power, waste heat generator

Introduction and statement of the problem.

About 60% of the heat produced in the cylinders of internal combustion engines is lost irretrievably into the environment. This leads to the need to: further improve the efficiency of the internal combustion engine, expansion of areas of use and increasing the amount of energy generated by them [1–2]. One of the most promising ways of solving these problems is the utilization of heat irretrievably lost in the environment [3–5].

To date worked out technical solutions in using the heat of exhaust gases of main marine power systems (mainly marine internal-combustion engine) for receiving of aqueous vapor in the waste heat recovery boiler. In future, with this aqueous vapor: is heated fuel (heavy fuel oil-fuel for the main engine), or is used for energy production based on Rankine cycle [6]. Other secondary heat source (water-cooling system of internal-combustion engine) is used loosely. This is due to the fact that the low thermal capacity in the cooling system of

the internal combustion engine makes inefficient the utilization plants in which working medium is water.

Hyundai engine H25/33 refers to the internal-combustion engine with a turbocharger. Distinctive feature of the internal-combustion engine with turbocharge is a high excess air ratio ($\alpha \approx 3$). This explains the significant change in the exhaust gas temperature at the time of purging of the engine cylinder [7]. This calls for an experimental study of the exhaust gas parameters in the existing diesel generator on the basis of Hyundai engine H25/33.

Another significant feature of the high values of the coefficient of excess air in the Hyundai engine H25/33 is relatively low absolute moisture content of the flue gases due to the high dilution of the mentioned with ambient air. Due to the nature of climatic conditions at the location of power electric plant with Hyundai engine H25/33 the absolute moisture content of the air varies greatly by season. That in turn has a significant impact

on the parameters of exhaust gases after Hyundai engine H25/33.

The aforementioned features of Hyundai engine H25/33 in the formation of flue gas heat recovery systems require: experimental studies of parameters of working environments at different climatic conditions; forming of a mathematical model of heat recovery steam generator, which takes into account changes in the parameters of the working media depending on the climatic conditions of power electric plant location; numerical implementation of the developed mathematical model of heat recovery steam generator to determine the optimal technical parameters of the generated steam.

Mathematical model of heat recovery steam generator that uses the water from the internal combustion engine cooling system.

Mathematical model of heat recovery steam generator is based on the recommendations for the design

of ship recycling steam generators [8] and a standard method of calculation of steam boilers [9–11].

In addition, in mathematical model is taken into account: dependences of the actual parameters of the working environment in Hyundai engine H25/33 from the environmental parameters: gas temperature at the outlet of the engine after turbocharger; temperature of water at the outlet of the radiator and temperature of water at the outlet of air cooler; effect of the composition of the fuel (fuel oil Crude oil Heavy fuel oil) on the thermal characteristics of the waste gases; dependence of the absolute moisture content of the waste gases from the excess air ratio in the Hyundai engine H25/33; use of appropriately treated water cooling system Hyundai engine H25/33, etc.

Parametric variation of the exhaust gases, water and steam in the steam generator can be represented by the circuit shown in Fig. 1.

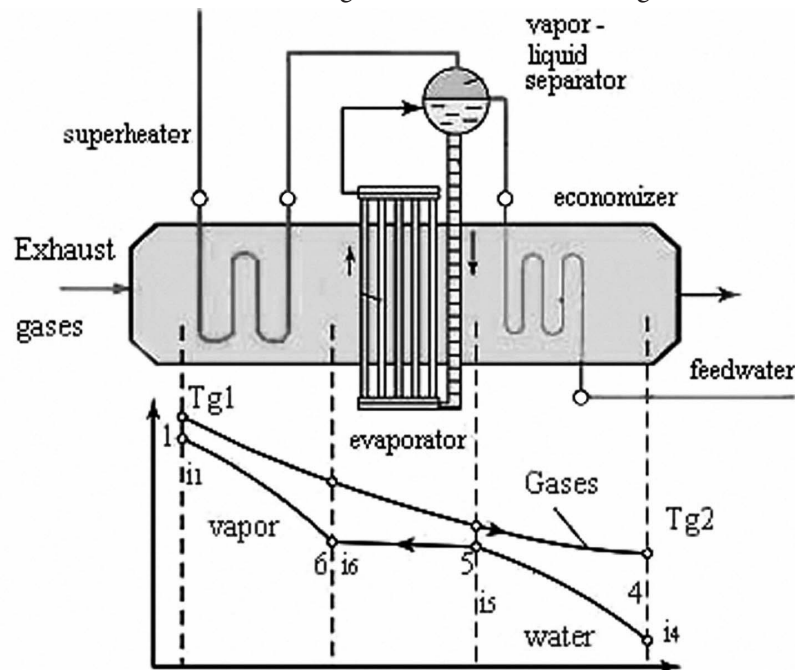


Fig. 1. Pattern of variation of parameters in flue gas parameters from ICE, water and steam in the heat recovery steam generator

As input parameters for the calculation of heat recovery steam generator can be taken: $i_0 = f(p_0)$ – steam enthalpy in the drum separator (is determined by the pressure of the cooling system condensing of Hyundai H25/33, supplied to the heat recovery steam generator), kJ/kg; $i_4 = f(p_0, t_4)$ – condensate enthalpy supplied from the cooling system of Hyundai H25/33 (depending on the pressure and temperature of the condensate before economizer); kJ/kg; G_g – flue gas flow, kg/s; I_{g1} – enthalpy of flue gas. kJ/kg; I_{air} – enthalpy of ambient air, kJ/kg; p_0 – pressure in the condensate supply system of the engine cooling system, bar; t_4 – condensation tem-

perature of the engine cooling system before the economizer, °C.

Parameter values I_{g1} , I_{air} , p_0 and t_4 –kg (are determined on the basis of experimental studies of the parameters of the working environment in Hyundai engine H25/33).

For each of the convective heating surfaces (superheater, evaporator and economizer-fig 1) can be formed the differential energy equation from the exhaust gases and the production environment. Changing the amount of heat in a heat exchanger element of length dx given away by gases and perceived by the working environ-

ment, equal to the amount of heat transferred by the heat transfer. Assuming, that in the heat recovery steam generator there are no additional heat sources (absent radiant heat from the internal combustion engine cylinder) and it is gasproof (absent airflow from the environment) the system of differential equations for the flue gas system and the operating environment can be written as:

$$\begin{aligned}
 -\varphi \cdot Gg \cdot dI_g &= K_j \cdot (Tg - t_j) \cdot \frac{F_j}{x} \cdot dx, \\
 -Gp \cdot di &= K_j \cdot (T_g - t_j) \cdot \frac{F_j}{x} \cdot dx
 \end{aligned} \quad (1)$$

where Gg – design flow of exhaust gas, kg/s; Gp – flow of working medium (steam, water), kg/s; φ – heat preservation rate; I_g – enthalpy of the gas, referred to 1 kg of flue gas, kJ/kg; i – enthalpy of the working fluid (steam, water), kJ/kg; K_j – current value of the heat transfer coefficient, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$; $Tg - t_j$ – current value of the temperature difference between flue gases and the working environment, °C; F_j/x – relation of surface-to-length of the device, m; x – current value of the length of the heat exchanger for exhaust gases while moving, m.

Numerical implementation of mathematical modeling of heat recovery steam generator for Hyundai engine H25/33

Results of computer simulation in the steam generation in the heat recovery steam generator provided by approximation of the exhaust gas temperature to the inlet water temperature in the economizer show that, depending on the ambient temperature in the steam is generated from 1400 to 1500 kg of steam/h.

According to Newton — Richman’s equation for convective heat transfer in surface devices to achieve the maximum degree of superheated vapor temperature ap-

proaches of the superheater outlet to the temperature of exhaust gases entering the heat recovery steam generator must be done one of the following conditions: heat transfer coefficient $K_j \rightarrow \infty$ – or heat exchange surface $F_j \rightarrow \infty$.

These conditions require an analytical assessment of the real values of the coefficient of heat transfer K_j and heat exchange surface F_j in the apparatus of heat recovery steam generator, since according to the Newton — Richman’s equation for convective heat transfer in surface devices at a value $\Delta t_{\text{max}} \rightarrow 0$ heat exchange surface $F_j \rightarrow \infty$. And it is impossible to achieve in real heat exchangers at $K_j = \text{const}$.

Boundary temperature difference ΔT_{kp} at which occurs a sharp increase in the heat transfer surface is defined as follows:

$$\begin{aligned}
 f_1(\Delta T) &= \frac{d}{d\Delta T} (F_{pp}(\Delta T)) \rightarrow \\
 &\rightarrow 2.414 \cdot \Delta T - 0.036 \cdot \Delta T^2 - 40.432 \quad (2) \\
 \text{root}(f_1(\Delta T), \Delta T), & \text{°C. } \Delta T_{kp} = 32.527
 \end{aligned}$$

According to the analysis performed was received critical $\Delta T_{kp} = 32.527$ °C. By reducing this value, there is a sharp increase in the required heating surface in steam superheater.

As is the case with the steam superheater in the economizer is impossible to achieve the flue gas temperature at the outlet of the economizer equal to the inlet water temperature in the economizer. According to the analysis performed is received critical value $\Delta T_{ke} = 32.527$ °C. By reducing this value, there is a significant increase in the required heating surface in the economizer.

On the basis of thermodynamic analysis of work of heat recovery steam generator are received thermodynamic efficiency η_{uk} and energetic efficiency η_{euk} (Fig. 1).

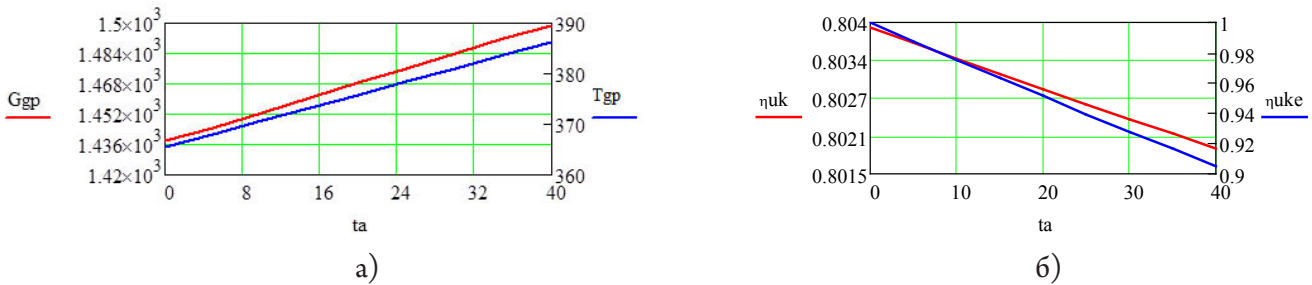


Fig. 1 Linear connection of thermodynamic efficiency (η_{uk}) and energetic efficiency (η_{euk}) of heat recovery steam generator
 (a), mount of the generated superheated steam (G_{gp}) and overheating temperature (T_{gp})
 (б) from ambient temperature (t_a).

Besides found dependencies $\eta_{uk} = f(t_a)$ and $\eta_{euk} = f(t_a)$ an important parameter for the thermodynamic analysis of the Rankine cycle are the parameters of the superheated steam at the outlet of the heat

recovery steam generator. Fig. 1 shows the dependence of the amount of generated steam G_{gp} and superheated steam T_{gp} from ambient temperature t_a .

Received data on the number of generated steam (G_{gp}) and superheated steam temperature (T_{gp}) will continue to be used in determining the thermodynamic characteristics of the steam turbine

Conclusions.

Numerical implementation of mathematical modeling of heat recovery steam generator for Hyundai engine H25/33 power electric plant, located in the climatic zone of Iraq, showed:

1. Minor dependence of the thermodynamic characteristics of the heat recovery steam generator to the

ambient temperature.

In the zone of optimal parameters of the generated steam thermodynamic efficiency varies between 0.8015 ... 0.8040 when the ambient temperature is from 0 to 40 °C.

2. Amount of steam generated more significantly depends on the ambient temperature. When ambient temperature changes from 0 to 40 °C the optimum amount of steam generated increases from 1440 to 1500 kg/h. And the optimum temperature of the superheated steam is increased from 365 to 387 °C.

References:

1. Антошкин А. С. Применение мини-ТЭЦ для резервного и основного тепло- и электроснабжения [Текст]/А. С. Антошкин//Двигателестроение, 1998, № 4. – С. 10–12.
2. Sathiamurthi P. Design and Development of Waste Heat Recovery System for air Conditioning [Text]/P. Sathiamurthi//Unit European Journal of Scientific Research. – 2011. – Vol.54 No.1. – P. 102–110.
3. Nantha Gopal K. Thermodynamic analysis of a diesel engine integrated with a PCM based energy storage system [Text]/K. Nantha Gopal, Rayapati Subbarao, V. Pandiyarajan, R.//Velraj International Journal of Thermodynamics. – 2010. – № 13 (1). P. 15–21.
4. Marchenko A. Waste heat recover systems for internal combustion engines: classification and benefits [Text]/Marchenko A., Samoilenko D., Ali Adel Hamzah, Omar Adel Hamzah//Двигатели внутреннего сгорания 2'2014/ – P. 37–41.
5. Денисов-Винский Н. Д. Анализ вторичного тепла промышленных предприятий и его использование [Текст]/Н. Д. Денисов-Винский. – Издательский Дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014–196 с.
6. Марченко А. П. Термодинамические основы повышения топливной экономичности транспортных дизелей за счет утилизации сбросной теплоты: Дисс. ... докт. техн. наук: 05.04.02 [Текст]/А. П. Марченко Харьковский политехн. институт. – Харьков, 1994. – 328 с.
7. Ерощенко С. А. Определение коэффициента остаточных газов в двухтактном двигателе с искровым зажиганием воздуха [Текст]/Ерощенко С. А., Корогодский В. А., Хандримайлов А. А., О. В. Василенко//Двигатели внутреннего сгорания 2'2011. – С. 13–19.
8. Хряпченков, А. С. Судовые вспомогательные и утилизационные котлы: учеб. пос. 2-е изд. перераб. и доп. [Текст]/Хряпченков А. С.. – Л.: Судостроение, 1988. – 296 с.
9. Тепловой расчет котлов (Нормативный метод). Издание 3-е, переработанное и дополненное. Издательство НПО ЦКТИ, СПб, 1998. – 263 с.
10. Енин В. И. Судовые котельные установки [Текст]/В. И. Енин, Н. Н. Денисенко, И. И. Костылев//М.: Транспорт, 1993. – 216 с.
11. Котельные установки и парогенераторы: методические указания [Текст]/И. В. Каляшова, С. Н. Смородин //ГОУВПО СПбГЕУРП., 2007. – 32 с.

Vasenin Valery Ivanovich,
 Perm National Research Polytechnic University,
 Associate professor, Candidate of technical sciences,
 Department of «Materials, technologies and machine design»
 E-mail: vasseninvaleriy@mail.ru
 Bogomyagkov Aleksey Vasilievich, Assistant
 Sharov Konstantin Vladimirovich, Assistant

Research of the filling of a casting mould with liquid metal through step gate

Abstract: The description of laboratory step gate system is provided. Results of theoretical and experimental determination of velocity, consumption and time of the filling of a mould with aluminum alloy depending on the number of simultaneously operating feeders and their location throughout the height of the mould are set forth. A good correlation of calculated and experimental data is obtained. The possibility of application of the Bernoulli equation to the cross section of the stream with different consumption, i. e. for the gate systems with a number of feeders more than one, is proved on the example of liquid metal.

Keywords: sprue, collector, feeder, flow velocity, consumption of liquid.

Step gate systems (GS) were analyzed theoretically and experimentally (on water) in the articles [1–3] depending on the number of operating feeders and their sizes. The difference between the calculated and experimental values of velocities, consumptions and pressures was several percent. The Bernoulli equation (BE) was used in the calculations for the flow with variable consumption (and mass). Although, it was developed for the liquid flow with permanent consumption (mass) — in the absence of flow distribution to feeders [4, p. 205; 5, p. 10], i. e. for the GS with one feeder. The possibility to use the BE for the calculations of the GS with the liquid consumption ranging from maximal value to zero along the length of the collector (sludge chamber) was *theoretically not proved*. Why the BE works is not clear. The ex-

periments on water are apparently not sufficient to check the proposed method of the GS calculation. Experiments on liquid metal are required. Aluminum alloy was used in the present work.

The analysis of the filling of the mould with the alloy through the step gate system was conducted in 2 stages; the top discharge of the metal from the feeders to the buckets (Fig. 1) and filling of the mould to the flooded level (Fig. 2). This was done to enhance the accuracy of the measurements. Moreover, during the top discharge from the feeders to buckets, one can define the velocity and consumption of liquid in every feeder but not a total consumption of metal in the system. This is important for the check of the method of calculation of velocity and consumption of liquid in every feeder of the GS.

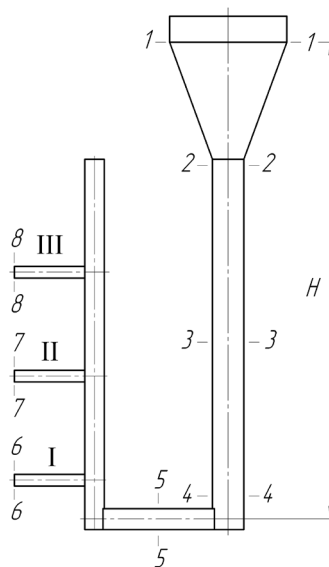


Fig. 1. Gate system for the top filling of the mould with the metal from the feeders

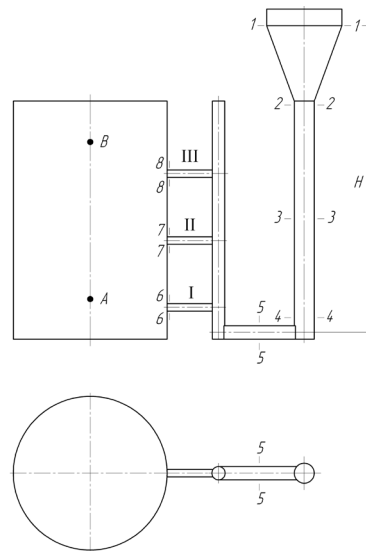


Fig. 2. Gate system for the filling of the mould with the metal from bottom to top to the flooded level

The gate system consists of a funnel, sprue, collector, return sprue and three identical feeders I–III. The level of liquid H — distance in vertical direction from section 1–1 in the funnel till the longitudinal axis of the collector — was maintained constant: $H = 375$ mm. The sprue diameter was 24,1 mm; the diameter of the return sprue was 16,0 mm. The sizes of the cross section of the collector were 16,1x10,8x15,0 mm and the feeder diameter was 9,0 mm. In the figure, the section of the collector is shown in the form of a rectangle. The distance in the vertical direction from the horizontal axis of the collector to the horizontal axis of the first bottom feeder was 27,5 mm; the distance between the feeders was 75,0 mm. The liquid is discharged from top from the feeders to buckets. Aluminum-silicon alloy AS12 was used under the pouring temperature of 720 °C. The sand-clay mould contained 5% of clay and 5% of water.

The internal diameter of the mould cavity (Fig. 2) was 108 mm; the height of the moulding from the longitudinal axis of the collector was 205 mm. The time of the filling of the mould with the metal was measured with points A and B, the distance between which was 180 mm. The calculation of the filling of the mould with the metal to the flood level and experiments on water are set forth in the article [6].

Table 1 presents the results of the determination of velocities of the feeders I, II, III, I and II, II and III, I and III, I–III at the top-to-bottom discharge to the bucket. Experimental values of the velocities in the feeders were lower than the calculated ones by 2,3–9,5%. At the operation of all three feeders, the total consumption in the calculation was 226,9 cm³/s; in the experiment — 246,2 cm³/s — the calculated consumption is lower than the experimental one by 7,8%.

Table 2 shows the results of the time of the filling of the mould with the metal to the flooded level at different number of the operating feeders. The experimental values were lower than the calculated ones by 8,0–11,1%, i. e. the velocities of discharge from the feeders were higher than the calculated ones, unlike the top-to-bottom discharge, where the experimental values of the velocities were lower than the calculated ones by 2,3–9,5%. It's not clear how to explain it. Perhaps, the discharge of liquid from the feeders and the filling of the mould to the level are different processes, although, it is implied that they are identical.

Table 1. – Characteristics of the system at the top-to-bottom discharge of the liquid metal to the mould

Operating feeders	v_I	v_{II}	v_{III}
I	$\frac{1,908}{1,85}$		
II		$\frac{1,678}{1,62}$	
III			$\frac{1,415}{1,35}$
I, II	$\frac{1,645}{1,55}$	$\frac{1,422}{1,39}$	
II, III		$\frac{1,457}{1,4}$	$\frac{1,168}{1,09}$
I, III	$\frac{1,723}{1,59}$		$\frac{1,124}{1,06}$
I–III	$\frac{1,439}{1,32}$	$\frac{1,251}{1,16}$	$\frac{0,854}{0,78}$

Table 2. – Time of the filling of the mould to the flooded level

Operating feeders	$\frac{\tau_{calc}}{\tau_{exp}}, c$	$\frac{\tau_{calc} - \tau_{exp}}{\tau_{exp}} \cdot 100\%$
I	$\frac{15,9}{14,6}$	8,9
I, II	$\frac{9,4}{8,7}$	8,0
I, III	$\frac{10,0}{9,3}$	7,5
I — III	$\frac{8,0}{7,2}$	11,1

As it is seen, the obtained results are barely different from the calculated ones. Although, the coefficients of resistance of the turn from the sprue to the collector, from the collector to the return sprue and from the return sprue to the feeder were not defined specially for the sand-clay mould and trapezoid section of the collector,

but were taken from the article [7] for steel collectors and feeders of round cross-section in the experiments on water.

The Bernoulli equation for the liquid flow with constant consumption, i. e. at the operation of only one feeder in the GS, is deduced. The attempts to prove the application of the BE for the flows with variable consumption have been made for long. The review of these works is presented in the monograph of [5] 1986. After 30 years of the release of the book, there are still now advances in the solution of this seemingly simple task.

Thus, the early described theory about the calculation of *L*-shaped, branched, combined, step, horizontal and vertical ring systems, based on the usage of the Bernoulli equation to the cross section of the flow with different consumptions and tested in thousands of experiments on water, is also proved at the discharge of liquid metals. Apparently, one can consider the possibility of usage of the Bernoulli equation for the calculation of multi-feeding gate systems proved.

References:

1. Vasenin V.I., Bogomyagkov A. V., Sharov K. V. Investigation into a step gate system//Eastern European Scientific Journal. – 2014. – № 4. – P. 122–137.
2. Vasenin V.I., Sharov K. V. Determination of the liquid flow rates and pressures of the fluid in the step gate system//5th International conference on Science and Technology. – London: Scieuro, 2015. – P. 47–69.
3. Vasenin V.I., Bogomyagkov A. V., Sharov K. V. Investigation of the work of step gate system//Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2015. – № 9–10. – P. 21–30.
4. Chugaev R. R. Hydraulics. – M.: Bastet, 2008. – 672 p.
5. Meerovich I. G., Muchnik G. F. Hydrodynamics of collector systems. – M.: Nauka, 1986. – 144 p.
6. Vasenin V.I., Bogomyagkov A. V., Sharov K. V. Research of the mould filling with metal under the flooding level through the step gate system//4nd International conference on the political, technological, economic and social processes. – London: Scieuro, 2014. – P. 26–49.
7. Vasenin V.I., Vasenin D. V., Bogomyagkov A. V., Sharov K. V. Study of local resistances of the gate system//Herald of the Perm national research poly-technical university. Machine building, material studies. – 2012. – V. 14. – № 2. – P. 46–53.

Section 5. Mechanics

*Karimov Kamolxon Abbasovitch,
Tashkent State Technical University named after Abu Raikhan Beruni,
professor, Department Mechanisms and elements of machines
E-mail: kamolxon.karimov@gmail.com*

*Akhmedov Azamat Xaitovitch,
Tashkent State Technical University named after Abu Raikhan Beruni,
senior research worker-investigator,
Department Mechanisms and elements of machines*

*Habibullaeva Hudzhasta Nadzhibullaevna,
Tashkent State Technical University named after Abu Raikhan Beruni,
the assistant to the professor Department of «Mathematics and mechanics»*

Statement and the analytical decision of the problem about free fluctuations of constructions of the bearing two concentrated weights

Abstract: The summary: In article statement of a problem is proved and the analytical decision of free cross-section fluctuations of constructions of the bearing two concentrated weights is resulted. For considered mechanical system the differential equations of movement in private derivatives are worked out. Boundary conditions are defined and by means of integrated transformation of Laplas-Karson required functional dependences and roots of the frequency equation are defined, and also the common decision of free fluctuations is received.

Keywords: a core, free fluctuations, a construction, the elasticity, the concentrated weights, delta-function, integrated transformation of Laplas-Karson, the differential equation in private derivatives, boundary conditions.

*Каримов Камолхон Аббасович,
Ташкентский государственный технический университет
имени Абу Райхана Беруни,
профессор кафедры «Механизмы и детали машин»
E-mail: kamolxon.karimov@gmail.com*

*Ахмедов Азамат Хаитович,
Ташкентский государственный технический университет
имени Абу Райхана Беруни, старший научный сотрудник-исследователь
кафедры «Механизмы и детали машин»*

*Хабидуллаева Худжаста Наджибуллаевна,
Ташкентский государственный технический университет
имени Абу Райхана Беруни,
доцент кафедры «Математика и механика».*

Постановка и аналитическое решение задачи о свободных колебаниях сооружений несущих две сосредоточенные массы

Аннотация: В статье обосновывается постановка задачи и приводится аналитическое решение свободных поперечных колебаний сооружений несущих двух сосредоточенных масс. Для рассматриваемой механической системы составлены дифференциальные уравнения движения в частных производных. Определены граничные условия и с помощью интегрального преобразования Лапласа-Карсона определены искомые функциональные зависимости и корни частотного уравнения, а также получено общее решение свободных колебаний.

Ключевые слова: стержень, свободные колебания, сооружение, упругость, сосредоточенные массы, дельта-функция, интегральное преобразование Лапласа-Карсона, дифференциальное уравнение в частных производных, граничные условия.

Рассматриваемая теоретическая задача имеет прикладной характер. В предприятиях нефтяной промышленности и по переработке химических жидкостей широко используются сложные резервуарные технические системы. Представляет интерес проведения теоретических исследований по изучению свободных колебаний высотных сооружений с резервуарами, заполненными жидкостью.

Рассмотрим задачу о свободных колебаниях сооружений в виде эластического стержня, несущего две сосредоточенные массы с постоянной поперечным отрезком. Известно, что дифференциальное уравнение этой механической системы имеет следующий вид:

$$EI \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} = f(x, t). \quad (1)$$

Для рассматриваемого случая это уравнение преобразуется к виду

$$f(x, t) = -m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - M_1 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \delta(x - l_1) - M_2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \delta(x - l_2), \quad (2)$$

где M_1 и M_2 — соответственно массы первого и второго груза.

С учетом выражения (2) уравнение (1) примет вид:

$$EI \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -M_1 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \delta(x - l_1) - M_2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \delta(x - l_2). \quad (3)$$

Решение уравнения (3) будем искать в виде

$$u(x, t) = \phi(x) \cos \omega t. \quad (4)$$

Граничные условия для уравнения (3) примем в следующем виде:

$$x = 0, \quad u(0, t) = u'(0, t) = 0;$$

$$x = l, \quad -M_2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = EI \frac{\partial^3 u}{\partial x^3}, \quad EI \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0. \quad (5)$$

Подставляя выражение (4) в уравнение (3) получим

$$\phi^{IV}(x) - \frac{m\omega^2}{EI} \phi(x) = \frac{M_1}{EI} \omega^2 \phi(l_1) \delta(x - l_1) + \frac{M_2}{EI} \omega^2 \phi(l_2) \delta(x - l_2). \quad (6)$$

Для удобства последующих преобразований введем следующие обозначения:

$$k^4 = \frac{m\omega^2}{EI}, \quad Q_1 = \frac{M_1}{EI} \omega^2, \quad Q_2 = \frac{M_2}{EI} \omega^2,$$

В итоге получим

$$\phi^{IV}(x) - k^4 \phi(x) = Q_1 \phi(l_1) \delta(x - l_1) + Q_2 \phi(l_2) \delta(x - l_2). \quad (7)$$

Граничные условия для $\phi(x)$ примем в следующем виде:

$$x = 0, \quad \phi(0) = \phi'(0) = 0;$$

$$x = l, \quad -M_2 \omega^2 \phi(l) = EI \phi'''(l), \quad \phi''(l) = 0. \quad (8)$$

$$\begin{cases} \left(S(kl) + Ak^2 T(k(l-l_1)) + Bk^2 T(k(l-l_2)) \right) \phi''(0) + \left(\frac{1}{k} T(kl) + Ck^2 T(k(l-l_1)) + Dk^2 T(k(l-l_2)) \right) \phi'''(0) \\ \left(kV(kl) + Ak^2 S(k(l-l_1)) + Bk^3 S(k(l-l_2)) \right) \phi''(0) + \left(S(kl) + Ck^3 S(k(l-l_1)) + Dk^3 S(k(l-l_2)) \right) \phi'''(0) \end{cases}. \quad (11)$$

С учетом этого задача сводится к решению уравнения (7) при граничных условиях (8). В связи с тем, что в дифференциальном уравнении (7) участвует дельта-функция произведем интегральное преобразование Лапласа-Карсона $\left(p \int_0^\infty e^{-pt} f(t) dt \right)$:

$$\Phi(p) \rightarrow \phi(x), \quad \Phi(p) = p \int_0^\infty \phi(x) e^{-px} dx,$$

$$F(p) \rightarrow f(x) = Q_1 \phi(l_1) \delta(x - l_1) + Q_2 \phi(l_2) \delta(x - l_2).$$

$$1. p \int_0^\infty \phi^{IV}(x) e^{-px} dx = -p \phi'''(0) - p^2 \phi''(0) - p^3 \phi'(0) - p^4 \phi(0) + p^4 \Phi(p).$$

$$2. k^4 p \int_0^\infty \phi(x) e^{-px} dx = k^4 \Phi(p).$$

$$3. p \int_0^\infty f(x) e^{-px} dx = p(Q_1 \phi(l_1) e^{-pl_1} + Q_2 \phi(l_2) e^{-pl_2}).$$

При учете условий (8) определим $\Phi(p)$:

$$\Phi(p) = \frac{P}{p^4 - k^4} \left[\phi'''(0) + p \phi''(0) + Q_1 \phi(l_1) e^{-pl_1} + Q_2 \phi(l_2) e^{-pl_2} \right].$$

Если вернуться обратно от полученных функций отображения к первоначальной получим следующее выражение для искомой функции:

$$\Phi(p) \rightarrow \phi(x) = \frac{1}{k^3} \begin{bmatrix} V(kx) \phi'''(0) + kU(kx) \phi''(0) + \\ + Q_1 \phi(l_1) V(k(x-l_1)) \theta(x-l_1) + \\ + Q_2 \phi(l_2) V(k(x-l_2)) \theta(x-l_2) \end{bmatrix}, \quad (9)$$

здесь $U(x), V(x)$ – функции Крылова.

Определяя из выражения (9) $\phi(l_1), \phi(l_2)$ и введя обозначения,

$$A = \frac{Q_1 Q_2 V(k(l_1 - l_2)) U(kl_2) + k^3 Q_1 U(kl_1)}{k^8 + k^2 Q_1 Q_2 V^2(k(l_2 - l_1))},$$

$$B = \frac{Q_1 Q_2 V(k(l_2 - l_1)) U(kl_1) + k^3 Q_2 U(kl_2)}{k^8 + k^2 Q_1 Q_2 V^2(k(l_2 - l_1))},$$

$$C = \frac{Q_1 Q_2 V(k(l_1 - l_2)) V(kl_2) + k^3 Q_1 U(kl_1)}{k^9 + k^3 Q_1 Q_2 V^2(k(l_2 - l_1))},$$

$$D = \frac{Q_1 Q_2 V(k(l_2 - l_1)) V(kl_1) + k^3 Q_2 U(kl_2)}{k^9 + k^3 Q_1 Q_2 V^2(k(l_2 - l_1))}$$

получим следующее выражение искомой функции (9):

$$\begin{aligned} \phi(x) = & \left(\frac{1}{k^2} U(kx) + AV(k(x-l_1)) \theta(x-l_1) + BV(k(x-l_2)) \theta(x-l_2) \right) \phi''(0) + \\ & + \left(\frac{1}{k^3} V(kx) + CV(k(x-l_1)) \theta(x-l_1) + DV(k(x-l_2)) \theta(x-l_2) \right) \phi'''(0). \end{aligned} \quad (10)$$

Для однозначного определения постоянных интегрирования $\phi''(0), \phi'''(0)$ используя последние два граничные условия (5) в итоге получим следующую систему уравнений:

Для того, чтобы система уравнений имело единственное решение необходимым является равенство нулю детерминант, составленный из коэффициентов перед неизвестными величинами. В этом случае получится сложное трансцендентное частотное уравнение относительно k . В этом случае из корней уравнения k_i ($i = \overline{1..n}$) однозначно определяются частоты ω_i ($i = \overline{1..n}$), которые соответствуют $k^4 = \frac{m\omega^2}{EI}$. Из выражения $T_i = \frac{2\pi}{\omega_i}$ ($i = \overline{1..n}$) определяются периоды колебаний для соответствующих частот.

Для различных характерных случаев высоты и веса сосредоточенных масс первые семь корни частотного уравнения будут иметь вид:

1 случай. $l = 40$ м, $l_1 = 30$ м, $l_2 = 20$ м, $M_1 = 2$ т, $M_2 = 1$ т.
 $k_1 = 0.0468, k_2 = 0.1963, k_3 = 0.2748, k_4 = 0.3534, k_5 = 0.4319, k_6 = 0.5104, k_7 = 0.6675$.

2 случай. $l = 50$ м, $l_1 = 25$ м, $l_2 = 50$ м, $M_1 = 4$ т, $M_2 = 2$ т.
 $k_1 = 0.0374, k_2 = 0.1570, k_3 = 0.2826, k_4 = 0.3435, k_5 = 0.4082, k_6 = 0.5340, k_7 = 0.6597$.

3 случай. $l = 100$ м, $l_1 = 20$ м, $l_2 = 70$ м, $M_1 = 1.1$ т, $M_2 = 3$ т.

$k_1 = 0.0469, k_2 = 0.1413, k_3 = 0.2356, k_4 = 0.3534, k_5 = 0.4082, k_6 = 0.5340, k_7 = 0.6597$.

4 случай. $l = 100$ м, $l_1 = 20$ м, $l_2 = 50$ м, $M_1 = 1.1$ т, $M_2 = 3$ т.

$k_1 = 0.0469, k_2 = 0.1413, k_3 = 0.2357, k_4 = 0.3298, k_5 = 0.4555, k_6 = 0.5774, k_7 = 0.6544$.

Представляется необходимым отметить, что следующие корни частотного уравнения могут быть однозначно определены с высокой точностью с помощью численных методов. Определяя частные решения соответствующие каждой частоте, используя метод суперпозиции, при учете выражения (4), можно получить общее решение свободных поперечных колебаний сооружений несущих двух сосредоточенных масс:

$$u(x, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \phi_i(x) \cos \omega_i t. \quad (12)$$

На основании полученных корней можно сделать вывод о том, что если относительно тяжелая масса устанавливается на одинаковом расстоянии, тогда не имеет большого значения, на каком расстоянии устанавливается вторая масса.

Section 6. Food processing industry

*Mannanov Ulug'bek,
Institute of Management at UWED (University of World
Economy and Diplomacy), Professor, Doctor of Technical Science,
director Institute of Management at UWED
E-mail: sherzod_mamatov@mail.ru*

*Mamatov Sherzod,
Tashkent institute of chemical technology (Uzbekistan),
Doctor of Technical Science, Department of Food Safety,*

*Shamsutdinov Bakhadir,
Rivne State Humanitarian University (Ukraine),
Ph. D., Faculty of Physics and Technology*

Research and study mode vacuum infrared drying vegetables

Abstract: The paper studies the process of vacuum infrared drying vegetables as a method of preservation of the product and the impact on its quality. Grounded drying modes — the temperature at which the vacuum infrared drying vegetables and duration of the process, on the example of potatoes, carrots and onions. Special attention is paid to the moisture content and water activity change.

Keywords: infrared drying, water activity, potatoes, carrots, onions.

Introduction. Great influence on the quality of the dried product has a drying process. By drying is meant the simultaneous occurrence of heat and mass transfer to remove moisture contained in the product for the purpose of lengthening the shelf life by eliminating or reducing the intensity of the processes due to the increased amount of available moisture.

An analysis of modes of drying dry products of small size has allowed establishing the minimum process temperature equal to 50 °C. At this temperature, the standard value of moisture content reached a maximum after 3 hours. The processing at a drying temperature of over 70 °C the treatment time is reduced to a minimum of 30 min [1].

The high temperature of the heating agent and longer drying contribute to the development of oxidative processes, reduce food and biological value of the product as a result of changes in the quality of protein, loss of vitamins and biologically active substances, changes in the structure of raw materials, which is the major drawbacks of traditional methods of drying. On the other hand, at a low temperature drying, the product is longer in the temperature range favorable to the growth of microorganisms, which reduces the sanitary quality of the product.

This indicates the need for alternative methods of drying, to improve the quality of the product, ensuring a guaranteed level of safety and reduction of energy consumption, which is especially important in the production of high-value products.

Infrared rays of a certain wavelength oscillation of the water molecules increase. This leads to the release of a large quantity of heat consumed exclusively on evaporation without heating the tissue product, resulting in the evaporation can occur at low temperature 50–60 °C. This promotes intense evaporation of moisture without a significant change in the structure of the surface layer, reduction in processing time, preservation of biologically active components raw death of the microbial cells and inactivation of enzymes. Performing IR drying under vacuum dramatically increases the rate of evaporation by reducing the pressure, no air and consequently oxygen into the drying chamber to minimize oxidation and microbial growth, which is the basis for the preservation of food products. Vacuum drying IR refers to gentle methods of processing, therefore holds great promise in the treatment technology of thermo labile materials.

Methods and research facilities. The analysis process resulted in a review of the research showed that

great interest is the study of vacuum infrared drying as a method of preserving vegetables and the formation of the product.

Justification of the temperature at which the vacuum infrared drying vegetables and duration of the pro-

cess, performed on samples of potatoes, carrots and onions. Moisture content in the feedstock subjected to drying, is: the potato — 78.8%, carrot — 88.7% and onion — 90.3%, the amount of bound moisture is 88% of the total water content.

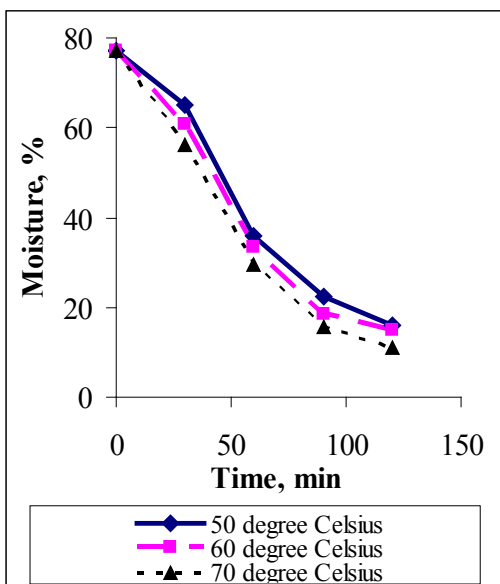


Figure 1. The dependence of moisture from the potato being dried sample of temperature IR vacuum drying

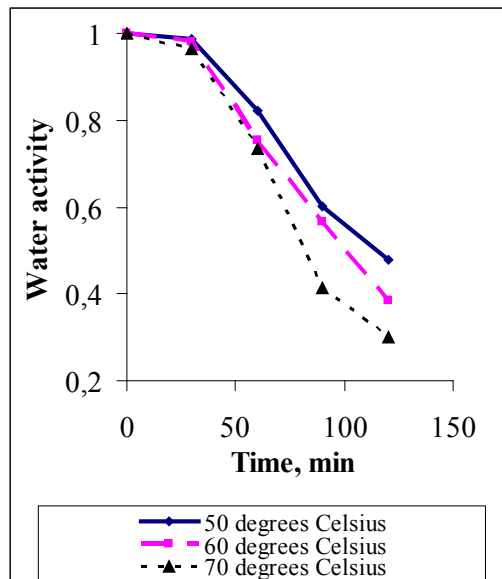


Figure 2. The dependence of the activity of water in a dried sample of potato IR temperature vacuum drying process

Carrot and onion cut into plates with a thickness 0.8 mm and a radius of 25 mm, the potatoes in cubes the size of the faces 10 mm. The main factor determining the temperature and duration of drying is water activity, which decrease to values below 0.35 and suggests minimizing the amount of moisture available for the growth of microorganisms, including toxigenic. By water activity that characterizes the state of water in foods and for

determining the availability of its chemical, physical and biological reactions, foodstuffs are divided into three groups: — fresh, with a water activity $A_w \geq 0.951$; processed with a water activity $A_w = 0.9-0.95$; processed with a water activity $A_w \leq 0.90$. The relationship between moisture content, water activity with a constant temperature characterized sorption isotherms [2].

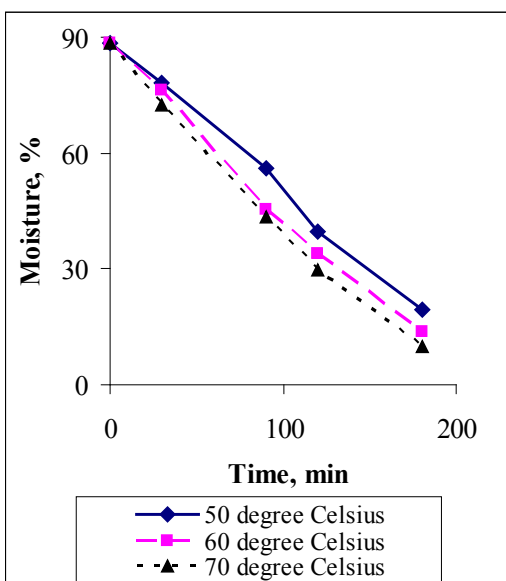


Figure 3. The dependence of moisture from a dried sample of carrots process temperature vacuum drying IR

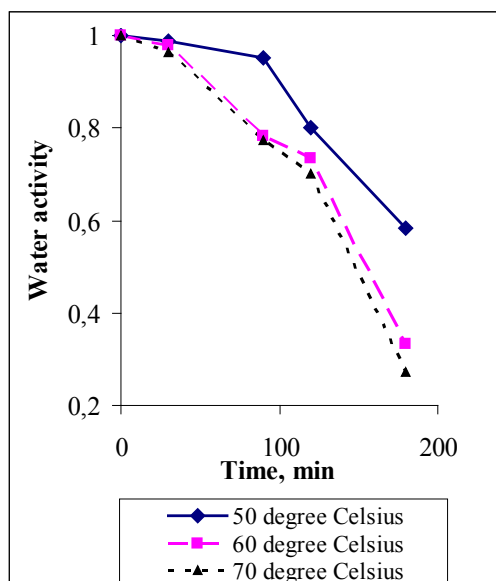


Figure 4. The dependence of the activity of water in a dried sample of carrots on the process temperature vacuum drying IR

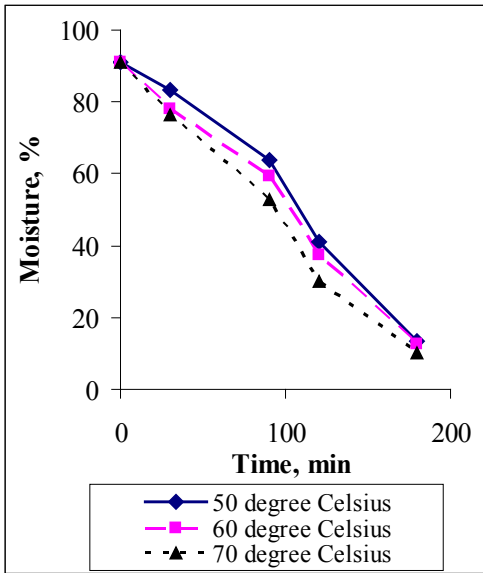


Figure 5. The dependence of the moisture dried up sample of onion on the process temperature vacuum drying IR

Drying performed in a pilot plant, which will be described in Chapter 2, the raw material at temperatures 50°C, 60 °C and 70 °C, the residual pressure due to the technical characteristics of the drying plant and in all cases was 40 kPa. The samples were laid out to dry in a single layer.

Figures 1–6 shows the graphs of the physical and chemical indicators of vegetables (potato varieties Santa carrot varieties Shantane Royal and onion varieties Karatal) and activity of water in them on the process temperature vacuum drying, infrared. Fig. 1 shows the experimental curves of the variation of humidity of the sample of potatoes at temperatures of 50, 60 and 70 °C, the main indicator in determining the duration and temperature of drying is water activity, which decrease to values below 0.25 and testifies to minimize the amount of moisture (Figure 2).

For those conditions the curves changes in humidity and water activity for a carrot, which curves are shown in Fig. 3–4 and onion, the curves of which are shown in Fig. 5–6.

Discussion of the results. According to the survey, the most uniform drying takes place when the product is heated to a temperature of 60 °C. Analysis of the dynamics of change of moisture content indicates that in each of the time periods measured relative decrease of moisture content was 37%. The value of water activity, required for the stability properties of the dry product ($A_w < 0.6$), was achieved after 90 min of drying. The consistency of the final dried product was characterized as dense and elastic enough, by applying mechanical stress sample retains its shape, it does not crumble.

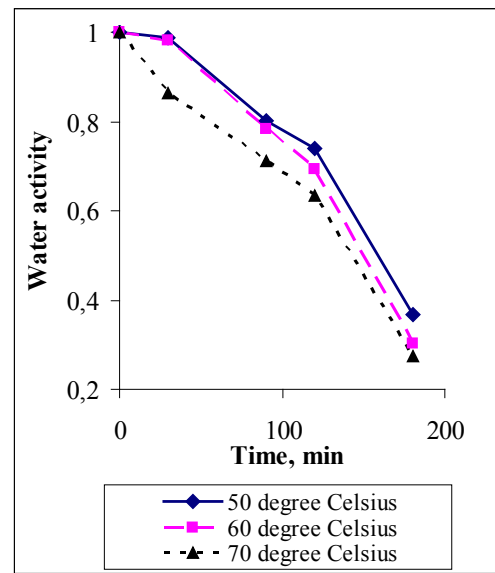


Figure 6. The dependence of the activity of water in a dried sample of onion on the process temperature vacuum drying IR

Upon drying under vacuum at a temperature of 60 °C the rate of evaporation of moisture from the material increases significantly. After 60 minutes the treatment residual moisture in the dried raw material was $(15,31 \pm 1,1)\%$ against $(36,03 \pm 0,5)\%$, fixed for the same period of drying the sample to 60 °C. Rapid removal of moisture and micro vessel macro- and most of the moisture adsorption effect on the organoleptic properties of the dried sample. Uneven moisture evaporation led to excessive densification of the upper layer, giving a hardness and brittleness while consistency, upon application of mechanical force sample structure was destroyed to form a crumb. The water activity was higher than the recommended value and amounted to 0.3237, which is consistent with the presence of the compacted surface layer which hinders moisture transfer appearance at constant temperature of the heating medium and the degree of vacuum.

Drying feedstock at a temperature of 70 °C resulted in a more rapid heating of the raw materials and increase the temperature of the central layer, which was the consequence of a reduction of moisture content to 40.53% after 30 min of drying. After 60 min, relative decrease in the drying of moisture content was 73%, which leads to the conclusion that the drying speed was higher than the average of 1.5 times as compared with drying up to 50 °C. The water activity of the dried product was 0.4212 mass fraction of residual moisture 10.85%. With high efficiency moisture evaporation consistency of the dried sample should be regarded as unacceptable, to describe it applies the following characteristics: easily

destroyed by slight mechanical action, overly dry, hard wetted.

In the aggregate data suggest that when infrared heating in a vacuum drying vegetables, cut into thin slices, should lead to 70 °C temperature drying of 2–3 hours (depending on the type of vegetable), and the organoleptic properties of the dried samples correspond to those that adopted for vegetables.

According to the data, the curve of drying potato samples under vacuum and moderate temperature heating looks somewhat different from the curves characteristic of capillary-porous colloidal structures. The curve of the vacuum infrared drying of vegetables is no warm-up portion of the material that is necessary to explain the mechanism of the impact of infrared heating, which refers to the volumetric heating, and a small thickness of dried samples. The result is a rapid heating of the raw material, reducing its influence on the intensity of heat and moisture evaporation. The residual pressure maintained in the drying chamber, accompanied by a reduction in the boiling point of water, which also contributes to intensive evaporation of moisture in the beginning of drying, when the raw material has a moderate temperature.

If the total duration of 120 min period of drying, flowing at a constant rate of 30 min. Limiting the duration of the drying period with constant high speed, or to explain the increase in the proportion of osmotically bound moisture in the sample. The first portion of the drying rate is 0.73%/min. During this period, the mass fraction of moisture in the sample decreased from 73.08% to 51.87%.

Beginning of the period of falling drying rate corresponds to the critical moisture content of the material. At

this time, moisture is removed, the most tightly bound to the product. The drying vegetables falling velocity of 60 m. End of the drying process in the experiment was calculated from measurements of water activity and the achievement of its normative value (0.8). The drying rate in the second stage was 0.27%/min. Moisture content in the sample after drying is 90 minutes (26.87 ± 0.37)%, which is higher than for the sample of unsalted dried under similar conditions. However, the water activity value is 0.8, which corresponds to the standard value.

To evaluate the effectiveness of the vacuum infrared drying, part of the samples prepared in an analogous manner was subjected to convective drying process at a temperature of 90 °C.

The conditions in the absence of convection heating vacuum heating of the product occurs primarily due heat hydraulic conductivity hat under constant pressure in the chamber is determined by molecular thermal diffusion of moisture due to the movement of moisture due to different rates of molecules of different layers of the heated product. Because of the low capacity of heat and moisture at a temperature of 90 °C drying it takes a long time even with a small thickness of the sample evaporation is slow, to be explained, including increased content firmly bound moisture. By the end of drying, that is, to achieve the standard value water activity, the mass fraction of moisture in the dry sample was 23.75%.

Conclusion. Thus, it was found that for the same size of the potato samples, carrots, onions and methods of preparation of raw material the use of a vacuum infrared drying reduces the duration of the process and to achieve a water activity, guaranteeing microbiological stability of the product, the organoleptic characteristics typical of dry products.

References:

1. Ilyasov S., Krasnikov V. Physical basis of infrared irradiation of foods. –M.: Food Industry, 1978. – 359 p.
2. Mamatov Sh.M. Application of mathematical model for optimizing the process of drying vegetables and fruits//IV of the All-Russian conference on chemical technology with the international participation. – Moscow (Russia), 2012. – P. 330–332.

Section 7. Agricultural sciences

*Badakhova Galina Khamzatovna,
Stavropol Hydrometcenter,
Main meteorologist
E-mail: badahovag@mail.ru*

*Verevkina Svetlana Ivanovna,
Stavropol Hydrometcenter,
Head of Agrometeorology department*

*Kravchenko Nelly Anatolievna,
Stavropol Hydrometcenter, Chief of Center*

The dynamic of conditions of winter cereals autumn growth in Stavropol region against the background of region climate changes

Abstract: It was made the analysis of seeding conditions and winter cereals autumn vegetation in Stavropol region over the last 25 years. Our research showed that against background of increasing climate instability there was increase of precipitation sum during those periods and temperature rise in the period of winter cereals growth. The optimal timing of winter cereals seeding and the nongrowing season moved to the post dates. In average we can evaluate the conditions for acclimation as decantish.

Keywords: sow, vegetation, hardening, temperature, precipitation, snow cover, climate change.

*Бадахова Галина Хамзатовна,
Ставропольский гидрометцентр,
ведущий метеоролог
E-mail: badahovag@mail.ru*

*Веревкина Светлана Ивановна,
Ставропольский гидрометцентр,
начальник отдела агрометеорологии*

*Кравченко Нелли Анатольевна,
Ставропольский гидрометцентр,
начальник центра*

Динамика условий осенней вегетации озимых культур в ставропольском крае на фоне изменения климата региона

Аннотация: проведен анализ условий сева и осенней вегетации озимых зерновых в Ставропольском крае за последние 25 лет. Показано, что на фоне все возрастающей нестабильности климата имеет место увеличение количества осадков и повышение температуры периода осенней вегетации зерновых. Оптимальные сроки сева и сроки прекращения вегетации сдвигаются на более поздние даты. Условия для закалывания и перезимовки растений в среднем оцениваются как удовлетворительные.

Ключевые слова: сев, вегетация, закалка, температура, осадки, снежный покров, изменение климата.

Изменение климата касается нас всех. Оно сказывается на стратегических ресурсах, таких как вода, продовольствие и энергия, и затрагивает практически все социально-экономические отрасли: от сель-

ского хозяйства до здравоохранения. Климатические изменения, отмечаемые на планете, не обошли Ставрополье стороной. На фоне общего потепления и увеличения количества осадков отмечено возраста-

ние повторяемости и интенсивности температурных аномалий, неблагоприятных и опасных явлений погоды — как говорят, «климат стал более нервным». Зафиксировано также изменение дат смены времен года и их продолжительности. Произошедшие климатические изменения привели, в том числе, и к изменению пространственного распределения гидротермического коэффициента Г. К. Селянинова, являющегося основой агроклиматического районирования территории [2; 3].

Сельское хозяйство является наиболее климато- и погодозависимой отраслью экономики. Поэтому агроклиматическая продукция и обслуживание должны стать протагонистами в сфере планирования сельскохозяйственного производства.

В настоящей работе рассматривается динамика изменения условий осенней вегетации озимых зерновых культур на фоне изменения климата в регионе.

По многолетним наблюдениям, оптимальные сроки посева озимых культур на Ставрополье наступают в период с 15–20 сентября. В зависимости от погодных условий они иногда сдвигаются на октябрь. Запасы продуктивной влаги в пахотном слое почвы на момент посева озимых культур менее 10 мм оцениваются как неудовлетворительные и плохие и обеспечивают появление слабых, изреженных всходов. Запасы равные 11–20 мм продуктивной влаги, счита-

ющиеся удовлетворительными, обеспечивают появление всходов растений в удовлетворительном состоянии. Запасы продуктивной влаги в слое почвы 0–20 см равные 21–35 мм определяют появление хороших всходов. Такие запасы оцениваются как хорошие и оптимальные. На Ставрополье обычно влагообеспеченность посевов, колеблется от 10–18 мм по непаровым предшественникам до 15–29 мм по паровым предшественникам. Вероятность осеннего кушения озимых культур составляет 55–95%.

Прекращение вегетации озимых культур, по многолетним наблюдениям, в среднем по краю отмечается 22–30 ноября, когда средние суточные температуры воздуха переходят через $+3^{\circ}$ в сторону понижения. Однако за последние 25 лет четко проявился тренд смещения срока прекращения вегетации на декабрь (рис. 1). Так, в 50 % лет прекращение вегетации отмечалось в период с 5 по 21 декабря. В 43 % лет озимые культуры прекращали вегетацию в сроки близкие к многолетним. Осенью 2010 года в связи с аномально теплой погодой ноября и декабря растения активно развивались до 1-2 января 2011 года. Как правило, большая часть растений озимых культур уходила в зиму в фазе 3-го листа и кушения. Продолжительная осенняя вегетация озимых культур определялась повышенными температурами воздуха в ноябре – декабре.

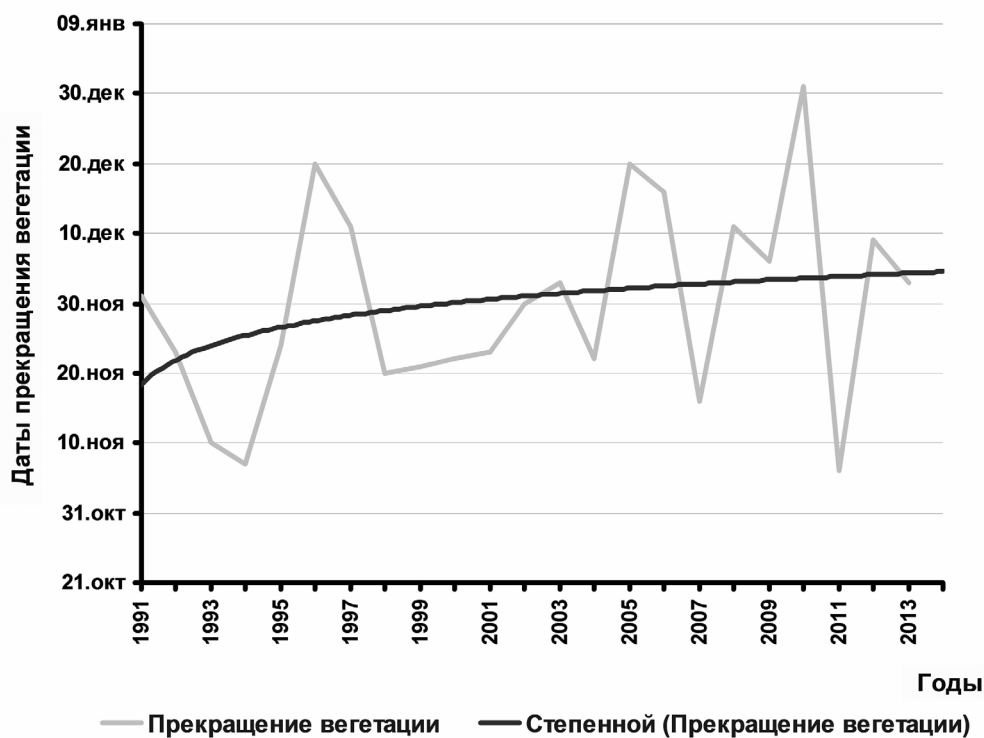


Рис. 1. Многолетний ход и тренд даты прекращения вегетации озимых культур

В целом температурный фон периода с сентября по декабрь включительно повышался, что видно из табл. 1.

Таблица 1. – Средняя месячная температура воздуха

Климатическая характеристика	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
Средняя по краю месячная температура воздуха T_N , °C	16.6	10.2	3.5	-1.6
Число случаев с положительными отклонениями T_ϕ от T_N (%)	43	46	50	45
Число случаев с отрицательными отклонениями T_ϕ от T_N (%)	31	9	18	23
Число случаев с T_ϕ близкими к T_N (%)	26	43	32	32

Теплообеспеченность периода прекращения вегетации также неуклонно повышалась, причем в наи-

большей степени это относилось к первой декаде декабря (рис. 2).

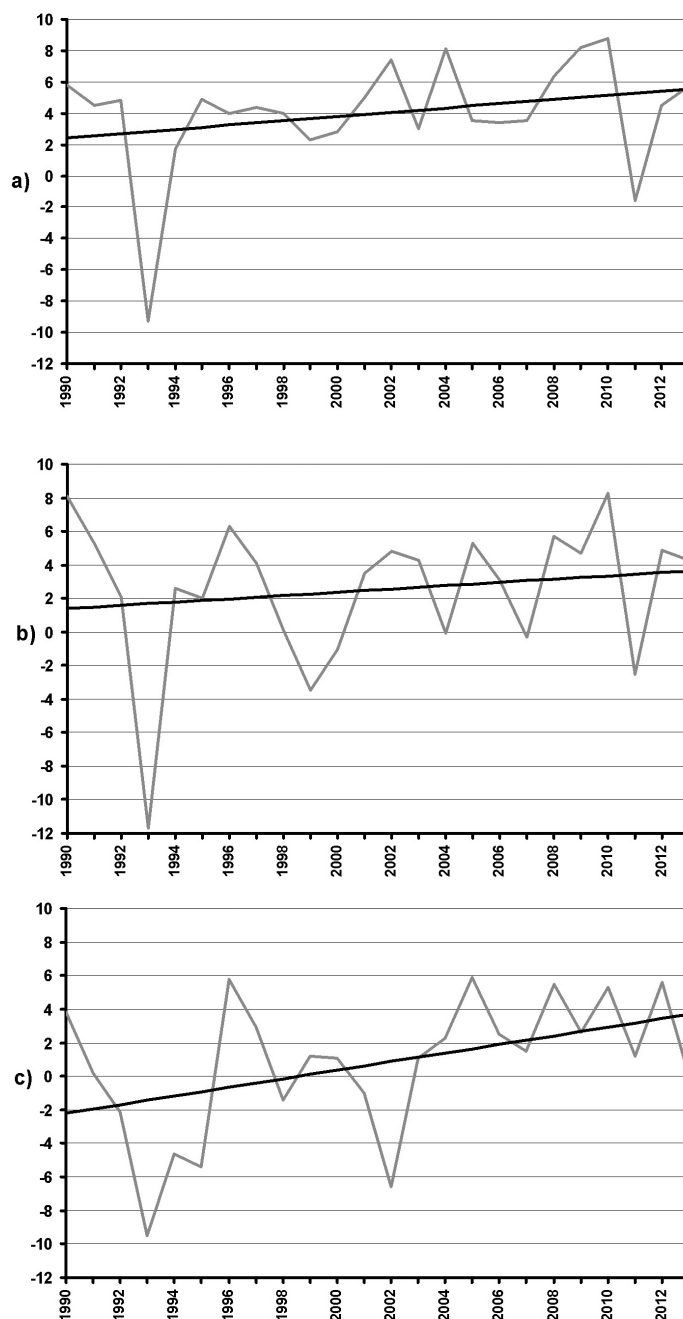


Рис. 2. Многолетний ход и тренд средней декадной температуры воздуха а) вторая декада ноября, б) третья декада ноября, с) первая декада декабря

Влагообеспеченность осеннего периода в целом также повышалась. Однако если в сентябре и октябре месячное количество осадков в основном более чем на 20% превышало их среднегодовое значение,

то в ноябре повторяемость положительных и отрицательных аномалий была примерно одинакова, а в декабре наиболее часто отмечалось количество осадков, близкое к климатической норме (табл. 2).

Таблица 2. – Среднее месячное количество осадков

Климатическая характеристика	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
Средняя по краю месячная сумма осадков P_N , мм	37	38	31	27
Число случаев с положительными отклонениями P_ϕ от P_N (%)	46	58	40	35
Число случаев с отрицательными отклонениями P_ϕ от P_N (%)	21	21	43	26
Число случаев с P_ϕ близкими к P_N (%)	33	21	17	39

Изменение климатических параметров не является равномерным процессом с постоянным направлением. Метеорологические показатели отдельных лет могут существенно различаться и даже иметь аномалии разных знаков. Однако чаще всего, даже если внутри анализируемого периода вариации характеристик отдельных временных составляющих этого периода существенны и разнонаправлены, весь период в целом все же соответствует климатическому тренду. Поскольку анализируемый период по продолжитель-

ности довольно близок к наиболее устойчивому периоду осреднения значений температуры [1], отмеченный климатический тренд можно считать достаточно устойчивым.

Климатические знания, накопленные за последние десятилетия, являются ценным ресурсом, использование которого может сыграть огромную роль в деле сведения к минимуму климатических рисков и обеспечения устойчивого развития региона.

Список литературы:

1. Бадахова Г.Х. Исследование устойчивости средних многолетних значений температуры воздуха // «Вопросы физической географии», вып. 47. Изд-во Ставроп. гос. ун-та, Ставрополь, 2003. С. 3–8.
2. Бадахова Г.Х., Каплан Г.Л., Кравченко Н.А. Вариации и тренды увлажнения степных ландшафтов Ставропольского края // «Естественные и технические науки», 2009, № 4. С. 247–252.
3. Badakhova G.Kh., Kaplan G.L., Knutas A.V. Agriculture adaptation of the South Region of Russia to conditions of present climate change // 7th European Conference On Adaptation Climate. Holland, Amsterdam, 29–30 September 2008. P. 183–186.

*Nagiyev Polad Yusif,
 Asadova Naida Mail,
 Ibadova Sevda Mahyaddin,
 Agayev Amil Tofik,
 Institute for Space Research of Natural Resources
 named after acad. T.K. Ismayilov,
 National Aerospace Agency, Baku, Azerbaijan
 E-mail: polad-nagiev39@mail.ru*

Compilation of map of soils salinization on basis of processing of space images and measures of struggle with salinization

Abstract: In the article compilation of map of soils salinization of the Kur-Araz lowland is considered. This map is compiled on basis of prepared electronic map of the agricultural lands by results of the digital processing of the space images taken from the LANDSAT-TM (in 1998) and LANDSAT-8 (in 2014) artificial satellites of the

Earth, with using of contact method. It is showed the measures and ways of struggle against soils salinization and agro-ameliorative activities are given.

It is established that during 16 years, passed from 1998 till 2014, in result of bad condition of collector-drainage net on research territory square of middle salinity soils increased on 33,2 ths hectares, and squares of strong salinity and solonchack increased on 41 ths hectares.

Keywords: Kur-Araks lowland, soils salinization, agricultural lands, collector-drainage net, agro-ameliorative activities, space images, digital processing, LANDSAT-TM (in 1998) and LANDSAT-8 (in 2014) artificial satellites.

Нагиев Полад Юсиф Оглы,

Асадова Наида Маил Кызы,

Ибадова Севда Махьяддин Кызы,

Агаев Амиль Тофик Оглы,

Институт Космических Исследований Природных Ресурсов

им. акад. Т.К. Исмаилова,

Национальное Аэрокосмическое Агентство, Баку, Азербайджан

E-mail: polad-nagiev39@mail.ru

Составление карты засоления почв на основе обработки космических изображений и меры борьбы с засолением

Аннотация: В статье рассматривается составление карты засоления почв Кура-Араксинской низменности на основе подготовленной электронной карты сельскохозяйственных угодий по результатам цифровой обработки космических изображений с ИСЗ “LANDSAT-TM” В 1998 г. и “Landsat-8” в 2014 г. с использованием контактного метода. Показаны меры и пути борьбы с засолением почв, даются агроameliorативные мероприятия.

Установлено, что за прошедшие 16 лет с 1998 г. по 2014 г. в результате плохого состояния коллекторно-дренажной сети на исследуемой территории площадь средне засоленных почв увеличилась на 33,2 тыс.га, а сильно засоленных и солончака на 41 тыс.га.

Ключевые слова: Кура-Араксинская низменность, засоление почв, сельскохозяйственные угодья, коллекторно — дренажная сеть, агроameliorативные мероприятия, космические снимки, цифровая обработка, ИСЗ “LANDSAT-TM” и “Landsat-8”.

Территория Азербайджана является древним земледельческим регионом, в результате тысячелетнего влияния антропогенных факторов засоление почв орошаемых земель получили широкое распространение.

Охрана почв и их рациональное использование под пашни является одной из важных задач в сельском хозяйстве.

Статистические данные показывают, что в настоящее время на земном шаре в земледелии используется 1,78 млрд. га почв. Из них орошаемые почвы составляют 270 млн.га. Несмотря на то, что в земледелии под посевные площади занято 15,1% орошаемых почв, полученный с них урожай составляет 35–40%

Во многих странах мира (Китай, Индия, США, Пакистан и т. д.) с орошаемых земель урожай снимается 2–3 раз в году. Наряду с положительными проявлениями орошение почв имеет также ряд недостатков. В зависимости от природных условий и почвообразующих свойств, вследствие несоблюдения агроме-

лиоративных мероприятий на сельскохозяйственных угодьях, на орошаемых почв идет процесс засоления.

Из данных ООН на сельскохозяйственные продукции следует, что из-за отрицательного воздействие антропогенных факторов в течение года площадь орошаемых земель нашей планеты за счет засоления уменьшается на более 1 млн. га.

Кура-Араксинская низменность расположена в восточной части Азербайджана, между Каспийским морем и горными системами Большого и Малого Кавказа. Земельный фонд Кура-Араксинской низменности составляет 21536 км² или 24,5% всей площади Азербайджана.

Климат низменности относится к субтропическому сухому, теплому, континентальному. Лето сухое и жаркое, зима относительно теплая и малоснежная. Среднегодовая температура в низменности колеблется в пределах от +14,5 ° до + 16 ° Сумма эффективной температуры обеспечивает возможность возделывания ценных технических и теплолюбивых культур.

Растительный покров Кура-Араксинской низменности относится к ботанико-географическому региону полупустынь восточно-закавказской низменности.

Современный покров низменности по существу является вторичным и гораздо беднее того, каким он был в начале своего развития. На территории низменности выделяются следующие типы растительности: пустынная, полупустынная, чально, чально-луговая и лесная.

Изучение генетических особенностей почв, развитием и распространением процессов засоления и разработкой мер борьбы с засолением почв в Кура-Араксинской низменности в разное время занимались многие ученые и исследователи. Установлено, что здесь сероземный тип почвообразования формируется в качестве основного зонального почвенного типа. Исходя из географических закономерностей изменения общей засоленности почв, в предгорных районах развито делювиальное засоление, выражающееся в перемещении вниз по склону солей, содержащихся в породе. В конусах выноса горных рек широко распространено пролювиально-аллювиальное засоление. Источником этого типа засоления являются минерализованные грунтовые воды.

В зоне мощных аллювиальных отложений выделяется аллювиальное засоление, имеющее широкое распространение. Эта форма засоления, происходящая за счет капиллярного поднятия на поверхность сильно минерализованных грунтовых вод, не имеющих оттока. В юго-восточной части низменности выделено засоление приморского типа [1].

В зависимости от почвенно-грунтовых условий и мелиоративной обстановки в 1934–1935 гг. на территории Кура-Араксинской низменности в Мугань-Сальянского массиве была построена коллекторно-дренажная сеть длиной 104 км, в 1951–1952 гг. в Мильской степи длиной 830 км, в 1958–1980 гг. в Ширванской и Карабахской степях более 10 тыс. км.

В настоящее время на исследуемой низменности длина коллекторно-дренажной сети составляет более 25 тыс. км на площади около 650 тыс. га.

В результате проведенного ирригационно-мелиоративного строительства в Кура-Араксинской низменности произошли крупные изменения и улучшение мелиоративной обстановки отдельных массивов.

С 1954 г. по 1965 г. год включительно в Каспийское море отведено 4604 млн. м³ соленых вод, содержащих 113 млн. т. дренажного стока, соленость снизилась 29,2 г/л до 20,2 г/л.

В науках о Земле все чаще стремятся перейти от качественных, описательных методов изучения

природной среды к количественным. Космические снимки, обладающие измерительными возможностями, могут служить одним из важнейших способов непосредственного количественного изучения географических закономерностей.

Особенности каждого региона проявляются в характерных оптических свойствах ландшафта, формирующих его внешний облик. Выявляя однородные области по их оптическим характеристикам, мы можем решать задачи физико-географического районирования. Таким образом, при фотографировании земли из космоса, мы фиксируем его мгновенное состояние. Пространственная структура этой поля такова, что его можно делить на составные части — объекты. Понятие “объект” формируется на основе критериев, вытекающих из решаемых задач.

В 1998 г. была осуществлена космическая съемка всей территории Азербайджана с искусственного спутника земли (ИСЗ) “LANDSAT-TM”. По полученным снимкам в диапазоне 0,45–0,52; 0,52–0,60; 0,63–0,69; 0,76–0,90; 1,55–1,75; 2,08–2,35 и 10,45–12,50 мкм проведена их цифровая обработка.

По результатам обработки космических изображений с использованием ГИС технологий была подготовлена электронная карта сельскохозяйственных угодий Азербайджана в масштабе 1:50000. Из этой карты выделена территория Кура-Араксинской низменности.

Для картирования сельскохозяйственных угодий при обработке космических снимков использован метод кластерного анализа на основе алгоритма ERDAS-Isodata “LANDSAT-TM” TM3, TM4, TM5.

Обработка космической информации проводилась в два этапа: первый этап — сегментации (выделение однородных образований) и второй этап — классификация полученных сегментов исходного изображения.

Первый этап основан на алгоритме выделения квазиоднородных образований. На втором этапе сегментированное изображение подвергается классификации одним из методов. В работе был использован метод минимального расстояния, в результате проведенной обработки каждая структурная единица исследуемой территории охарактеризована одной или группой спектральных каналов. Границы исследуемых ареалов устанавливаются по оптическим свойствам природных объектов и по ландшафтными индикаторам. Далее на основе этой карты с использованием контактного метода и помощью ГИС технологии составляется карта засоления почв Кура-Араксинской низменности.

Следует отметить, что на электронной карте сельскохозяйственных угодий на основе космических изображений распознаются не только участки пашни (зерновое культуры, хлопок, овощи и бахчевые), многолетние насаждения (сады, виноградник), выгоны, лес, водные объекты и т. д., а также площади сильно засоленных почв и солончаки, поэтому при составлении карты засоления исследуемой территории из карты сельхозугодий площади сильно засоленных почв и солончаки переносятся на карту засоления почв.

Проведенная солевая съемка почв Кура-Араксинской низменности показывает, что количество солей на глубине 0–50 см почв под пашнями и многолетними насаждениями колеблется в пределах 0,18–0,40%

что характеризует незасоленные и слабозасоленные почвы. Поэтому на подготовленной электронной карте сельскохозяйственных угодий эти участки относят на карте засоления к незасоленным и слабозасоленными почвами.

Для изучения площади средне засоленных почв на исследуемой территории были взяты почвенные пробы, проведен анализ водной вытяжки, на основе суммы солей на карте засоления определены их площади.

Таким образом, используя электронную карту сельхозугодий Кура-Араксинской низменности, предлагаемым нами методом составляется карта засоления почв исследуемой территории (рис 1).

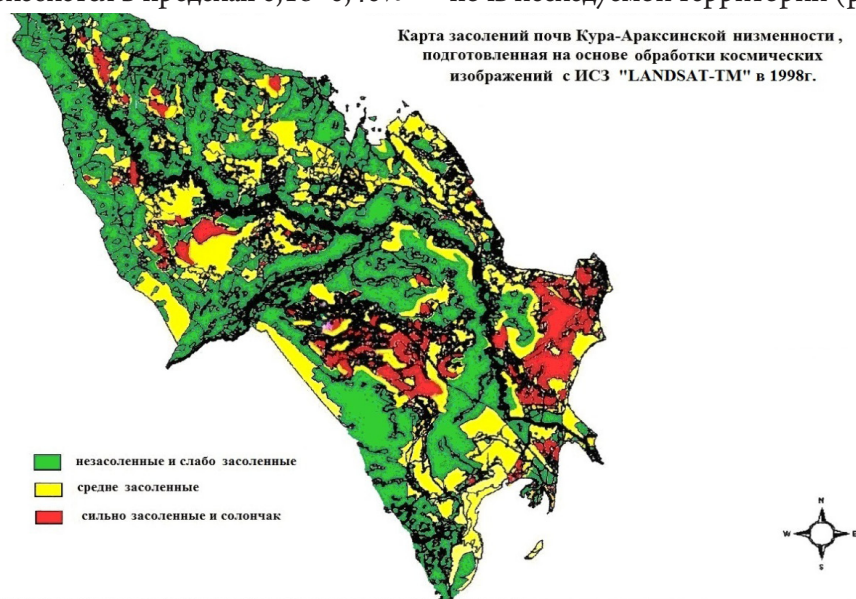


Рис. 1. Карта засоления почв (1998 г.)

Карта засоления почв Кура-Араксинской низменности, подготовленная на основе обработки космических изображений с ИСЗ "Landsat-8" 2014 г.

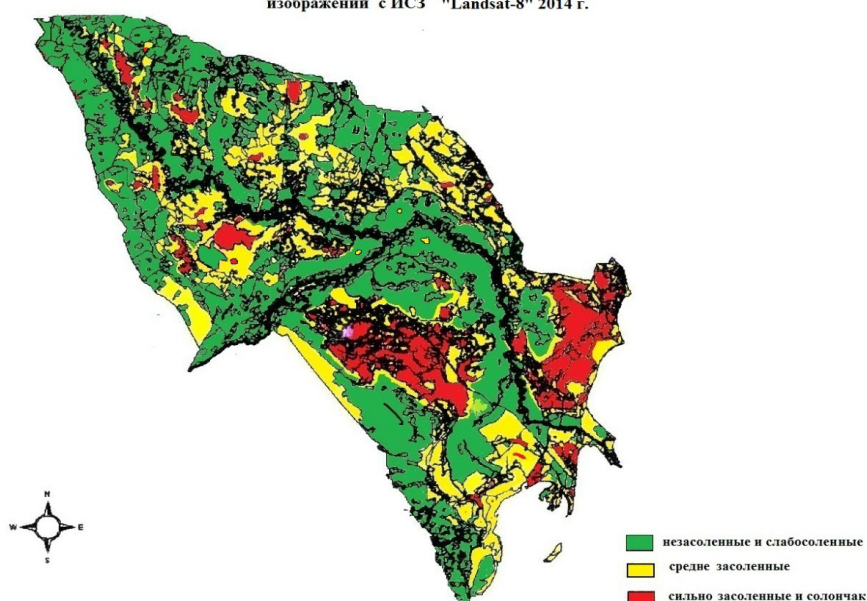


Рис. 2. Карта засоления почв (2014 г.)

В 2014 г. ИСЗ “Landsat-8” была проведена съемка территории Азербайджана. По результатам цифровой обработки космических изображений с помощью ГИС технологий была подготовлена карта сельхозугодий Кура–Араксинской низменности в масштабе 1:50000 и на основе разработанного метода нами составлена карта засоления почв (рис. 2).

Таблица 1. – Засоления почв Кура-Араксинской низменности

№	Степень засоления	1998 г.	2014 г.
		Площадь, тыс. га	
1	Незасоленные и слабозасоленные	894,2	820,0
2	Средне засоленные	545,1	578,3
3	Сильно засоленные и солончак	364,0	405,0

Из таблицы видно, что на исследуемой территории площадь незасоленных и слабозасоленных почв в 1998 г. составляла 894,2 тыс. га.

В результате несоблюдения агромелиоративных мероприятий на территории Кура-Араксинской низменности площадь незасоленных и слабозасоленных почв с 1998 г по 2014 г. уменьшилась на 74,2 тыс.га, а сильно засоленных и солончака увеличились на 41 тыс.га.

Следует отметить, что увеличение площади засоления почв Кура-Араксинской низменности за указанный период (1998–2014 гг.) в основном связано с плохим состоянием коллекторно-дренажной сети на исследуемой территории, а также несоблюдением

Из карты засоления почв Кура-Араксинской низменности в 2014 г. видно, что на исследуемой территории площадь засоления в течение 16 лет, прошедших с 1998 г., значительно увеличилась.

В нижеприведенной таблице показано изменение мелиоративного состояния почв Курв-Араксинской низменности по результатам космических снимков (1998 г. и 2014 г.).

агротехнических и агромелиоративных мероприятий на территориях под пашни.

Эксплуатационный срок мелиоративной конструкции по принятым нормам предусмотрен на 35–40 лет. На сегодняшний момент срок эксплуатации коллекторно-дренажной сети на территории многих районов Кура -Араксинской низменности истек. Поэтому эта сеть не может работать на проектную мощность.

Итак, в результате исследований почв определено, что одним из основных причин процесса засоления посевных площадей является подъем грунтовых вод на верхние слои почвы.



Рис. 3. Камыш и другие водолубивые растения внутри дренажной сети

Для предотвращения процесса засоления, а также улучшения развития растений самым важным усло-

вием является правильное проведение чередования посевов на пашнях.

Проведенные опыты показали, выращивание бобовых культур, в частности люцерны, значительно улучшает почвенную структуру. Этот вид растений покрывает поверхность почвы, что и защищает поля от избыточного испарения.

Корневая система люцерны достигает 1–1,5 метров глубины. Почвы, засеянные люцерной, обладают высокой степенью поглощения благодаря специфике его корневой системы. При правильно проведенной поливке впитывание почв на таких полях благоприятствует понижению уровня грунтовых вод на этих площадях, что дает возможность улучшения физико-химических свойств почвы. Накапливаются химические элементы, особенно азот, которые являются питательным элементом для почвы. Посевы в последующие годы на этих почвах дает более богатый урожай.

Проверка Экологического состояния Кура-Араксинской степи показала, что коллекторно-дренажная система, особенно в Ширванской и Мильской степях, разрушены. Во многих местах произошло разрушение стенок дренажа, также внутри появились зарос-

ли камыша и другой водолюбивой растительности (Рис. 3.). Такое положение привело к повышению уровня грунтовых вод до 1,5 м, а в некоторых местах даже до 1 м, что и является причиной роста засоления на этих почвах.

Для предотвращения процесса засоления Кура-Араксинской низменности следует правильно выполнять нижеприведенные агрометеорологические мероприятия:

1. на пашнях соблюдать агротехнические правила, полив посевных площадей почв проводить по указанным нормам для растений;
2. контролировать течение воды коллекторно — дренажных сетей;
3. повсеместно провести очистку коллекторно-дренажной сети и углубить ее до проектной отметки (3 м);
4. по обоим берегам поливочных каналов посевных площадей провести 1 и 2-рядную лесополосу;
5. проводить промывку солончаковых участков.

Список литературы:

1. Волобуев В. Р. Генетическая форма засоления почв Кура –Араксинской низменности. Изд. АН. Азерб. СС Баку 1965 с.
2. Нагиев П. Ю. Гейдарова Р. М. Изучение изменения засоления почв кура-Араксинской низменности. Земля из Космоса наиболее эффективные решение выпуск 16. Зима 2013. С. 78–83.
3. Гейдарова Р. М. Нагиев П. Ю. Изучение мелиоративного состояния почв Кура-Араксинской низменности на основе обработки космических изображений.

Section 8. Technical sciences

*Turobjonov Sadriddin Mahamaddinovich,
Tashkent chemical technological Institute
doctor of science, professor*

*Abdusalipova Nellya Mudarisovna,
Tashkent chemical technological Institute
Ph.D, senior researcher
E-mail: nellya85@list.ru*

*Nazirova Rano Agzamovna,
Tashkent chemical technological Institute,
doctor of science, professor*

Synthesis of new aminocarboxylic ampholytes with predetermined properties

Abstract: The article presents the theoretical and practical fundamentals of synthesis of amino carboxylic ampholyte based on furfural and bottoms of nitrile of acrylic acid. The structure and mechanism of ampholyte synthesis were studied using modern methods of analysis. The optimum molar ratio of the reactants was determined.

Keywords: Acrylonitrile, polyacrylonitrile, furfural, bottoms, polymeranalogous conversion, ampholyte, exchange capacity, sorption, mechanical strength.

*Туробжонов Садриддин Махамаддинович,
Ташкентский химико-технологический институт
д. т. н., профессор*

*Абдусалипова Нелля Мударисовна
Ташкентский химико-технологический институт
к. т. н., старший научный сотрудник-исследователь
E-mail: nellya85@list.ru*

*Назирова Рано Агзамовна,
Ташкентский химико-технологический институт
д. т. н., профессор*

Получение новых аминокарбоксильных амфолитов с заранее заданными свойствами

Аннотация: В статье приведены теоретические и практические основы получения аминокарбоксильного амфолита на основе фурфурола и кубовых остатков акрила нитриловой кислоты. С помощью современных методов анализа изучена структура и механизм получения амфолита. Определено оптимальное мольное соотношение реагирующих веществ.

Ключевые слова: Акрилонитрил, полиакрилонитрил, фурфурол, кубовые остатки, полимераналогичные превращения, амфолит, обменная ёмкость, сорбция, механическая прочность.

Введение. Одной из важнейших задач в области химии высокомолекулярных соединений является синтез ионообменных смол с заданными свойствами и структурами. Постоянно расширяются области

использования ионитов: опреснение солёных вод, очистка промышленных сточных вод, очистка антибиотиков, сорбция, разделение и концентрирование ионов металлов в гидрометаллургии, электрохимиче-

ская технология и т. д. Они стимулируют исследования в области синтеза и исследования ионитов [1; 2].

Несмотря на достигнутые успехи в области синтеза ионообменных полимеров, остается актуальным вопрос получения ионитов на основе дешевого, доступного сырья с улучшенными свойствами. В связи с этим создание новых амфотерных ионообменных материалов на основе промышленного отхода производства полиакрилонитрила является весьма актуальной задачей. Однако ввиду высокой и разнообразной реакционной способности нитрильной группы полимеров акрилонитрила, направления реакции химических превращений их сильно зависит от природы реагентов и условия проведения реакции. Поэтому создание новых эффективных сорбентов путем химического превращения полиакрилонитрила с различными реагентами, например фурфуролом, изучение

закономерностей их получения, исследование физико-химических и сорбционных свойств имеет научный и практический интерес.

Результаты и их обсуждение. Синтез амфолита проводили при различном мольном соотношении реагирующих веществ, однако оптимальным было выбрано соотношение фурфурола к кубовым остаткам НАК как 1:1 в присутствии катализатора хлористого цинка.

С целью превращения нитрильных групп в карбоксильные проводили омыление полученного полимера раствором едкого натра. Для перевода амидных групп в аминные была проведена реакция Гоффмана спиртовым раствором гипохлорита натрия.

С целью выяснения структуры синтезированного амфолита нами был проведен хроматографический анализ кубовых остатков производства НАК (рис. 1).

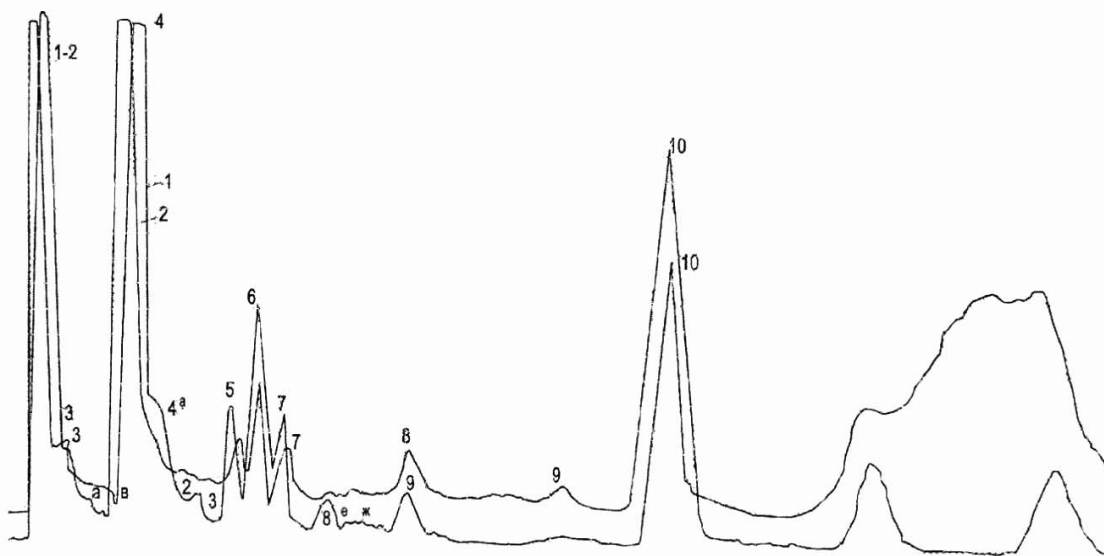


Рис. 1. Хроматографический анализ кубовых остатков НАК

Расшифровка данных хроматографического анализа кубовых остатков НАК показала, что они имеют следующий состав (таблица 1).

Выбор хлористого цинка в качестве катализатора для синтеза ионообменной смолы обусловлен наличием у него свободной 4 p-орбитали ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^0 4p^0$). Это позволяет ему более активно (по сравнению с прочими кислотами Льюиса) реагировать с двойной π -связью. В ходе активации π -связи хлористым цинком сильноэлек-

троотрицательный хлор смещает в свою сторону электронную плотность с цинка, который в свою очередь дестабилизирует π -связь, оттягивая ее на себя за счет свободной 4 p-орбитали. Это приводит к тому, что связь водорода с углеродом при двойной связи ослабевает, в результате чего становится возможным отщепление его кислородом фурфурола с образованием воды [3; 4]. Схема активации акрилонитрила хлористым цинком представлена на рис. 2.

Таблица 1.

№	Наименование вещества	Содержание, масс. %	Молярная масса, г/моль	Мольное соотношение
1	2	3	4	5
1.	Акрилонитрил и его полимеры	68	53	0,1
2.	Лактонитрил	14	10,9	0,016

1	2	3	4	5
3.	Цианбутодиен	2	1,56	0,02
4.	Дивинилацетат	2	1,56	0,02
5.	Вода	7	5,46	-
6.	Другие примеси	7	5,46	-

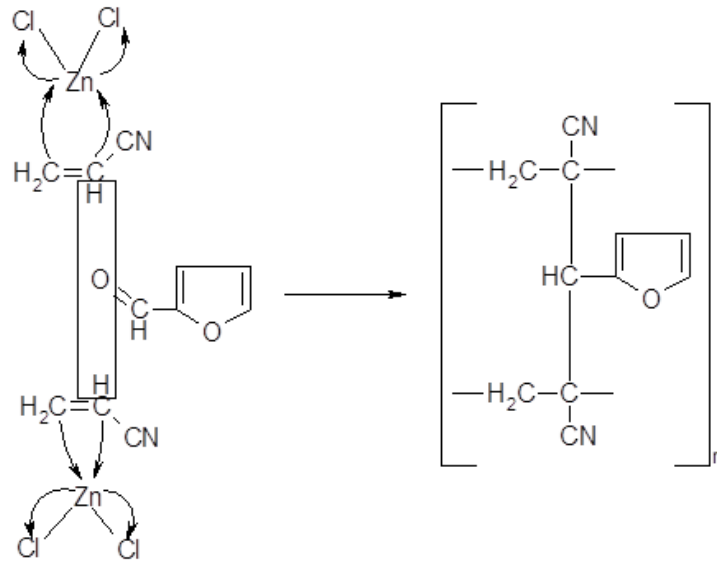


Рис. 2. Схема активации акрилонитрила хлористым цинком

Исходя из состава кубовых остатков НАК (табл. 1), найденного оптимального мольного соотношения реагирующих веществ и учетом теоретической схемы образования полимера [5; 6] (рис. 3).

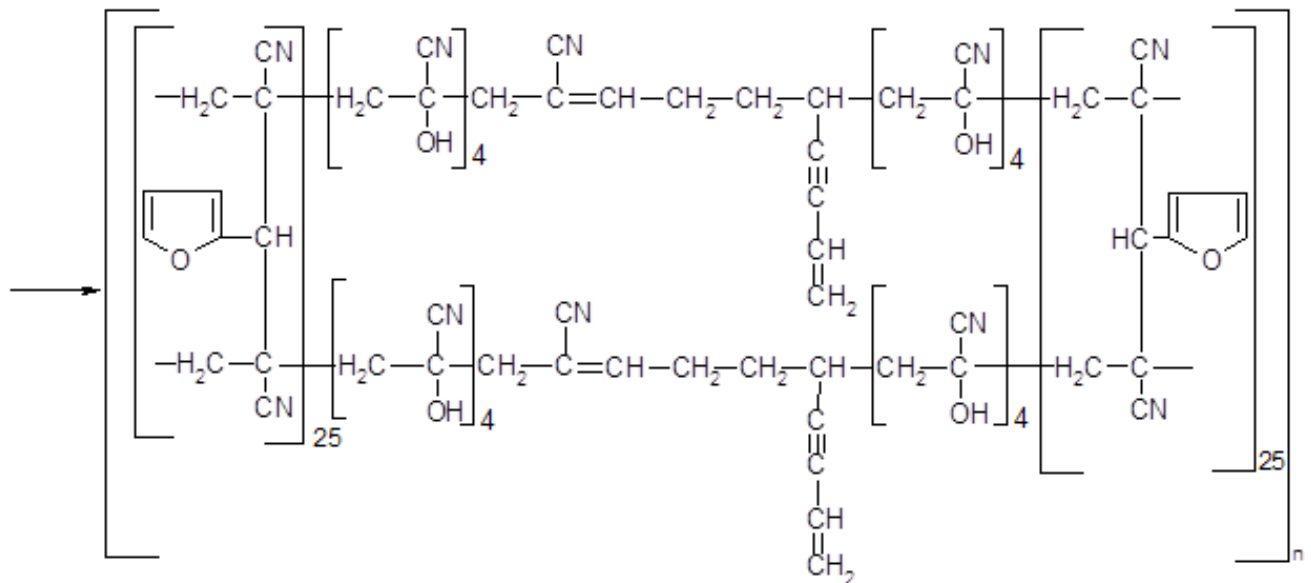
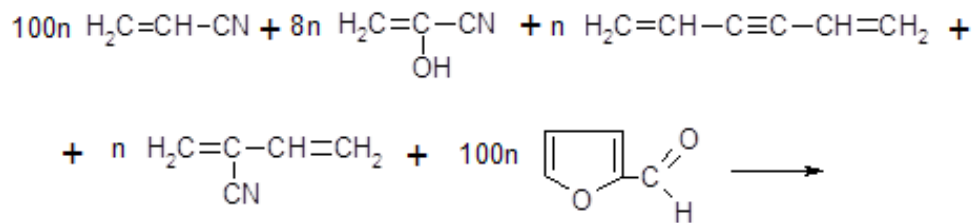


Рис. 3. Предположительная структура полученного полимера

Таким образом, структурное звено синтезированного ионита будет следующим (рис. 4).

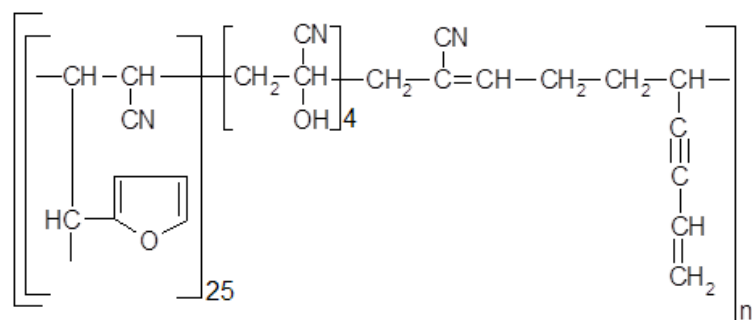


Рис. 4. Предположительное структурное звено синтезированного ионита

Однако, проведенные исследования показали, что в состав пространственной сетки ионита входит только акрилонитрил [7]. Это обуславливается наличием в его составе нитрильной группы, которая характеризуется большой электроотрицательностью, что сильно активирует двойную связь, которая разрушается в результате сшивки [1; 8; 9].

Таким образом, структуру синтезированного ио-

нита можно представить следующей формулой (соединение № 1 рис. 5).

С целью получения на основе данного полимера амфолита был проведен ряд химических превращений (гидролиз, с последующим превращением амидных групп в аминные с сокращением углеродной цепочки на один атом (реакция Гофмана). Схема реакции приведена на рис. 5.

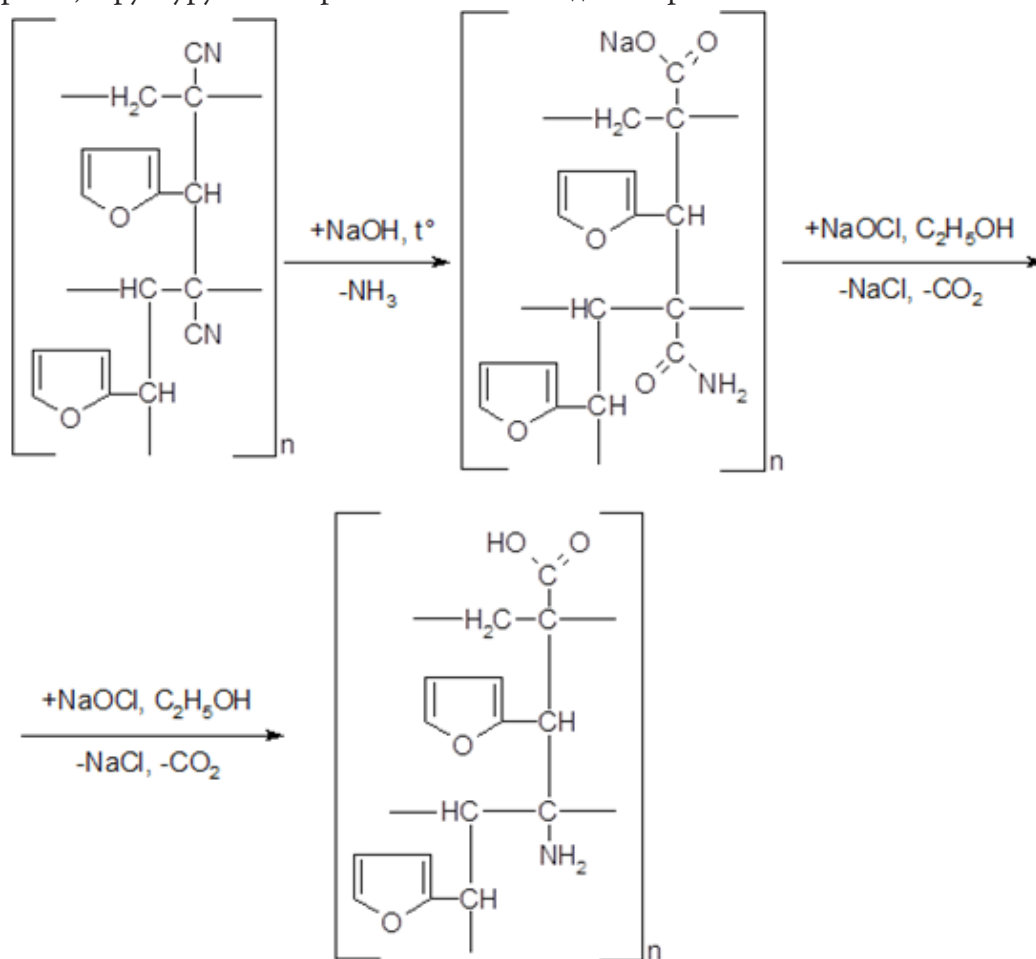


Рис. 5. Схема получения амфолита АНКБФ

Заключение.

1. Изучен механизм получения амфотерного ионообменного полимера на основе кубовых остатков НАК и фурфурола.

2. С помощью современных методов анализа исследована структура полученного амфолита.

3. На основании результатов исследований установлена формула полученного амфолита.

Список литературы:

1. Gafurova D., Zaharjevskaya M., Reshetnikova V., Mukhamediev M., Rashidova S. To construction new dressings of the combined action on the base polyiodine complexes and Hitozane//Book of Abstracts 6th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems (Saint Petersburg, June 2–6 2008) – С. Петербург: ИВС АН РФ, 2008. – С. – 187.
2. Гафурова Д. А. Химические превращения полиакрилонитрильных волокон с азотсодержащими основаниями.//Автореферат дисс. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. – Ташкент, 2002. – 22 с.
3. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. – 425 с.
4. Картмелл Э., Фоулс Г. В. А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979. – 360 с.: ил.
5. Джесси Р. Теория валентных связей. М.: VSD, 2013. – 102 с.
6. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
7. Abdutalipova N. M. Synthesis of ion exchange resins based on industrial waste//Book of Abstracts 11th International Saint-Petersburg Conf. of Young Scientists/Modern problems of polymers science, Saint-Petersburg 2015. – P. 35.
8. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. Том 2. Изд. 2-е, пер. М., «Химия», 1974. – 744 с.
9. Ганкин В. Ю., Ганкин Ю. В. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции. М.: Граница, 2007. – 323 с.

*Akramova Rano Ramizitdinovna,
senior researcher
E-mail: rano-akr-1976@mail.ru
Saidakbar Abdurahmonovich Abdurahimov,
Tashkent Chemical Technology Institute*

Stereospecies composition of triacylglycerols safflower oils derived from seeds cultivation in rainfed and irrigated lands

Abstract: It is established that the samples of safflower oils criminalizing triglycerides dominate the glycerides acyl glycerides linoleic and oleic acids. Of monounsaturated-diunsaturated triglycerides in the samples of safflower oil is dominated by the acyl glycerides of palmitic and linolic acids.

Keywords: seeds of cultivated, rain-fed and irrigated land, safflower oil, stereometry composition, triacylglyceride, saturated and unsaturated fatty acids.

*Акратова Раъно Рамизитдиновна,
соускатель
E-mail: rano-akr-1976@mail.ru
Абдурахимов Саидакбар,
проф. д. т. н., Ташкентский
химико-технологический институт,*

Стереовидовой состав триацилглицеринов сафлоровых масел полученных из семян возделанных на богарных и орошаемых землях

Аннотация: Установлено, что в исследуемых образцах сафлоровых масел триненасыщенных триглицеридов преобладают глицериды с ацильными линолевой и олеиновых кислот. Из мононенасыщенных-диненасыщенных триглицеридах в исследуемых образцах сафлоровых масел преобладают глицериды с ацильными пальмитиновой и линолевой кислот.

Ключевые слова: возделанные семена, богарные и орошаемые земля, сафлоровое масло, стереовидный состав, триацилглицериды, насыщенные и не насыщенные жирные кислот.

Известно, что структура и состав триацилглицеридов растительных масел обуславливают их биологическую и в частности пищевую ценность [1].

В настоящее время, благодаря применению методов стереоспецифического анализа [2–4] установлены структуры и составы подсолнечных, хлопковых и соевых масел, широко производимых промышленностью.

Сафлоровое масло — как новый вид растительного масла постепенно осваивается рынком Узбекистана и его выпуск организовывается переработкой семян, возделываемых на богарных и орошаемых землях.

В литературе масло известно о сафлоровом масле и практически отсутствует информация о стереовидовом составе его триацилглицеридов, что требует веских экспериментальных данных, подтверждающих их биологическую и питательную ценность.

Таблица 1. – Позиционное распределение ацилов жирных кислот в триглицеридах сафлоровых масел, полученных из семян возделываемых на богарных и орошаемых землях

Жирные кислоты в положении	Содержание жирных кислот, % моль.					
	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	сумма нас.	сумма ненас.
Сафлоровое масло, полученное из семян возделываемых на богарных землях:						
sn-1	11,2	4,3	26,1	58,4	15,5	84,5
sn-2	0,4	0,1	21,7	77,8	0,5	99,5
sn-3	9,4	6,8	19,1	64,7	16,2	83,8
ТАГ	7,1	3,7	22,2	67,0	10,8	89,2
Сафлоровое масло, полученное из семян возделываемых на орошаемых землях:						
sn-1	11,5	4,6	26,3	57,6	16,1	83,9
sn-2	0,6	0,3	22,0	77,1	0,9	99,1
sn-3	9,6	0,7	19,3	64,1	16,6	83,4
ТАГ	7,3	4,0	22,5	66,2	11,3	88,7

Примечание: ТАГ-триацилглицериды; сумма нас. и ненас.-сумма насыщенных и ненасыщенных ацилов в триглицеридных молекулах.

Из данных табл. 1 видно, что жирные кислоты сафлоровых масел, полученных из семян возделываемых как на богарных, так и орошаемых землях неравномерно распределены между sn-1, sn-2 и sn-3 положениями триглицеридных молекул. Так например, sn-2 положение на 99,1 ÷ 99,5% этерифицировано ненасыщенными жирными кислотами: линолевой — 77,1 ÷ 77,8% и олеиновой — 21,7 ÷ 22,0%, ненасыщенные жирные кислоты (пальмитиновая и стеариновая) практически незначительно малы, они в основном распределены между sn-1 и sn-3 позициями. Причем, суммарное содержание насыщенных и ненасыщенных ацилов в крайних положениях ТАГ практически одинаково. При этом, для индивидуальных жирных кислот установлено неравномерное распределение между sn-1 и sn-3 положениями: C_{18:1} преобладает в обоих видах

Как видно, структуры и составы сафлоровых масел, получаемых из семян возделываемых на богарных и орошаемых землях полностью не изучена. Анализу подвергали масла, полученные из АООТ «Тошкент ёг-мой комбинат». Распределение ацилов в 3^х положениях (sn-1, sn-2 и sn-3) глицеридов сафлоровых масел устанавливали методом [5]. При этом экспериментальные данные обрабатывались статистическими методами [6].

В табл. 1. представлены результаты анализов позиционного распределения ацилов основных пальмитиновой (C_{16:0}), стеариновой (C_{18:0}), олеиновой (C_{18:1}) и линолевой (C_{18:2}) кислот в триацилглицеридах сафлоровых масел, полученных из семян возделываемых на богарных и орошаемых землях.

сафлорового масла в sn-1, а C_{18:2} — в sn-3 положении. В исследованных образцах сафлоровых масел незначительный избыток C_{16:0} найден в sn-1 положении.

Следует отметить, что полученные данные о структуре ТАГ в обоих образцов сафлоровых масел согласуются с известной теорией 1-, 2-и 3-статистического распределения ацилов в растительных триглицеридах [7].

В табл. 2 представлены данные о позиционно-типовом составе триглицеридов исследуемых образцов сафлоровых масел.

Как видно из данных табл. 2 исследуемые образцы сафлоровых масел характеризуются высоким содержанием триненасыщенных (U₃=69,48 ÷ 69,6% моль) и мононасыщено-диненасыщенных триглицеридов (SU₂=27,58 ÷ 27,64% моль). При этом количество

динасыщенно-мононенасыщенных триглицеридов насыщенных триглицеридов ($S_3=0,02-0,03\%$ моль) ($S_2U=2,8\div 2,85\%$ моль) относительно мало, а три- практически незначительно.

Таблица 2. – Позиционно-типовой состав триацилглицеридов сафлоровых масел, полученных из семян возделываемых на богарных и орошаемых землях

Виды триглицеридов	Содержание ТАГ, % моль	
	в масле, полученном из семян возделываемых на богарных землях	в масле, полученном из семян возделываемых на орошаемых землях
Тринасыщенных (S_3)	0,02	0,03
Динасыщенно-мононенасыщенных (S_2U)	2,80	2,85
sn-SSU	0,07	0,09
sn-SUS	2,64	2,69
sn-USS	0,09	0,07
Мононенасыщенных-динасыщенных (SU_2)	27,58	27,64
sn-SUU	13,12	13,18
sn-USU	0,41	0,44
sn-UUS	14,05	14,02
триненасыщенных (U_3)	69,6	69,48

Кроме того, среди насыщенно-ненасыщенных триглицеридов преобладают триглицериды с ненасыщенным ацилом во втором (sn-2) положении. Если учесть, что суммарное содержание насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в sn-1 и sn-3 положениях ТАГ близки по значениям, то станет ясно одина-

ковое содержание триглицеридов в sn=SSU и sn=USS, а также в sn=SUU и sn=UUS.

Нами рассчитаны стереовидовые составы основных видов триглицеридов исследуемых образцов сафлоровых масел, результаты которых представлены в табл. 3.

Таблица 3. – Стереовидовой состав основных видов триглицеридов исследуемых образцов сафлоровых масел

Вид триглицеридов	Содержание, % моль			
	в масле, полученном из семян возделываемых на богарных землях		в масле, полученном из семян возделываемых на орошаемых землях	
	изомеров	суммы изомеров	изомеров	суммы изомеров
1	2	3	4	5
ЛЛЛ	—	29,32	—	29,26
sn-ЛЛО	8,51	29,62	8,48	29,54
sn-ЛОЛ	8,05		8,03	
sn-ОЛЛ	13,06		13,03	
sn-ЛОО	2,34	9,73	2,31	9,65
sn-ОЛО	3,80		3,78	
sn-ООЛ	3,59		3,56	
ООО	—	1,05	—	1,03
sn-ПЛЛ	5,71	10,26	5,69	10,2
sn-ЛПА	0,17		0,15	
sn-ЛЛП	4,38		4,36	
sn-СЛЛ	2,27	5,56	2,26	5,52
sn-ЛСЛ	0,05		0,04	
sn-ЛЛС	3,24		3,22	
sn-ОПО	0,01	0,98	0,02	0,99
sn-ООП	0,52		0,50	
sn-ПОО	0,45		0,47	

1	2	3	4	5
sn-СОО	0,16		0,18	
sn-ООС	0,37	0,54	0,39	0,59
sn-ОСО	0,01		0,02	
sn-ПОЛ	1,55		1,58	
sn-ЛОП	1,19		1,22	
sn-ОПЛ	0,07		0,08	
sn-ПОЛ	1,64	6,45	1,66	6,57
sn-ОЛП	1,94		1,96	
sn-ЛПО	0,06		0,07	
sn-СОЛ	0,61		0,63	
sn-ЛОС	0,86		0,88	
sn-ОСЛ	0,02	3,55	0,03	3,65
sn-СЛО	0,64		0,66	
sn-ОЛС	1,41		1,43	
sn-ЛСО	0,01		0,02	

Примечание: Ацилы: П-пальмитиновой, С-стеариновой, О-олеиновой и Л-линолевой жирных кислот.

Из табл. 3 видно, что в исследуемых образцах сафлоровых масел триненасыщенных триглицеридов преобладают глицериды с ацилами линолевой и олеиновой кислот: трилинолеин ($\Lambda_3=29,26\div 29,32\%$ моль), олеодилинолеин ($\Lambda_2\text{O}=29,54\div 29,62\%$ моль) и диолеоменолеин ($\Lambda\text{O}_2=9,65\div 9,73\%$ моль). При этом содержание триолеина ($\text{O}_3=1,03\div 1,05\%$ моль) находится в пределах 1% моль. Причем, среди изомеров положения олеодилинолеина sn-ОЛЛ содержится больше ($13,03\div 13,06\%$ моль), чем sn-ЛЛЩ=О и sn-ЛОЛ.

Как видно из табл. 3 из мононенасыщенно-диненасыщенных триглицеридов в исследуемых образцах сафлоровых масел преобладают глицериды с ацилами пальмитиновой и линолевой кислот: пальмитоди-

нолеин ($\text{П}\Lambda_2=10,2\div 10,26\%$ моль) и пальмитолеолинолеин (сумма ПОЛ= $6,45\div 6,57\%$ моль), а содержание sn-ПЛЛ составляет $5,69\div 5,71\%$ моль.

Таким образом, полученные данные о стереовидовом составе триглицеридов исследуемых образцов сафлоровых масел позволяют научно-обоснованно показать их отличительные особенности от других видов растительных масел и создать рациональные технологии их переработки. Кроме того полученные сведения о структуре и в составе сафлоровых масел, полученных из семян возделываемых на богарных и орошаемых землях позволяет их идентификацию по своим отличительным особенностям, в частности по расположению жирных кислот в триацилглицеридах.

Список литературы:

1. Бренц М. А. Жиры и их использование в питании. М.: Пищевая промышленность, 1973. – 50 с.
2. Юнусова С. Г., Гусакова С. Д., Умарова А. У. Стереоспецифический анализ триацилглицеридов хлопкового масла // Химия природных соединений, 1982, № 4. – С. 430–433.
3. Юнусова С. Г., Гусакова С. Д., Глушенкова А. И., Щербаков В. Г. Структура триглицеринов // Изв. вузов. серия: Пищевая технология, 1985, № 1. – С. 30–34.
4. Запесочная Г. Г., Преображенский Н. А. Исследования в области липидов // Журнал общей химии, Т. 32. – С. 3898–3909.
5. Салиджанова В. Ш., Юнусова С. Г., Гусакова С. Д., Глушенкова А. И. Стереоспецифический анализ перэтерифицированных триацилглицеролов // Химия природных соединений, 1984, № 3. – С. 385–386.
6. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. – М.: Атомиздат, 1972. – 324 С.
7. Тютюнников Б. Н. Химия жиров. – М.: Пищевая промышленность 1974. – 448 с.

Akramova Rano Ramizitdinovna,
senior researcher
E-mail: rano-akr-1976@mail.ru
Tashkent Chemical Technology Institute

Research of unsaponifiable components of oils obtained from peeled and unpeeled safflower seeds

Abstract: established the distinctive features on the contents of unsaponifiable components of oils obtained from milled and paddy seeds of safflower, which are necessary to improve the processes of refining, particularly to correct in them a bitter taste.

Keywords: safflower oil, milled and paddy seeds, components of triglycerides, polyunsaturated hydrocarbons, xanthophyl, carotenoids, sterols, antioxidants, tocopherols.

In Uzbekistan on the dry and irrigated lands safflower seeds, which refined at the fat-and-oil enterprises in the various methods (peeling and without peeling), are cultivated. Unfortunately, oils obtained in both cases despite their completeness refining have bitterish smack and specific smell, which consumers are not satisfied with.

First of all, it is caused by a complex low-fat aggregate accompanying triglyceride substances, the part from which have the sour nature. And, not all components accompanying triglyceride complex have coloring oil properties and consequently it is difficult to distinguish them from other accompanying substances. Besides, in safflower oil though and there are hydrocarbons with the branched out lateral chain at very small quantities, concerning various biologically active substances, which also cause their bitterish smack and specific smell. Certainly,

their maintenance depends on dirtiness of safflower seeds, conditions of their cultivation, and also on ways of extraction and processing of obtained oil.

It is known that carotinoids represent coloring oil substance of the various colour, consisting of 65–80 natural pigments concerning the group of polyunsaturated hydrocarbons terpene character. Natural hydrocarbonic connections of them are named carotinoids, and oxygen-containing derivatives (spirits, aldehydes, ketones, etc.) — xanthophylls [1].

In practice, in safflower oils total carotinoids are basically defined on the basis of a technique [2].

The comparative analysis of the maintenance of carotinoids in the oils obtained from peeled and unpeeled safflower seeds has been carried out by us.

The obtained results of analyses are presented in tab. 1.

Table 1. – The change of the maintenance of carotinoids in safflower oil depending on its obtaining method

Initial raw materials for obtaining oil	The maintenance of carotinoids in safflower oil, mg	
	Before refining	After alkaline refining
Peeled safflower seeds	0,169	0,114
Unpeeled safflower seeds	0,131	0,095

Apparently from the given tab. 1 the maintenance of carotinoids in safflower oil, obtained from unpeeled seeds is less than the peeled. And their maintenance in both cases considerably decreases in the course of their alkaline refining. There are opinions that carotene makes positive influence on the formation of peroxides which reduce food advantage of safflower oils. On the other hand, carotinoids are provitamin A that is necessary for maintenance of its biological activity.

Hence, on the one hand it is necessary to keep carotinoids in safflower oil and on the other also natural antioxidants (tocopherol, phosphatedes, etc.).

Another, chlorophylls, which are subdivided on a $[C_{55}H_{72}O_5N_4Mg]$ and b $[C_{55}H_{70}O_6N_4Mg]$ kinds [3], are considered as pigments not less important accompanying triglycerides of coloring safflower.

The difference between a chlorophyll and a chlorophyll b consists what in the last methyl group SN_3 is



It is known that both kinds of chlorophyll are well dissolved in vegetative, in particular safflower oils. Considering it, their general maintenance in safflower oils obtained in the various ways has been studied.

Obtained results are presented in tab. 2.

Table 2. – Change of the maintenance of a chlorophyll in safflower oil depending on its obtaining method

Initial raw materials for obtaining oil	The maintenance of chlorophyll in safflower oil, microgram	
	Before refining	After alkaline refining
Peeled safflower seeds	850	525
Unpeeled safflower seeds	1280	880

Apparently from given tab. 2 peeled seeds of safflower promote considerable decrease in the maintenance of chlorophyll in obtained safflower oil. And, alkaline refining of both oils does not promote their full removal from safflower oils that demands carrying out of additional processes, for example, their adsorptive bleach wash with use of effective adsorbents.

It is known that at processing of chlorophyll by alkali colour less substances are not formed and consequently, it is necessary to use other methods of additional after purification of safflower oils. Presence of chlorophyll in safflower oil is undesirable since they can play a role of photosensitizer at its storage, in light chlorophyll is stimulators of oxidation of unsaturated fat acids. On the other hand, in the presence of phenol inhibitors the oxidation

of chlorophyll is positive synergist, and at illumination they also show negative synergism. Therefore, in vegetative, in particular safflower oils can be and also some products of disintegration of chlorophyll [4].

In safflower oil there are sterols-polycyclic monohydric unsaturated alcohols of hydroaromatic series i. e. phytosterols which make the basic part of unsaponifiables. They are well dissolved in oil and they decay at high-temperature processing. Thus chromaticity of safflower oils does not change practically. Oxidation of sterols forms ketones which worsen food advantage in particular and organoleptic characteristics of obtained oil.

The change of the maintenance of sterols depending on a way of obtaining and refining of safflower oils has been studied. The findings are presented in tab. 3.

Table 3. – The change of the maintenance of sterols in safflower oil depending on its obtaining method

Initial raw materials for obtaining oil	The maintenance of sterols in safflower oil, % from the whole mass	
	Before refining	After alkaline refining
Peeled safflower seeds	0,38	0,21
Unpeeled safflower seeds	0,20	0,14

It is known that more quantity of sterols is localized in the kernel of safflower seeds than the last husk. Therefore, their transition into the structure of extractive oil leads to the necessity of minimum highly thermal processing. Apparently from tab. 3 alkaline refining of safflower oils allows to remove only partially sterols in soap stock that demands the further carrying out bleach wash oil effective adsorbents.

Carried out analysis of nonsaponifying components of safflower oils show that the majority of them easily give in to oxidation and decomposition with the formation of substances detrimental to health of people. Therefore preservation of natural antioxidizing substances (antioxidants) in safflower oil is considered an important problem.

Tocopherol (vitamin E) concerns derivatives of

chroman which are based in the molecule of tocol having two methyl groups and saturated isoprenoid lateral chain from 16 atoms of hydrocarbon [5].

It is known that tocopherols differ from the number of mixed methyl groups and in their arrangement relative to each other in a benzene ring i. e. six of eight kinds of tocopherol are tocol derivatives, and two are tokotrienol derivatives. All kinds of tocopherols are well dissolved in vegetative, in particular in safflower oil. Therefore in practice the general maintenance (amount) of tocopherols in vegetable oils is mostly defined, including their relative actions.

We investigate the amount of tocopherols in the oils obtained from peeled and peeled seeds of safflower.

Obtained results are presented in tab. 4.

Table 4. – The change of the maintenance amount of tocopherols in safflower oil depending on the obtaining method

Initial raw materials for obtaining oil	The maintenance of tocopherols in safflower oils, mg/gg (mg of%)	
	Before refining	After alkaline refining
Peeled safflower seeds	45	22
Unpeeled safflower seeds	36	15

Apparently from given tab. 4 tocopherols transfer into oil structure at processing of the peeled seeds of safflower more than unpeeled. Thus, alkaline refining of safflower oils promotes the transition of more half of tocopherols into the structure of soap stock that it is impossible to consider rational since high unsaturated oil [6] are necessary, also antioxidants.

Thus the conducted complex research of non-saponifying components of the oils obtained from peeled and unpeeled seeds of safflower has shown that carotenoids, sterols and tocopherols are more removed from the first, and chlorophyll — from

the last. Thus alkaline refining crude safflower oils, obtained from both kinds of seeds leads to considerable decrease in their maintenance though their residual quantity is enough for course of processes of oxidation, decomposition and formation of new compounds at storage of oils in light and in the presence of molecular oxygen.

Hence, perfection of processing technology of safflower oil taking into account the maximum preservation of its antioxidants and extracting undesirable nonsaponifying components allows to obtain the product of high food advantage.

References:

1. Tyutyunnikov B. N. Chemistry of fats – M: The food-processing industry, 1974. – P. 447.
2. Management on research methods, techno-chemical control and the manufacture account in oil-fat industry, v I, book I, Л: ВНИИЖ, 1967. – P. 585.
3. Schmidt A. A. Theoretical basis of the refining of vegetable oils. М: Пищепромиздат, 1960. – P. 340.
4. Ya.Golant B., Petrov N. A. Increase of stability of fats and fat-containing products. М: Пищепромиздат, 1958. – P. 192.
5. Technology of processing of fats (B. N. Tyutyunnikov, P. V. Naumenko, I. M. Tovbin, G. G. Faniev). – М.: Пищепромиздат, 1963. – P. 549.
6. Emanuel N. M., Lyaskovsky U. N. Inhibition of oxidation processes of fats. М: Пищепромиздат, 1961. – P. 359.

*Hafizov Qarib Kerim oglu,
Candidate of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Technology of processing
and storage of fruit and tea growing Research Institute of the Ministry
of Agriculture of the Republic of Azerbaijan
E-mail: hafizov-54@mail.ru*

Overview of recent advances in technology, applied to persimmon fruit in order to preservetheir quality after harvest

Abstract: A significant increase in the production of persimmon in combination with a higher percentage of fruit for export, led to the need to adapt the post-harvest technology to ensure that the benefits reach the final consumer in optimum condition. From the article, you can get a complete picture of the elaboration of this issue.

Keywords: persimmon fruits, surface treatment to remove astringency, cold storage, modified atmosphere.

*Гафизов Гариб Керим оглу,
Кандидат технических наук, Заведующий лабораторией Технологий переработки
и хранения НИИ плодоводства и чаеводства Министерства
сельского хозяйства Азербайджанской Республики
E-mail: hafizov-54@mail.ru*

Обзор последних достижений в области технологий, применяемых по отношению к плодам хурмы, с целью сохранения их качества после сбора урожая

Аннотация: Значительный рост производства хурмы в сочетании с более высоким процентом фруктов, предназначенных для экспорта, привели к необходимости адаптации послеуборочной технологии к тому, что-

бы плоды доходили до конечного потребителя в оптимальном состоянии. Из статьи можно получить полное представление о разработанности этого вопроса.

Ключевые слова: плоды хурмы, наружная обработка для удаления терпкости, холодное хранение, модифицированная атмосфера.

Введение.

Хурма восточная распространилась в Азербайджане путем интродукции. Доподлинно неизвестно, кто посадил здесь первые деревья хурмы. Однако эта история имеет давние корни; еще в 1889 году профессор А. Н. Краснов привез из Японии коллекцию хурмы, состоящую из 12 сортов, и первые посадки были произведены в Грузии. Плоды этого растения очень понравились местным жителям, что и стало причиной его размножения и продвижения в соседний Азербайджан.

Со временем плоды хурмы восточной (*Diospyros kaki L.*) заняли важное место в рационе питания населения Азербайджанской Республики, что обусловлено высоким содержанием в них физиологически активных веществ, особенно фенольных соединений. Также плоды хурмы широко используются в местной народной медицине по причине их фенольной композиции [1].

В наши дни хурма восточная возделывается практически во всех странах субтропического пояса, и в мировом масштабе относится к числу наиболее важных плодовых культур.

Крупнейшим производителем хурмы является Япония, где этот фрукт ценится выше других. Однако, несмотря на большие объемы производства, оно целиком рассчитано на внутренний рынок.

Так же, как в Японии, обстоит дело и в США, которая направляет всю производимую хурму на внутренний рынок и дополнительно импортирует ее.

Кроме Японии и США (Калифорния, Флорида), крупными производителями плодов хурмы являются Китай, Италия, Израиль, Бразилия, Колумбия, Перу, Чили и Новая Зеландия.

Италия, со среднегодовым производством плодов хурмы в 60 тыс. т., поставляет на экспорт около 10% этой продукции.

В Израиле, собирающем в год до 30 тыс. т. хурмы, также, как и в Колумбии, возделывается в основном особый сорт Шарон (Sharon Fruit), который отличается от других сортов восточной хурмы меньшей терпкостью. Сбор хурмы этого сорта начинается в октябре — ноябре. Производство рассчитано в основном на экспорт.

Наиболее крупные насаждения хурмы в Грузии находятся на Черноморском побережье Абхазии и Аджарии, а также на западе страны.

Крупнейшими экспортёрами хурмы являются Израиль, Италия, Испания, Бразилия, Колумбия, Грузия и Азербайджан. Благодаря широкой географии возделывания на мировой рынок плоды хурмы поставляются практически в течение круглого года (табл.) с максимумом предложения в ноябре — феврале.

Таблица 1. – Поставки хурмы на мировой и российский рынок [2].

Страны поставщики	Месяцы											
	январь	фев.	март	апр.	май	июнь	июль	авг.	сен.	окт.	ноя.	дек.
Азербайджан	+	+								+	+	+
Австралия		+	+	+								
Бразилия	+	+	+	+	+							
Грузия										+	+	+
Израиль	+	+	+							+	+	+
Испания	+									+	+	+
Италия										+	+	+
Колумбия	+	+	+	+								
Новая Зеландия				+	+	+						
Перу					+	+	+					
США									+	+	+	+
Франция									+	+	+	+
Чили				+	+	+						
ЮАР				+	+	+						

Каждая страна — экспортер ориентирована на свой рынок: Италия, Испания и Израиль поставляют свою продукцию в европейские страны; Бразилия, Колумбия и Перу — преимущественно в США; Австралия и Новая Зеландия — главным образом в страны Азии.

Прямые поставки плодов хурмы на российский рынок осуществляются из Азербайджана и Грузии, существенно в меньших количествах — благодаря реэкспорту продукции Израиля, Италии, Бразилии и Чили из Голландии.

В то время как большинство других фруктовых деревьев имеет множество признанных коммерческих сортов, восточная хурма имеет их очень мало [3]. Коммерческая производственная площадь и объемы производства плодов хурмы в Испании увеличились значительно за последние 10 лет, достигнув 5000 га и 50 000 тонн соответственно, в основном за счет сорта Brillante, который высоко ценится на европейских рынках [4]. В Иране пользуется популярностью хурма сорта Karaj [5]. Сладкая хурма с сортовым названием Фуйю в коммерческих целях выращивается в северной части Новой Зеландии и продается в зарубежных маркетах по цене 4,0–7,1 долларов США за 1 кг. В 2012 году ее было произведено здесь 2250 тонн, причем около 50% этой хурмы не отвечает стандартам [6]. В Азербайджане, предпочитают хурму сорта Хиакуме, в последние годы получил распространение сорт Хачиа, который местные фермеры называют Shishburnu, что в переводе на русский означает Заостренный кончик [7].

Культурные сорта хурмы подразделяются на две основные категории в зависимости от их состояния при сборе урожая: вяжущие и не вяжущие. В десятку наиболее популярных в Европе сортов хурмы входят: из вяжущих — Rojo Brillante, Tone Wase, Gibashi, Kaki Tipo, Aizumishirazu-A, Gimbo, Nachiya; из не вяжущих — O'goshu, Hana Fuyu и Jiro [8].

Плоды хурмы восточной являются скоропортящимися и в связи с этим разрабатываются технологические режимы, обеспечивающие увеличение сроков хранения при высокой стабильности биохимической и пищевой ценности.

В связи с этим, перед нами была поставлена задача показать, как и насколько успешно удастся решать этот важнейший вопрос в разработках ученых.

Обзорная часть.

Традиционно, для того, чтобы привести в коммерческое состояние плоды тех сортов, которые при уборке бывают вяжущими, применяют наружную об-

работку этиленом, что действительно приводит к потере терпкости и размягчению плодовой ткани, после чего с хурмой становится трудно работать.

Плоды хурмы обычно классифицируются как климактерические фрукты.

Климактерические фрукты — это те, у которых есть определенный период биохимической активности, что включает ярко выраженные темпы респирации и теплообразования, обычно сопровождается автокаталитической выработкой этилена, а иногда в результате помещения фруктов в камеры, где они подвергаются непосредственной обработке газом. Климактерический период для большинства фруктов свидетельствует о переходе от периода роста к старению [9].

Тем не менее хурма, в отличие от типичных климактерических фруктов, обладает уникальной способностью, которая выражается в том, что чем моложе стадия отделения плода, тем больше уровень производимого им этилена. Установлено, что этилен первоначально индуцируется в чашечке и впоследствии диффундирует в другие фруктовые ткани и действует как вторичный сигнал, который стимулирует биосинтез автокаталитического этилена в этих тканях, что приводит к всплеску производства этилена [10].

В одном из опытов [11], плоды сладкой хурмы собирали в четыре срока (6 октября, когда ее измеряемая пенетрометром Эффеги плотность была на самом высоком уровне — 15,8 кг/см²; 19 октября — 11 кг/см²; 4 ноября — 9,5 кг/см² и 29 ноября — 1,2 кг/см²) с тем, чтобы установить оптимальный срок ее сбора до холодного хранения. Выводы были сделаны на основании прослеживания изменения стойкости плодов в течение 20 недель их хранения при температуре 2 °С. Было установлено, что дата уборки урожая является решающим фактором в определении оптимального исходного состояния для дальнейшего хранения. Например, процент потери веса повышался пропорционально возрастанию срока сбора хурмы. В самом последнем урожае увеличился процент гниения. Уборка урожая в ранней стадии зрелости увеличивала стойкость плодов хурмы без значительного снижения их качества в конце холодного хранения.

Было изучено изменение качества хурмы Rojo Brillante в процессе ее хранения при разных температурах (1 °С, 8 °С, 15 °С) и относительной влажности воздуха 85–90%. Плоды, хранившиеся при температуре 1 °С имели самую высокую твердость. Наибольшие уровни ацетальдегида были найдены в плодах,

хранившихся при температуре 8 °С. Самое высокое общее количество растворимых сухих веществ было отмечено в плодах, хранившихся при температуре 15 °С. В хранившихся при температуре 1 °С плодах содержание растворимых сухих веществ также повышалось, но гораздо медленнее и в течение всех отведенных для их хранения 34 дней [12].

Срок хранения выращенной в Израиле хурмы Фууи был увеличен с 6 до 18 недель за счет использования для ее хранения упаковки с модифицированной атмосферой. При выдержке в течение следующей вслед за хранением недели при температуре 20 °С качество плодов ухудшалось, причем более быстро в пакете из ПВД — пленки толщиной 0,06 мм, чем толщиной 0,08 мм. Различие между качеством плодов в двух пакетах объяснили специфическим влиянием различных атмосферных равновесий, устанавливающихся за счет толщины пленки [13].

Новый подход к манипулированию процессами созревания и старения плодов обеспечивает 1 — метилциклопропен (1 — МСП) в качестве нового газообразного ингибитора действия этилена.

Установлено, что обработка снятых в коммерческой стадии зрелости плодов хурмы 1-МСП, с точки зрения продления сроков их хранения при температурах 0 и 5 °С, более эффективна, чем их обработка горячей водой с температурой 25, 45 и 50 °С в течение 25, 30 и 20 мин соответственно [14].

Отмечается, что основной послеуборочной проблемой для хурмы в Иране является ее быстрое размягчение и попадающие болезни на нее во время хранения. Салициловая кислота может служить природным индуктором увеличения сопротивляемости растений в борьбе с их болезнями. В этом исследовании хурму сорта Карај обрабатывали салициловой кислотой. Качественные параметры плодов определялись в течение 3 мес. с интервалом в 1 мес. Результаты показали, что обработка салициловой кислотой не влияет на титруемую кислотность, содержание растворимого танина и твердость фруктов. Она также не влияет на выделение этилена по сравнению с контрольным образцом (без обработки). Зато снижает заболеваемость хурмы (индуцирует ее сопротивляемость) в послеуборочный период, что делает возможным ее применение с целью продления сроков ее хранения [15].

В недавнем исследовании в Испании в коммерческих партиях плодов хурмы сорта Brillante были обнаружены фрукты с разбросанными по их поверхности коричневыми и темно-коричневыми темными

пятнами. Исследования показали, что гниение хурмы вызывает гриб *Colletotricum gloeosporioides* (Penz.). Антракоз (так называется эта болезнь), вызванный этим патогеном, до сих пор был известен в других регионах выращивания хурмы — в азиатских странах, таких как Китай и Корея, в Бразилии. И это первый случай, когда эта болезнь была отмечена в Испании [4].

Ультрафиолетовое излучение в малых дозах, которое используется для контроля послеуборочных заболеваний и сдерживания размягчения некоторых фруктов, было испытано на сорте хурмы Карај в Иране. Результаты показали, хотя оно и может быть полезным с точки зрения уменьшения риска заболеваемости. Для сохранения твердости хурмы должна применяться вместе с другими, более эффективными в этом отношении методами [16].

Хурму сорта Карај хранили при температуре 0 °С в течение 4 мес. после погружения их в 0,5, 1 и 2% растворы хлорида кальция, а также в дистиллированную воду (контроль). Наилучшие результаты по сохранению твердости, как и антиоксидантной активности и минимальным потерям в весе были получены от обработки 2% раствором этого вещества [17].

Исследованы оказываемые оксидом азота (NO) эффекты на послеуборочное созревание хурмы. Как оказалось, NO способствует задержке потерь в весе хурмы, а также сохранению в определенной мере ее суммарной антиоксидантной активности и твердости [18].

В Пакистане, в порядке эксперимента, свежесобранные плоды хурмы упаковывали с обертыванием в вощеную бумагу, цветную бумагу, рисовую бумагу. Результаты по рН, РСВ, кислотности и влажности сравнивали с контролем — плоды без обертки. Состояние плодов было оценено 3 раза с интервалом в 5 дней. Результаты показали, что упаковка в рисовую бумагу способствовала снижению рН, РСВ и кислотности, в то время как содержание влаги увеличилось. Другие упаковочные материалы не оказали влияния на тестируемые показатели, они остались такими, как и в контрольном варианте, то есть рН почти не изменилась, кислотность вначале немного увеличилась, затем снизилась к концу хранения [19].

Также установлено, что в пакетах из относительно толстого (0,06 мм) целлофана плоды хурмы первой самой ранней стадии зрелости хранятся 60–80 дней, а собранные во второй и в третьей стадиях зрелости — значительно меньше — 50 и 15–30 дней [20].

Еще в одной работе [21] были изучены происходящие изменения в массе и сроках хранения хурмы

в обычных и охлаждаемых условиях, в зависимости от степени опыления и некоторых химических показателей плодов конкретного помологического сорта. Оказывается, используя характерные для свежесобранных плодов хурмы органолептические свойства и химические показатели, можно с большой уверенностью прогнозировать сроки их хранения и учитывать убыль в массе плодов, а также предугадывать грядущие изменения в содержании питательных и биологически активных веществ.

Ставя на холодное хранение хорошо опыленные (семенные) малосочные плоды хурмы с темной или несколько темной мякотью, относительно высоким содержанием сухих веществ, протопектина и целлюлозы и низким содержанием терпких полифенолов (одна группа), нужно заранее ожидать, что такие плоды будут храниться относительно долго, но это будет связано со значительными потерями в их массе. Хранение в этих же условиях более сочных неопыленных (бессемянных) плодов хурмы со светлой мякотью, относительно низким содержанием сухих веществ, протопектина и целлюлозы и высоким содержанием терпких полифенолов сопровождается, с одной стороны, гораздо меньшими потерями их массы, с другой стороны — значительным сокращением сроков их хранения до полного размягчения.

Потребители и переработчики этих специфических субтропических плодов также должны знать, что размягчившиеся после хранения в складских условиях с нерегулируемой температурой опыленные плоды хурмы с семенами по биологической ценности стоят выше неопыленных не содержащих семян плодов этого вида.

Ученые из Калифорнии [22] рекомендуют определять самый ранний срок сбора плодов хурмы на основании изменении цвета их кожицы от зеленого в оранжевый или красно-оранжевый (Hachiya) или от желто-зеленого в желтый (Fuji, California Fuji, Jiro). Лучший метод сбора плодов — срезание с помощью секатора, оставляя чашечки прикрепленными к фруктам. Это делается в два-три приема, в зависимости от размера плодов и их цвета. Размер особенно важен, если плоды экспортируются в Японию, где их цена сильно варьирует именно в зависимости их размеров. Желательная масса одного плода Fuji равна 230–250 г, а 200 г являются наиболее востребованным весом для этого сорта.

Плоды должны быть твердыми ровно настолько, чтобы выдерживать проникновение $\geq 22,2$ N (5 фунт — сила) от устройства с 8 мм-м наконечни-

ком. Они должны быть свободны от трещин, механических повреждений и признаков гниения.

Терпкость перед хранением может быть удалена с помощью обработки этиленом, но при этом не должно допускаться чрезмерное размягчение плодов. Чтобы избежать этого и поддержать упругость можно воздействовать обогащенным на 80% CO_2 воздухом в течение 24 ч при 20 °C.

Хурма Fuji и другие сорта быстро размягчается при температуре 15 °C. Этот признак продолжает быстро развиваться при температуре 5–7 °C и наиболее замедлен при 0 ± 1 °C, которая оптимальна для хранения и транспортировки хурмы, как и относительная влажность 90–95%. Точка замерзания: — 2 °C, но она может изменяться в зависимости от содержания растворимых сухих веществ. Выдерживание при температурах от 2 до 15 °C быстро приводит к появлению таких признаков, как размягчение ткани, потемнение, приобретение водянистого внешнего вида. Воздействие этилена в концентрации выше 1 ppm обостряет эти симптомы, тогда как температура ниже 5 °C и регулируемая атмосфера (3–5% O_2 , 5–8% CO_2) позволяют улучшить их. Воздействие уровня O_2 ниже 3% при хранении может привести к выходу из строя хурмы — перезреванию и привкусу. Воздействие уровня CO_2 выше 10% при хранении в течение больше одного месяца может привести к изменению цвета мякоти в коричневый цвет и привкусу. Курс дыхания: 2–4 мл CO_2 кг.ч при 0 °C; 10–12 мл CO_2 кг.ч при 20 °C.

Послеуборочная жизнь хурмы в холодильнике при оптимальной температуре и относительной влажности воздуха может длиться до 3 месяцев, в то время как за счет регулирования газовой среды этот срок может быть увеличен до 5 месяцев.

Чрезмерное удобрение азотом может привести к физиологическим заболеваниям. Инфекция *Alternaria alternate* (гниль) становится очевидной в виде черных пятен после сбора урожая. Другие виды порчи хурмы вызываются видами *Botrytis*, *Cladosporium colletotrichum*, *Penicilium*, *Phoma* и *Rhizopus*.

Внедрение новой технологии под названием «destringency treatment», включающей воздействие воздуха, обогащенного 95% CO_2 , в течение 24 ч при температуре 20 °C и относительной влажности воздуха 90%, позволяет удалять терпкость, сохраняя при этом первоначальную твердость плодов. С внедрением этой технологии появилась возможность проводить продажу «готовых к употреблению» хрустящих плодов хурмы [23–25].

Список литературы:

1. Гафизов Г. К. Пищевые и вкусовые качества плодов хурмы (обзор)/Г. К. Гафизов//Web of Scholar. (Proceedings of the International Scientific and Practical Conference «Modern Science Problems (April 07, 2016, Kiev, Ukraine)» – 2016. – 1 (1). – P. 54–57.
2. Тропические и субтропические плоды – Хурма/[Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://farmer-garden.ru/tropic/89.html> (Дата обращения: 01.01.2016).
3. Carlos H. Crisosto. Persimmon tree named «Rojo Brillante»//Patent US. Pub. No: 2009/0210973 P1. Pub. Date: Aug. 20, 2009.
4. Palou L. Postharvest Anthracnose of Persimmon Fruit Caused by *Colletotrichum gloeosporioides* First Reported in Spain/L. Palou, C. Montesinos-Herrero, I. Tarazona, and V. Taberner//American Phytopathological Society (APS) J., 2013. – Vol. 97, Number 5, P. 691.
5. Khademi O. Extending storability of Persimmon fruit cv. Karaj by postharvest application of salicylic acid/O. Khademi, Z. Zamani, Y. Mostofi [et al.]//Agricultural Science and Technology, 2012. – Vol. 14. – P. 1067–1074.
6. Suntudprom Jantana. Controlling processing for persimmon product texture: a thesis presented in partial fulfilment of the requirements for the Doctor of Philosophy at Massey University, Manawatū, New Zealand, 2014. – P. 1–21 – See more at: <http://mro.massey.ac.nz/handle/10179/6910#sthash.3j8sEp9D.dpuf>.
7. Гафизов Г. К. Сорта хурмы для производства продуктов функционального назначения/Г. К. Гафизов//Мат. всероссийской науч. – практич. конфер. с международным участием «Проблемы и перспективы устойчивого развития садоводства». – Махачкала, 2015.-с. 155–157.
8. Novillo P. Nutritional Composition of Ten Persimmon Cultivars in the “Ready-to-Eat Crisp” Stage. Effect of Deastringency Treatment/, P/Novillo, C. Besada, L. Tian, A. Bermejo and A. Salvador//Food and Nutrition Sciences, 2015. – Vol. 6, P. 1296–1306. doi: 10.4236/fns.2015.614135.
9. Справочник по транспортировке продуктов питания: фрукты и овощи/[Электронный ресурс] – Режим доступа: ufc.ua/publication/upload/3/1270/Transporting_storage_Maersk.pdf (Дата обращения: 01.12.2010).
10. Nakano R. Tthylene biosynthesis in detached young persimmon fruit is initiated in calyx and modulated by water loss from the fruit/R. Nakano, E. Ogura, Y. Kubo, A. Inaba//Plant Physiol, 2003. – Vol. 131 (1). – P. 276–86.
11. Ramin A. A. Effect of Various Maturity Stages at Harvest on Storability of Persimmon Fruits (*Diospyros kaki* L.)/A. A. Ramin and F. Tabatabaie//J. Agric. Sci. Technol., 2003. – Vol. 5. – P. 113–123.
12. Arnal L. Quality of persimmon fruit cv. Rojo brillante during storage at different temperatures/L. Arnal and M. A. del Río//Spanish Journal of Agricultural Research, 2004. – Vol. 2 (2). – P. 243–247.
13. Ben-Arie R. Extending the Storage Life of ‘Fuyu’ Persimmon by Modified-atmosphere Packaging/R. Ben-Arie and Y. Zutkhi//HortScience, 1992. – Vol. 27. – No 7. – P. 811–813.
14. Rasouli M. Extending postharvest life of Karaj persimmon by hot water and 1-MCP treatments/M. Rasouli, O. Khademi//International J. of Biosciences (IJB), 2014. – Vol. 4. – No. 3. –P. 31–38.
15. Khademi A. Extending storability of persimmon fruit cv. Karaj by postharvest application of salicylic acid/A. Khademi, Z. Zamani//J. Agr. Sci Tech., 2012. – Vol. 14. – P. 1067–1074.
16. Khademi A. Effect of UV–C radiation on postharvest physiology of persimmon fruit (*Diospyros kaki* Thunb.) cv. Karaj during storage at cold temperature/A Khademi, Z. Zamani, E. Poor Ahmadi and S. Kalantari//International Food Research J., 2013. – Vol. 20 (1). – P. 247–253.
17. Bagheri M. Effect of postharvest calcium chloride treatment on the storage life and quality of persimmon fruits (*Diospyros kaki* Thunb.) cv. Karaj/M. Bagheri, M. Esna-Ashari, A. Ershadi//Int. J. Horticultural Science and Technology (IJHST), 2015. – Vol. 2. – Issue 1. – P. 15–26.
18. Shahkoomahally Sh. Postharvest nitric oxide treatment of persimmon (*Diospyros kaki* L.) improves fruit quality during storage/Sh. Shahkoomahally, A. Ramezani and A. Farahnaky//Fruits, 2015. – Vol. 70 (2). – P. 63–68.
19. Khan D. Storage stability of persimmon fruits (*Diospyros kaki*) stored in different packaging materials/D. Khan, A. R. Khan, S. Bibi [et al.]//J. of Agricultural and Biological Science, 2007. – Vol. 2. – No.2. – P. 20–23.
20. Huong Tran Thi Lan. Development of postharvest techniques for persimmon fruits of Thach That variety grown in the North of Vietnam/Tran Thi Lan Huong and Ngo Xuan Manh//Acta Hort, 2008. – (ISHS) 804. – P. 263–270.

21. Гафизов Г. К. Биохимические особенности хранения плодов хурмы в обычных и охлаждаемых условиях/Г. К. Гафизов, С. Г. Гафизов//Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH. Vienna. 2015. – № 7–8. – P. 11–17.
22. Carlos H. Crisosto. Persimmon postharvest quality maintenance guidelines: Pomology Department University of California, Davis, CA 95616/[Electronic resources] – Available from: <http://kare.uncar.edu/files/123828.pdf> (accessed: 08.27.1999).
23. Novillo P. Nutritional Composition of Ten Persimmon Cultivars in the «Ready-to-Eat Crips» Stage. Effect of Deastringency Treatment/P. Novillo, C. Besada, Li Tian [et al.]//Food and Nutrition Sciences, 2015. – Vol. 6. – P. 1296–1306.
24. Chung H. S. Effect of deastringency treatment of intact persimmon fruits on the quality of fresh-cut persimmons/H. S. Chung, H. S. Kim, Y. G. Lee, J. H. Seong//Food Chemistry, 2015. – Volume 166. – P. 192–197
25. Novillo P. Deastringency treatment with CO₂ induces oxidative stress in persimmon fruit/P. Novillo, A. Salvador, T. Magalhaes, C. Besada//Postharvest Biology and Technology, 2014.- Volume 92, P. 16–22.

Jumaeva Dilnoza Jurayevna,

Ph. D., senior scientist of the laboratory

*“Colloid Chemistry”, doctoral institute of General and Inorganic
Chemistry Institute of the Academy of Sciences of Uzbekistan*

E-mail: d.jumayeva@list.ru

Toirov Olimjon Zuvurovich,

*Ph. D., Senior scientist of the Institute of Power Engineering
and Automation of the Academy of Science of Uzbekistan*

E-mail: olimjon.t@mail.ru

The obtainment of carbon adsorbents and their compositions for cleaning industrial wastewater

Abstract: The novel coal adsorbents based on Angren coal have been elaborated. They are the following: a) composite material obtained by addition in coal carbonates of alkaline-earth metals, allowing to rise sorption capacity adsorbent by 70–80% and use it can be used for sewage purification from some ions of inorganic impurities and decreasing of the water rigidity from 16.4 to 0.5 mg-eq/l; b) heat-treated at 550 °C, with hydrophobic properties (wetting angle $\alpha = 99^\circ$), a porosity of 30%, capacity to kerosene to 25% and the specific surface to 150 m²/g which are suitable for purification of waste surface from oil-products; c) the activated coal, obtained by treatment of granular coal by water vapor at 800 °C, with the activity by the methylene blue is not less than 225 mg/g, the specific surface more 700 m²/g and they can be used in the processes of waste purification from some dissolved organic impurities; d) oxidized by air at 180–200 °C (pre-heated Angren coal at 550 °C) with a high ion selectivity, capacity of 1.8 mg-eq/g and these adsorbents can be used for waste purification from some inorganic micro impurities.

Keywords: coal, adsorbent, industrial wastewater, treatment, hardness, softening, thermal activation.

Introduction

Coal adsorbents are widely used for purification and hardness decreasing of sewage in the metallurgy, oil-industry, chemical-industry and other fields of national economy. In connection with the increasing of their necessity it is advisable to organize their production on the base of local raw materials [1–3]. The problem of industrial wastewater purification and reducing of their rigidity, has solved not only some environmental and also economical problems but will promote to saving of raw materials and some other material resources. Therefore,

the development of obtain methods of new effective adsorbents based on brown coals of Angren deposit of Uzbekistan by their thermal and steam-gas activation will promote to solution of some actual problems.

Analysis of investigations devoted to obtain and using of the activated coal adsorbents for purification of wastewater from some dissolved inorganic salts has showed that the problems of purification of industrial wastewater by activated coals are widely studied in literature. It is necessary to note that the decisive role at this is devoted to microporestry of activated coals. However, at

present the purification of wastewater by the method of ion — exchanging has a great significance as this method has allowed to utilize some valuable impurities and to purify water to the required standards — maximum permissible concentration (MPC). Therefore, in literature it is proposed to oxidize activated coals with aim to impart them the ion-exchange properties. However, the expenditures on the oxidation of activated coals have raised their cost and decreased the profitability of their using. It is known that many sorts of brown coals have natural cation-exchanging properties, due to the presence some humic components with carboxyl groups in their structure. The using of the adsorbents obtained on the base of Angren coals will reduce not only the rigidity of water and purification from inorganic impurities, as well as to utilize some of heavy metals heaving in their composition. We have established the possibility of using of obtained coal adsorbents for the purification of flowing of the mine JSC “Koch-Bulak” JSC “Almalyk MMC” and also the waste of JSC “Uzmetkombinat”.

Results and discussion. In present study the following types of coal adsorbents on the base of brown coal of the Angren deposits were obtained for the first time for the effective purification of wastewater from the dissolved ions of inorganic impurities and petroleum products: a) composites with the addition of carbonates of alkaline-earth metals allowing enhance the sorption capacity of the adsorbents by 70–80%, they can be used for purification and reducing of their hardness from 16.4 to 0.5 mg-eq/l; b) the coal heat-treated at 550 °C with hydrophobic properties (wetting angle $\alpha = 99^\circ$, the porosity 30%, capacity to kerosene to 25%, and the specific surface to $s = 150 \text{ m}^2/\text{g}$) suitable for the cleaning of surface of wastes from oil-products; c) the activated by water vapor treatment at 800 °C with the activity by methylene blue not less than 225 mg/g, with the specific surface more $700 \text{ m}^2/\text{g}$, which can be used for purification of wastewater from dissolved organic impurities; d) oxidized air at 180–200 °C (pre-heat-treated of Angren coals at 550 °C) with a high ion-changing selectivity and the capacity to 1.8 mg-eq/g.

In this paper we have investigated the composition of brown coals from Angren deposit of Uzbekistan Republic, their physic-chemical properties, the amount of humic acids (their amount was varied from 30 to 50%) and the total sum of carboxylic, hydroxyl and phenol groups. New methods of the coals activation and obtain on their base effective adsorbents and compositions used for waste purification were elaborated. The nature of the surface and changes occurring at the surface reactions

on Angren coal were investigated by methods of infrared spectroscopy (IRS), electron paramagnetic resonance (EPR) and thermograph. In particular it was shown the disappearance in IR- spectrum of bands of functional groups during heat treatment in the temperature range 200–800°C which increased the hydrophobicity of coal; and by EPR method the increasing of unpaired electrons concentration during heat treatment in the range 200–550°C was determined and also it was shown the formation of the “oxygen complex” on the surface of thermo-coal, which partly increased its hydrophilicity. The works by the investigation of ion exchange of cations of different charge (valence) at using of Angren coals have shown that the values of individual sorption of cations from aqueous solutions were significantly different and they can be carried out to the following series by their adsorption strength $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Hg}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$

which has differed from such obtained on strongly acid cationic exchangers of the type KU-2, but it is closer to series typical for the weak acid cationic exchangers of the type KB-4 [1].

These obtained data have suggested that Angren coals are typical weak-acid ion exchangers.

The initial local coals and obtained on their base adsorbents have been used at wastewater purification at JSC “Uzmetkombinat” and at the mine “Koch-Bulak”, JSC “Almalyk MMC” (Uzbekistan). In mine waters of “Koch-Bulak” the content of cations Ca^{2+} , Na^+ and anions SO_4^{2-} , Cl^- and also the water rigidity have varied in wide ranges and in some months their content has exceeded the norms of the MPC. Series of experiments by wastewater purification of “Koch-Bulak” by Angren coal of the sort BSSH and also by the obtained composite coal adsorbent were carried out and obtained results are presented in Table 1.

From the data of Table I it is shown that the initial Angren coal and composite adsorbent obtained on its base have decreased in waste of mine “Koch-Bulak” the cations content: Ca^{2+} from 230.42 to 24.25 mg/l; Na^+ from 156.0 to 6.2 mg/l and anions: Cl^- from 153.17 to 20.10 mg/l; SO_4^{2-} from 2249.80 to 214.5 mg/l. The total rigidity of water has decreased from 16.4 to 8.1 mg.ekv/l. Thus, the rigidity of the mine waters has decreased in two time and content of such ions as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- and SO_4^{2-} — to level of the MPC.

For purification of wastewater of the “Uzmetkombinat” from some contaminations the heat-treated, activated coals and some composite adsorbent obtained

on the base of Angren coal were tested. The heat treatment of coal was carried out at temperature 550°C for 30 min. without of air; the activation of coal was carried

out by treatment with water vapor at 800 °C for 60 min.; composite adsorbents were synthesized by addition of alkaline earth metals salts to coal.

Table 1. – Wastewater purification of the mine “Koch-Bulak” JSC of the “Almalyk MMC” (Republic of Uzbekistan) by Angren coal and composite adsorbent, obtained on the it’s base

№	Ingredients, mg/l	Flowing of mine water of the “Koch-Bulak”	Flowing purified by the initial coal of the sort BSSH	Flowing purified by the composition on the base of the initial coal
1	Potassium,	9.30	6.8	3.0
2	Sodium	156.00	6.4	6.2
3	Calcium	230.42	105.45	24.25
4	Chlorides	153.17	29.58	20.10
5	Sulfates	2249.80	349.37	214.58
6	pH	8.0	8.0	7.8
7	CO ₂	2.46	2.82	Not detected
8	The dry residue	3931.0	846.0	766.0
9	Total rigidity, mg.ekv./l	16.4	8.4	8.1

It was determined that at the thermal treatment of coal were obtained the hydrophobic (wetting angle was $\alpha > 99^\circ$), high-porosity (pores volume was 30%) adsorbents with the capacity according to kerosene 25%.

New type of the activated coal adsorbents was obtained at treatment of Angren coal by water vapors which characterized by the micro porous structure with an activity by the methylene blue not less than 225 mg/g and the specific surface was over 700 m²/g.

The obtained adsorbents were tested for wastewater purification from dissolved inorganic impurities and oil-products at the JSC “Uzmetkombinat”. Purification was carried out in three stages under static and dynamic

conditions. The first stage was carried out in static conditions at using of thermo-treatment Angren coal; the second and third stages in dynamic conditions by activated coal and composite adsorbent. The obtained results are presented in Table 2.

From the data of this table it is shown that at wastewater purification of “Uzmetkombinat” by heat-treated and activated coals and also some composite adsorbents the purification degree has achieved norms of MPC.

It was found that petroleum products have adsorbed on the heat-treated and activated coals; but the composite adsorbent has adsorbed some cations of dissolved inorganic impurities and has decreased the water rigidity.

Table 2. – The results of wastewater purification of JSC “Uzmetkombinat” by some coal adsorbents

№	Name of the contamination	The composition of wastewater of “Uzmetkombinat”, mg/l	After purification by heat-treated coal, mg/l (I-stage)	After purification by activated coal, mg/l (II — stage)	After purification by composite adsorbent, mg/l (III-stage)
1	Oil products	12.9	2.5	-	-
2	Potassium	3.0	2.8	2.6	1.0
3	Sodium	40.0	38.6	34.5	17.3
4	Calcium	100.4	95.6	90.2	26.2
5	Magnesium	22.7	22.6	21.0	8.2
6	Chlorides	53.2	52.0	48.7	8.4
7	Sulfates	169.8	167.0	158.0	42.0
8	pH	7.9	8.0	8.1	8.0
9	CO ₂	2.5	2.4	1.5	Not detected
10	The dry residue	531.0	490.6	418.8	188.6
11	Total rigidity, mg.ekv./l	8.9	8.4	8.0	0.5

Conclusion. Thus, some new methods of obtain of coal adsorbents on the base of Angren coal were elaborated

[2–7]: a) composite, obtained by addition to coal carbonates of alkaline-earth metals, with high sorption capacity

which can be used for sewage purification from some ions of inorganic impurities and decreasing of the water rigidity from 16.4 to 0.5 mg-eq/l; b) heat-treated at 550 °C, with hydrophobic properties (wetting angle $\alpha = 99^\circ$), a porosity of 30%, capacity to kerosene to 25% and the specific surface 150 m²/g which are suitable for purification of wastewater surface from oil-products; c) the activated, obtained by treatment of granular coal by water vapor at 800 °C, with the activity by the methylene blue is not less than 225 mg/g, the specific surface is over 700 m²/g and they can be used in the processes of wastewater purification from some dissolved organic impurities; d) oxidized by air at 180–200 °C (pre-heated Angren coal at 550 °C) with a high ion selectivity, capacity of 1.8 mg-eq/g and these adsorbents can be used for wastewater purification from some inorganic micro impurities.

The industrial tests were carried out by waste purification of the mine “Koch-Bulak” by composite adsor-

bents. The decreasing of cations: Ca²⁺ from 230.42 to 24.25 mg/l; Na⁺ — from 156.0 to 6.2 mg/l and anions: Cl⁻ from 153.17 to 20.10 mg/l; SO₄²⁻ from 2249.80 to 214.5 mg/l was determined. Total rigidity of water decreased from 16.4 to 8.1 mg.ekv/l. Obtained results of waste purification of the abovementioned mine by content of some cations and anions have corresponded to norms of the MPC. It was proposed the three-stage purification of wastewater containing dissolved inorganic impurities and oil-products. It was shown that on the first stage of purification by the heat-treated Angren coal the degree of purification has reached 90%. On the second and third stages of purification at using of activated Angren coal and the composite adsorbent the degree of purification of wastewater has met the norms of the MPC. Industrial tests of the proposed adsorbents for wastewater purification at JSC “Uzmetkombinat” have yielded positive results.

References:

1. Proskuryakov V.A., Schmidt L. I. Wastewater treatment in the chemical industry. Leningrad: Chemistry. 1977. P. 372–391.
2. Krichko A. A., Lebedev V. V., Farberov I. L. Non-fuel use of coal. Moscow: Nedra. 1978. P. 94–106.
3. Shimkovich V. V. Wastewater refineries and petrochemical plants. Moscow: Oil TSNIIE 1973, P. 11–16.
4. Jumaeva D. J., Eshmetov I. D., Agzamhodjaev A. A. Process Wastewater Treatment carbon adsorbents obtained on the basis of the Angren coal//Uzbek chemical journal. Tashkent. 2014. № 5. P. 38–42.
5. Jumaeva D. J., Eshmetov I. D., Agzamhodjaev A. A. Adsorption treatment and mitigation of industrial wastewater//Journal of Chemical Industry. Russia. 2014. Vol. 91. № 3. P. 150–154.
6. Jumaeva D. J., Mutalov Sh. A., Jumabaev B. A., Agzamhodjaev A. A. Pyrolysis products angren coal of Uzbekistan and the possibilities of their use for wastewater treatment//Austrian Journal of technical and Natural Sciences. Austria, Venna. 2015. № 5–6. P. 138–143.
7. Jumaeva D. J., Eshmetov I. D., Agzamhodjaev A. A. Process Wastewater Treatment carbon adsorbents//Materials Resp. Scientific conference on techniques «The ingredients are from local and recycled materials to produce new composite materials.» Tashkent. 2014. P. 114–115.
8. Jumaeva D. J., Eshmetov I. D., Agzamhodjaev A. A. Wastewater production of carbon adsorbents//Proceedings of IV Republic Scientific Practical Conference «Actual issues of chemistry” Termiz. Part 2: 2014, P. 301–303.

*Zatuchny Dmitry Aleksandrovich,
Doktor der technischen Wissenschaften Dozent Moskauer Staatliche
Technische Universität für Zivilluftfahrt Dozent des Lehrstihles
“Technischer Betrieb der elektronischen Ausstattung vom Lufttransport”
E-mail: zatuch@mail.ru*

Verwendung des verallgemeinerten ausgewogenen Verlustenbewertung für Flugsicherung des Flugschiffes

Abstrakt: In diesem Artikel wird die Originalregel des Auswahl von Flugschiffsrouten in den Bedingungen der erhöhten Flugverkehrsleistung vorgeschlagen. Es werden die Fehler analysiert, die mit den Abweichungen in der Arbeit der Navigations — und Verbindungsausrüstung des Flugschiffes verbunden sind. Es wird den Begriff der verall-

gemeinerten ausgewogenen Verlustenbewertung als der Hauptcharakteristik für die Bewegungslinienänderung des Luftschiffes eingeführt.

Schlüsselwörter: Routenänderung, verallgemeinerter ausgewogene Verlustenbewertung, Routenpunkt.

Für den Aufbau der Luftschiffsflugstrecke im Fall, wenn die Bordmannschaft dazu Recht hat (zum Beispiel, beim Übergang zur Flächennavigation), braucht man die Information über alle in der Region befindlichen Luftschiffe, sowie über die Wahrscheinlichkeit der unzulässigen Abweichungen bei der Navigationssicherung dieser Schiffe und über die Wahrscheinlichkeit der störungsfreien Arbeit der Datenübertragungsleitungen, durch welche die Navigationsinformationen an Referenzbord übertragen werden, zu verfügen [1].

Führen wir die Bezeichnungen ein:

n — die Anzahl der Flugschiffe (FS) in der uns zu interessierenden Region,

P_i — die Wahrscheinlichkeit des Ausfalles bei der Navigationssicherung vom i -n Flugschiff (Abweichung überschreitet die zulässige Fehlergrenze), $i = 1, \dots, n$.

p_{on} — die Wahrscheinlichkeit der unzulässigen Abweichungen bei der Navigationssicherung des Referenzschiffes,

p'_i — die Ausfallwahrscheinlichkeit der Verbindungsleitung mit dem i -n Flugschiff.

Die Wahrscheinlichkeit der Gewinnung der fehlerhaften Navigationsinformationen auf dem Referenzschiff vom i -n Flugschiff (FS) wird nach Formel errechnet:

$$\alpha_i = p_i + p'_i - p_i p'_i \quad (1)$$

Es wird vermutet, dass die Abweichungen bei der Navigationssicherung des Flugschiffes (FS) und der Übertragung der Informationen durch die Verbindungsleitungen in einer Verbindungssession im Rahmen der automatischen abhängigen Beobachtung (AAB) geschehen können [2].

Mit der Berücksichtigung von (1) und solcher Tatsache, dass auf die Abweichungen beim Routenauswahl auch die Fehler bei der Navigationssicherung der Referenzflugschiffes auswirken, bekommen wir die Wahrscheinlichkeit der Gewinnung von den fehlerhaften Navigationsinformationen für den Aufbau der Flugstrecke des Referenzflugschiffes:

$$\beta_i = p_{on} + \alpha_i - p_{on} \alpha_i = p_{on}(1 - p_i - p'_i + p_i p'_i) + p_i + p'_i - p_i p'_i \quad (2)$$

Es existieren zwei Varianten der Fehler bei dem Aufbau der Flugstrecke des Flugschiffes (FS) [3; 4]

1. Die Luftlinie des Flugschiffes (FS) ist verändert, obwohl es nicht erforderlich ist.

2. Die Luftlinie des Flugschiffes (FS) ist nicht verändert, obwohl es gemacht werden soll.

Der Fehler beim Flugstreckenaufbau des Flugschiffes kann aus zwei Gründen entstehen:

1. Es wurde die unrichtige Navigationsinformation empfangen.

2. Es wurde die richtige Navigationsinformation empfangen, aber existieren die Fehler, die mit der fehlerhaften Analyse dieser Information durch die psychologischen Gründe, die Überbelastung der Bordmannschaft, die Unkompetenz, die komplizierten Wetterbedingungen usw. verbunden sind.

Vermuten wir, dass bei der Veränderung (oder bei der Nichtveränderung der Route) kann der Flugschiff in den einen der m - Punkte sich verlagern. Führen wir die Bezeichnungen ein:

ε_{ij} — die Wahrscheinlichkeit der fehlerhaften Routenänderung in den j -n Punkt bei der Gewinnung der fehlerhaften Navigationsinformation vom i -n Flugschiff (FS), $i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m$.

δ_{ij} — die Wahrscheinlichkeit der fehlerhaften Routenunveränderung in den j -n Punkt bei der Gewinnung der fehlerhaften Navigationsinformation vom i -n Flugschiff (FS).

Die Werte ε_{ij} und δ_{ij} können aus den Versuchsdaten, zum Beispiel, als Verhältnis der Fehlerzahl in den ähnlichen Situationen zu der Gesamtzahl dieser Situationen gewinnen. Die ähnliche Information kann aus der Geschichte der Flugsituationen bei den anderen Flugschiffen, sowie aus der Vorhermodellierung ausgenommen werden [5].

Führen wir die Bezeichnungen ein:

γ — die Abweichung, deren Grund keine fehlerhafte Gewinnung der Navigationsinformation ist. Diese Abweichungen können folgenderweise geteilt werden:

1. Die systematische Abweichungen (oder die Abweichungen des objektiven Charakters), die von der Bordmannschaft des Flugschiffes nicht abhängen und gewöhnlich mit der Ausrüstung des Flugschiffes, dem automatisierten System des Aufbaues der Luftstrecken, der Luftverkehrsleistung usw. verbunden sind.

2. Die zufällige Abweichungen, die mit dem psychologischen Zustand der Bordmannschaft des Flugschiffes, den Wetterbedingungen usw. zum jetzigen Zeitpunkt verbunden sind;

3. Die grobe Fehler der Mannschaft des Flugschiffes.

Führen wir die Bezeichnung ein:

$P(\Delta)$ — die Wahrscheinlichkeit des unrichtigen Rou-

tenaufbaues aufgrund der Faktoren, die mit der fehlerhaften Gewinnung der Navigationsinformation nicht verbunden sind.

Bestimmen wir die Wahrscheinlichkeit des Routenaufbaues beim Übergang in den j -n Punkt mit dem Gebrauch der Formel der totalen Wahrscheinlichkeit:

$$\varepsilon_i = \sum_{i=1}^n \beta_i \varepsilon_{ij} + p(\Delta)$$

Bestimmen wir die Wahrscheinlichkeit des Routenaufbaues beim Nichtübergang in den j -n Punkt:

$$\delta_j = \sum_{i=1}^n \beta_i \delta_{ij} + p(\Delta).$$

Führen wir die Bezeichnungen ein:

λ_j — Fehlergewicht ε_j ,

η_j — Fehlergewicht δ_j .

Bestimmen wir die verallgemeinerte ausgewogene Verlustbewertung für den j -n Punkt:

$$P_j = \lambda_j \varepsilon_j + \eta_j \delta_j = \lambda_j \left(\sum_{i=1}^n \beta_i \varepsilon_{ij} + p(\Delta) \right) + \eta_j \left(\sum_{i=1}^n \beta_i \delta_{ij} + p(\Delta) \right). \quad (3)$$

Bezeichnen wir:

$$\varepsilon_{ij} = t_{ij} \varepsilon,$$

$$\delta_{ij} = t'_{ij} \delta,$$

wo ε, δ — die auf Grund der experimentalen Daten ausgewählte Werte, und t_{ij}, t'_{ij} — die Zahlen, die diese Werte mit den ε_{ij} und δ_{ij} verbinden.

Dann wird die Gleichheit (3) in Form abgeschrieben:

$$P_j = P_j^{\text{Übergang}} + P_j^{\text{Nichtübergang}} = \sum_{i=1}^n \lambda_j \beta_i t_{ij} \varepsilon + \sum_{i=1}^n \eta_j \beta_i t'_{ij} \delta + (\lambda_j + \eta_j) p(\Delta), \quad (4)$$

wo $P_j^{\text{Übergang}}$ — die verallgemeinerte ausgewogene Verlustbewertung beim Übergang des Flugschiffes in den j -n Punkt, $P_j^{\text{Nichtübergang}}$ — der verallgemeinerten ausgewogenen Verlustbewertung beim Nichtübergang des Flugschiffes (FS) in den j -n Punkt.

Formulieren wir die Regel des Überganges vom Flugschiff (FS) in den nächsten Routenpunkt, dafür zeigen wir die folgende Reihe der Bedingungen:

Wenn $P_j^{\text{Übergang}} < P_j^{\text{Nichtübergang}}$, dann ist für Flugschiff (FS) vorzugswürdiger in den j -n Punkt zu übergehen, als in diesen nicht zu übergehen.

Wenn $P_j^{\text{Übergang}} > P_j^{\text{Nichtübergang}}$, dann ist für Flugschiff (FS) vorzugswürdiger in den j -n Punkt nicht zu übergehen, als in diesen Punkt zu übergehen.

Wenn $P_j^{\text{Übergang}} = P_j^{\text{Nichtübergang}}$, dann braucht man für die Bestimmung der weiteren Bewegungslinie des Flugschiffes (FS) die andere Möglichkeiten der Bewegung zu untersuchen.

Führen wir die Bezeichnung ein:

$$\{P\} = \{P_j^{\text{Übergang}} : P_j^{\text{Übergang}} < P_j^{\text{Nichtübergang}}, j = 1, \dots, m\} \quad (5)$$

Schlagen wir das folgende Verfahren des Routenauswahles (weiter werden wir $P_j^{\text{Übergang}}$ als P_j bezeichnen):

Wenn $\min\{P\} = P_k$, so die rationale Route ist einen Übergang in den k -n Punkt.

References:

1. Akinschin R. N., Karpov I. E., Samsonov A. D. "Die Methodik der Niveaueinschätzung der Informationssicherheit im automatisierten Verwaltungssystem der Luftfahrten" Wissenschaftsblatt von MSTU f. ZLF, 2013 № 193 S. 75–78.
2. Zatuchny D. A. "Zur Optimierung der Luftlinie des Flugschiffes (FS) in den Bedingungen der Flächennavigation". Wissenschaftsblatt von MSTU f. ZLF, № 193 2013 S. 115–117.
3. Slad J. V. "Aspekte der Harmonisierung und der Integration von Luftfahrt-Navigationssystemen im Russland – rezensierter vom wissenschaftstechnischen Rat "Wissenschaftsblatt des staatlichen Vorschungsanstalt "Luftnavigation", № 11, 2011.
4. Koslov A. I., Garanin S. A. "Zur Entwicklung der mathematischen Modellen des Einflusses von den Funkstörungen und der zufälligen Einwirkungen in den Flugschiffen (FS) auf die bestimmbar Navigationsparameter". – Wissenschaftsblatt von MSTU f. ZLF, Serie Radiophysik und Radiotechnik 2005 № 93 S.
5. Botschkarev V. V., Kravzov V. F., Krydjanovsky G. A. und and. "Konzeptionen und Systeme CNS/ATM in Zivilluftfahrt". Unter Redaktion von Krydjanovsky – M.: Verlagsbuchzentrum "Akademiebuch" 2003.

*Kustov Maksim Vladimirovich,
National University of Civil Protection of Ukraine,
Candidate of technical science, Associate professor
E-mail: maksim_kustov@mail.ru*

*Kalugin Vladimir Dmitrievich,
National University of Civil Protection of Ukraine,
Doctor of chemistry, professor*

*Levterov Alexander Antonovich,
National University of Civil Protection of Ukraine,
Candidate of technical science, chief researcher*

Rain scavenging of a radioactive aerosol atmospheric precipitation

Abstract: Processes of rain scavenging of radioactive particulate matter have been studied by means of mathematical models. Trapping process by a rain-drop of radioactive particulate matter has been analyzed for the first time taking into account superficial properties and occurrence charge. It has been determined that occurrence of charge appreciably influences for microparticles with a $r_{tp} < 0,1 \mu\text{m}$. It has been that the most part of radioactive particles have the sizes in the range of 0,1–10 microns consequently for them intensity of rain scavenging will be the smallest.

Keywords: Fukushima, Chernobyl, Nuclear plant accident, Radioactive particles, Radioactivity-induced charge, Radioecology, Rain-drop, Coagulation, Intensity of excretion.

Discharge into the atmosphere of radioactive matter can be expected at emergence of major accidents on facilities of nuclear power engineering. A large amount of gaseous and aerosol radioactive matter is spewed into the atmosphere at the emergency depressurization of a nuclear reactor [1].

Radioactive matter getting into upper troposphere under the influence of convective airflows extend on long distances.

The sizes and form of a zone of pollution are governed by weather conditions, a district landscape, existence of vegetation, density of buildings and some other factors. Atmospheric precipitation in a accident zone

significantly diminish the contamination area and the radiation level. It has occurred because of sorption by drops of water of radionuclides.

Process sorptions intensity of radionuclides and rain scavenging intensity of the atmosphere from radionuclides depend on its state of aggregation, dispersion and physical and chemical properties of a radioactive particle [2; 3; 4].

Considering sorption process by drops of precipitation of radioactive aerosol particles all solid particles in preference to water can be separated on soluble and insoluble (hydrophobic and hydrophilic). Insoluble fuel particles compound the main part of radioactive dust. (Fig. 1.).

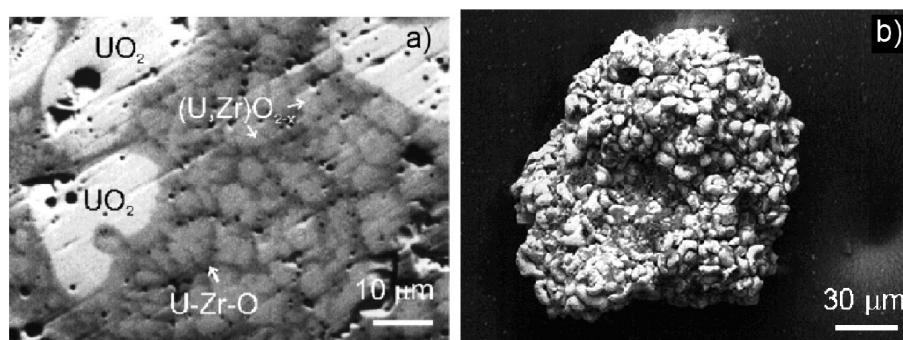


Fig. 1. SEM backscattered images of Zr-U-containing hot particles and inclusions in Chernobyl fuel particles (a) Sectional view of fuel particles (b) appearance of fuel particles [5]

Insoluble hydrophilic particles penetrate into drop volume with a velocity corresponding to their degree of hydrophily. Their bulk diffusion has been determined by coefficient of a superficial tension on border

water/an insoluble radioactive particle.

Penetration of the insoluble radioactive particles adsorbed on a surface of a drop will be less, than at soluble particles due to their lower velocity.

Insoluble hydrophobic particles accumulate on the drop surface. Particles due to high surface tension don't penetrate into drops. In this connection the free surface of a rain-drop will decrease as time goes by owing to slow down in radioactive particles intensity of trapping.

Besides, at the radioactive radiation there is an ionization of nearby molecules of air to the subsequent accumulation of charge on a surface of radioactive particle. It has been determined [6]. On a surface of particles accumulates 60 elementary charges owing to this effect.

Therefore, the accounting of the electrostatic has to be a necessary condition by consideration of sorption of radioactive particles rain-drops. Trapping of radioactive aerosols an atmospheric precipitation can be related to gravitational coagulation. Here the main method of removal of dangerous radioactive aerosols from the atmosphere has been given. The mechanism of gravitational coagulation consists in trapping by a coarse rain-drop of fine radioactive particles when falling. The fine aerosol particles with a radius of r_{rp} and concentration of $n(r_{rp})$ soar in air. It becomes under the influence of airflows ($V_0 \approx 0$). The drops of precipitation the size r_d with some velocity V of under the influence of gravity move down. The stream of air flows round a coarse drop and entrains fine aerosol particles when falling.

As aerosol particles have weight other than zero that inertial forces affect them. forces trend to retain a rectilinear path. The probability of collision of a coarse drop with a fine particle of an aerosol (coefficient of trapping of K_g) is dependent from the size of drop and

particle and viscosity of the environment (η) and movement velocity.

Quantity of the aerosol particles attached to a rain-drop will be defined as:

$$N = \frac{\pi}{4} \int_0^R K_g \cdot (r_{rp} + r_d)^2 \cdot V(r_d) \cdot n(r_{rp}) dr_{rp}. \quad (1)$$

Most often the theory of similarity for determination of coefficient K_g of trapping (for creation of semi-empirical models) has been used.

In article [4] the model for definition of K_g which take into account Reynolds and Stokes and Schmidt's numbers has been suggested. However, this model doesn't take into account influence of particle charge. In article [7; 8] the first attempt of numerical modeling of coagulation process of the charged aerosol has been made:

$$K_g = \frac{4\alpha}{1-\mu}, \quad \alpha = \frac{q_{rp}q_d}{24\pi^2 \varepsilon_0 \eta r_d^2 r_{rp} u_\infty}, \quad \mu = \left(\frac{r_{rp}}{r_d} \right)^2, \quad (2)$$

$$u_\infty = \frac{2}{9} \frac{\rho g r_d^2}{\eta},$$

where ε_0 — an electric constant; η — dynamic viscosity of air; ρ — drop density; u_∞ — the potential falling speed of drops; g — gravitational acceleration.

According to (1) intensity of coagulation depends from the sizes of rain-drops, the sizes of radioactive particles, their concentration and trapping coefficient. Calculation of trapping coefficient will be executed taking into account existence of charge at the interacting particles (2).

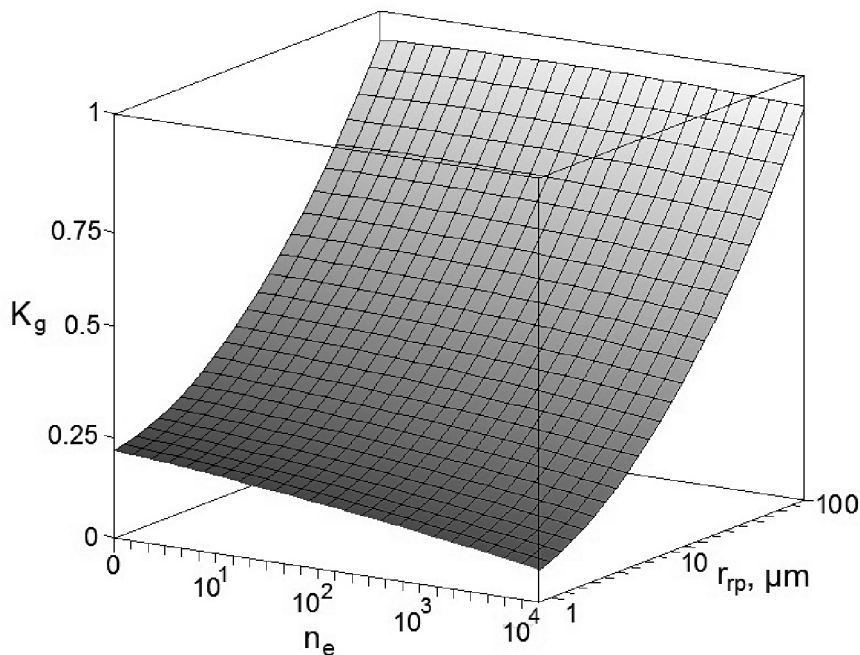


Fig. 2. Influence of the charge of a rain-drop and radioactive particle (n_e) and the sizes of a radioactive particle (r_{rp}) on intensity of coagulation at $r_d = 1$ mm, $K_n \rightarrow 0$

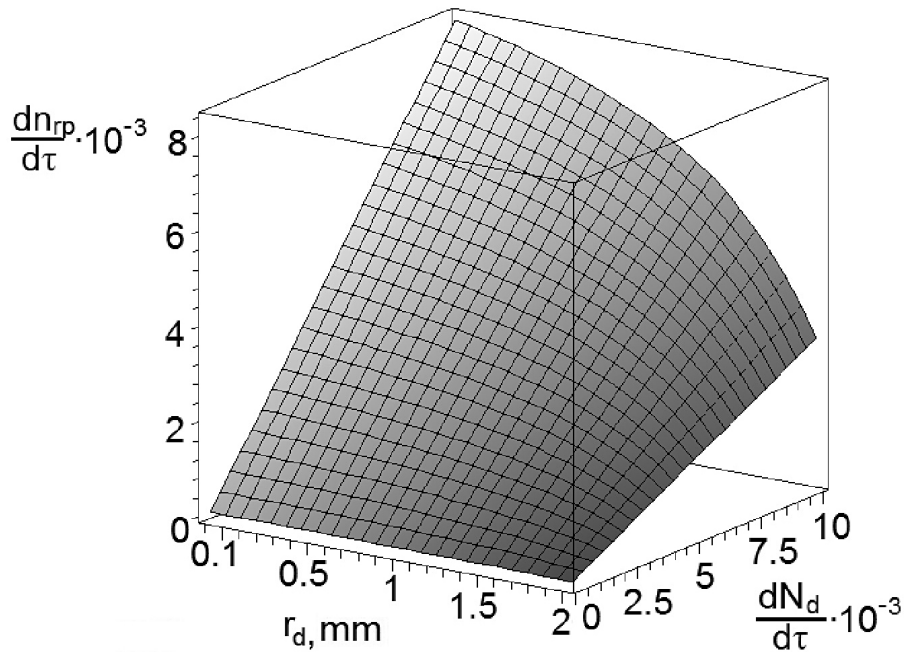


Fig. 3. Dependence of intensity of rain scavenging of aerosol radioactive matter ($\frac{dn_{rp}}{d\tau}$, $r_{rp} = 5 \mu\text{m}$, $n_{rp}^0 = 10^6 \text{ m}^{-3}$) from intensity of precipitation (r_d , $\frac{dN_d}{d\tau}$)

We will assume equal in sign a charge of a rain-drop and a radioactive particle. On Fig. 1 results of estimated calculations of trapping efficiency have been introduced. From the dependence presented on Fig. 1 it is possible to see that at gravitational coagulation efficiency of particles trapping rises with increase in the sizes of radioactive particles.

Coarse particles have big inertial forces. Therefore, these particles don't push off the airflow which is flowing round the falling rain-drops.

It should be noted that at the expense of a lag effect of particles influence of a mutual charge to 10^4 elementary charges essentially only to fine particles. Influence of electrostatic forces will decrease with increase of size radioactive particles. Therefore, influence of a charge on intensity of gravitational coagulation for coarse particles (micron $r_{rp} \approx 100$) can be neglected.

Radioactive particles will have the smallest intensity of atmosphere purification with a size in the range 0,1–10 μm . It has been detected the analysis of calculation results.

In this connection with that thermal diffusion influences particles with such sizes insignificantly. Air drag grows. Thus it isn't enough inertial forces of a particle for overcoming of an airflow which flows round rain-drop.

Therefore particles of such sizes move round a rain-drop without contacting to it. It should be noted, that the bulk of the radioactive particles released into the

atmosphere has been formed by particles the size of 0,1–10 micron [5].

Intensity of rain scavenging depends on precipitations intensity and dispersion of an aerosol and its concentration in air subject to a trapping efficiency.

Therefore intensity of rain scavenging of aerosol radioactive matter has been modeled (Fig. 2) by means of (1).

On (Fig. 2) dependence increase of efficiency of rain scavenging with increase of precipitation intensity has been shown. Thus the intensity increase of rain scavenging with stream increase dispersion at identical intensity of precipitation has been watched. It has been explained by increase of a free surface of drops and smaller velocity of the flowing round airflow. This repulsion of radioactive particles reduces by trajectories of flight of a drop.

Conclusions: 1. Existence of charge on a surface of a radioactive particle has been considered. It is essential only to fine particles with $r_{rp} < 0,1 \mu\text{m}$. For coarser particles the taking into account of charge in the range up to 10^4 elementary charges can be neglected. 2. For particles of the average sizes (0,1–10 microns) purification intensity of the atmosphere with precipitation will be the smallest. These particles are the bulk of a radioactive aerosol in the atmosphere. 3. The purification intensity of the atmosphere of radioactive particles will be the maximal at the large area of a free surface of drops and low velocity of the flowing round airflow of fine precipitation.

References:

1. NRA 2011. Readings of Environmental Radiation Level by emergency monitoring (March 2011). <http://radioactivity.nsr.go.jp/en/list/207/list-201103.html> [Accessed 19.11.15.].
2. Fuchs N. A. The Mechanics of Aerosols, Dover Publications, 1989. – P. 421.
3. Greenfield S. M. Rain scavenging of radioactive particulate matter from the atmosphere. *Journal of Meteorology*. – 1957. – № 14, – P. 115–123, doi:10.1175/1520-0469 (1957)014.
4. Slinn W. G. N. Precipitation scavenging, in: *Atmospheric Science and Power Production*, edited by: Randerson, D., Doc. DOE/TIC-27601, Tech. Inf. Cent., Off. Of Sci. and Tech. Inf U. S. Dep. Of Energy, Washington, D. C. 1984. – P. 466–532.
5. Kashparov V. A., Lundin S. M., Khomutinin Yu. V. Soil contamination with ⁹⁰Sr in the near zone of the Chernobyl accident. *J. Environ. Radioactiv.* – 2001. – № 56. P. 285–298. doi:10.1016/S0265-931X (00)00207-1.
6. Kim Y.-H., Yiacoumi S., Tsouris C. Surface charge accumulation of particles containing radionuclides in open air, *J. Environ. Radioactiv.* – 2015. – № 143. P. 91–99, doi:10.1016/j.jenvrad.2015.02.017.
7. Pauthenier M., Cochet R. Evolution d'une gouttelette d'eau chargée dans un nuage à température positive, *Rev. gén. élec.*, 1953. – № 62. P. 255–262.
8. Levin L. M. Research in physics coarse aerosols. Moscow, Academy of Sciences of the USSR, 1961. – P. 266. (in Russian).

*Madenov Berdimurat Dauletmuratovich,
Institute of General and Inorganic Chemistry Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan, junior scientific researcher,
the Laboratory of Phosphate fertilizers
E-mail: igic@rambler.ru*

*Namazov Shafolat Sattarovich,
Institute of General and Inorganic Chemistry Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Sciences, Professor,
head of the Laboratory of Phosphate fertilizers
E-mail: igic@rambler.ru*

*Seytnazarov Atanazar Reyynazarovich,
Institute of General and Inorganic Chemistry Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Science, leading specialist
of the Laboratory of Phosphate fertilizers
E-mail: igic@rambler.ru*

*Reymov Ahmed Mambetkarimovich,
Institute of General and Inorganic Chemistry Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Science, Deputy of scientific study
of the Institute of General and Inorganic Chemistry of AS RUz
E-mail: igic@rambler.ru*

*Beglov Boris Mihaylovich,
Institute of General and Inorganic Chemistry Academy of Sciences of the Republic
of Uzbekistan, academician of AS RUz, Doctor of Sciences, Professor,
leading specialist of the Laboratory of Phosphate fertilizers
E-mail: begloff@mail.ru*

Nitrogen-phosphate fertilizers based on ammonium nitrate melt and nodule phosphorite from Kara-Kalpakistan

Abstract: The investigations on obtaining of the thermostable nitrogen-phosphate fertilizers based on ammonium nitrate melt and Kara-Kalpakistan's phosphorite at weight ratios of ammonium nitrate: phosphorite flour from 100:

3 to 100: 35 and at temperature of 180 °C have been carried in this study. The composition and the properties (strength, solubility and granule thermostability, pH of product) of phosphate containing ammonium nitrate have been determined. The rheological properties (density and viscosity) of nitrophosphate melt in the range of temperature of 160–185 °C and weight ratios of ammonium nitrate to phosphorite 100: (3–35) have been studied.

Keywords: ammonium nitrate, phosphorite, melt, nitrogen-phosphate fertilizer, composition, granule dissolution rate, rheological properties, thermostability.

Introduction

Since 2009 in Uzbekistan joint stock company (JSC) “Navoiyazot” has developed the manufacture of ammonium nitrate containing phosphate fertilizer (APF) by introduction either Kyzyl kum’s phosphate or amorphous into ammonium’s melt. Composition of the phosphorite was (wt.%): 17–18 P₂O₅, 47–48 CaO, 17–18 CO₂, P₂O₅_{сыв.}: P₂O₅_{общ.} × 100 = 17–18 [1–4, 28–30–35–361–368]. In this case the melt of ammonium nitrate was mixed by phosphate containing component in the mixer directly before granulation process. The phosphate additive escapes the neutralization stage, evaporation and after evaporation of ammonium nitrate solution where salt precipitation and heat-exchange apparatus skulling are not took place. Therefore, when we performance installation building to obtain nitrogen-phosphate fertilizer based on ammonium nitrate’s melt and phosphorite flour we will increase gross production of phosphate containing fertilizers from low-grade phosphate raw material. According to the technical compliance (TC) 6.1–00203849–111:2007 APF has 22–28% of nitrogen, 1–6% of P₂O₅ as well as grain-size composition the following: 1–4 mm — not less 95%, less 1 mm — not over 3%. The granule strength of APF exceeds the ammonium nitrate strength upon 4–5 times.

Should be noted, that in Uzbekistan, besides the phosphorite of Central Kyzyl kum there are phosphorites from Surkhondaryo, Jizzakh, Bukhara, and Kara-Kalpakistan. In order to expand phosphate production to produce APF on technology of JSC “Navoiyazot” we decided to use nodule phosphorite from Kara-Kalpakistan instead of granular Central Kyzyl kum’s phosphorite. There are ten deposits of nodule phosphorites on area

Kara-Kalpakistan. These are Khodjakul, Sultan-Uizdag, Khodjeli, Nazarhan, Chukay-Tukay and others. They are differenced on their location, chemical composition and properties, as well as reserves. However, this type of phosphorite has not developed yet. Difference of nodule phosphorite of Kara-Kalpakistan from Kyzyl kum phosphorite included the following: the first there is a lot of silica in it, the second there is francoplite one. It is known that, 20–25% phosphorus exchanged by carbon in apatite structure.

In prevailing mass of ore phosphorus is in such mineral form which assimilated badly by plant. Therefore, there are few studies about nodule phosphorites in the literatures. In agrochemistry part of P₂O₅ leached by 2% solution of citric acid from compound is criteria of phosphorus assimilation. The solution of citric acid on dissolution ability is approximate to humic acid of soil. The relative content of citric acid dissolution of P₂O₅ in nodule phosphorite makes 40% that is more than Karatau (Kazakhstan) and Kyzyl kum, as well as apatite ore [5, 28–32].

This fact it can be explained by crystal structure imperfection of cutsite minerale that allows to use nodule phosphorite for direct application in soil in form of phosphorite flour. However, application it on neutral or chalk soil is ineffective. Possible way of this phosphorite for crop farming in Republic concludes using them in the composition ammonium nitrate.

Experimental procedure

In this study we have investigated the APF obtaining process based on ammonium’s melt (AN) and phosphorite (PR) from Khodjakul and Khodjeli, Kara-Kalpakistan. The chemical composition and power of the phosphorites are shown in Table 1 and 2.

Table 1. – Chemical composition of the phosphate raw

The type of phosphate raw material	Components content, weight%							
	P ₂ O ₅ _{tot.}	P ₂ O ₅ _{сacce.}	CaO _{tot.}	SiO ₂	FeO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CO ₂
Khodjakul	19,05	7,41	39,19	30,88	2,01	3,18	0,69	3,92
Khodjeli	16,48	6,59	33,39	28,04	3,26	5,09	0,49	3,84

The experiments were conducted in the following way. The sample of AN (34.5% N and 0.3% MgO), product from JSC “Maxam-Chirchik” was melt by electric heating. The phosphate raw was introduced into the

melt when weight ratios of AN: PR from 100: 3 to 100: 35, at 180 °C.

Nitrogen-phosphate melt was stirred up for 20 min. at constant 180 °C.

Table 2. – Disperse composition of the phosphate raw

The type of phosphate raw material	Fractional yield, weight%							
	Size grade							
	+0,315 mm	-0,315 +0,25 mm	-0,25 +0,16 mm	-0,16 +0,1 mm	-0,1+ 0,063 mm	-0,063+ 0,05 mm	-0,05 mm	Initial mass, %
Khodjakul	3,9	3,1	17,35	12,8	20,05	10,1	32,7	100
Khodjeli	3,82	3,60	18,05	13,1	19,95	9,90	31,58	100

Subsequently the melt was poured into the granulator, which made of metallic glass with perforated bottom; the diameter of hole was 1.2 mm. The pressure was created by air-pump the top of glass. And the melt was sprayed on polyfilm, lying on the soil, at a height of 35 mm. At that APF granules were obtained as a standard AN granules. Then measuring of granule strength was studied. Further the granules were ground and analyzed to contain of various components according to known technique [6, 218]. The decarbonization degree was calculated by CO_2 content changing in phosphate raw. Moreover, the dissolution rate of APF granules was determined. For that the fertilizer granule put into the glass with 100 ml distiller water where the dissolution process was tested visually and fixed completely its dissolution. The procedure was carried out at room temperature, and test was fivefold.

We studied rheological properties (density, viscosity) of nitrogen-phosphate melt having large value when technology implementation. The density and viscosity were defined noted above of ratio AN: PR in the range of 160–185 °C. The density was studied picnometric method, but the viscosity with viscometer VPJ-2. The product obtained was ground in order to tested rheological properties. The result powder formed and it fed into the picnometer and

the viscometer, and then placed in the thermostat, filled with glycerine. While the temperature in the thermostat raised until indicated value the powder melt. The melt was hold at indicated temperature for 5–7 min. then the measurements were conducted. However, heat stability of granule multiply was replicated on cycle heating-cool in the ranges of 20↔60 °C according to [7, 47-49]. 100 granules with the same size were placed in the special weighting battle and hold in the oven drying for 15 min. that was heated to 75°C, and then they were hold at room temperature (20 °C) and heated again.

After each cycle of heating-cool determined the numbers of destroyed granules which were removed off battle. The relative error was not over $\pm 5\%$.

Results and Discussion

The results of granules strength tests are shown in fig.1. As shown that additive phosphorite from Khodjakul in the ammonium nitrate melt in the ranges from 100: 5 to 100: 35 (in amount from 0,90 to 4,96% P_2O_5) increases the granule strength with diameter 2–3 mm from 3,24 to 10,26 MPa. Even 0,56% additive of P_2O_5 in form of phosphorite flour increases the strength of standard ammonium nitrate granule (1,6 MPa) in two times (3,24 MPa). The product obtained contents 33,45% N.

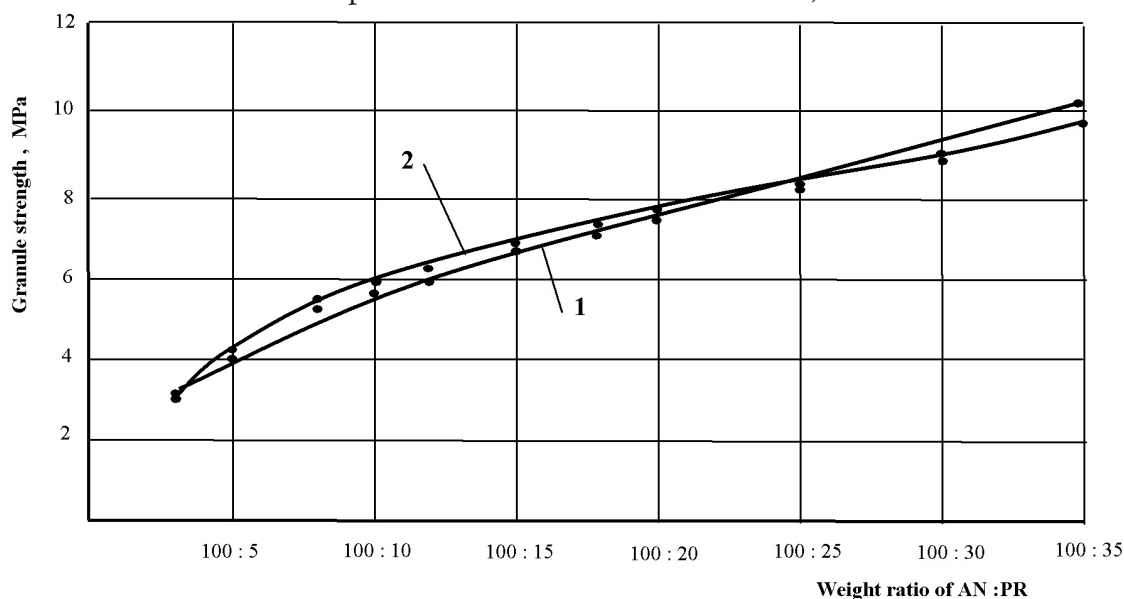


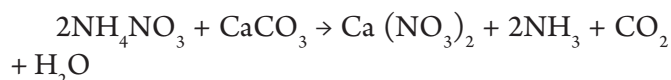
Fig. 1. Granule strength of APF samples obtained by introduction Khodjakul (1) and Khodjeli (2) phosphorite flour into ammonium nitrate melt

Introduction of the phosphorite from Khodjakul into the ammonium nitrate melt in the ranges from 100: 3 to 100: 35 leads to raise the granule strength from 3,2 to 9,72 MPa. The increase of granule strength argues about reduction its porosity and inside specific surface that leads to decrease amount of diesel fuel into granule. So, explosion ability of ammonium nitrate is reduced.

Table 3 presents the melt of ammonium nitrate makes an activation the phosphate raw, i. e. destroys its structure and changes unassimilable form of P_2O_5 into assimilable for plant form. So, the product in the range of AN: PR with use of Khodjakul phosphorite flour containing 28,46% N and assimilable form of P_2O_5 by relation to overall 90%. However, the product from Khodjeli phosphorite has 28,74% and 84,31%, respectively. It can be seen that the Khodjakul phosphorite in the ammonium nitrate melt more efficiently subjects to activation process than Khodjeli. This fact can be explained presence of hard decomposition phosphates in Khodjeli phosphorite, which subject badly activation process with ammonium nitrate melt. The activation process correlates well with decarbonization degree of phosphate raw. The large of phosphate raw put into the ammonium nitrate melt the reducing assimilable form of P_2O_5 in the product and decarbonization degree of phosphate raw.

Presence of water form of CaO and CO_2 waste into gas phase argues that at 180 °C occur reaction between

ammonium nitrate and calcium carbonate with formation calcium nitrate as below.



pH of Khodjakul phosphorite was prepared by its 10% water solution that is in the ranges from 6,42 to 6,79 pH, but pH of product from Khodjeli phosphorite is from 6,37 to 7,16 (Table 3).

As these value of pH are more significant than ammonium nitrate (pH = 5,5). In connection with additive of phosphorite at 180 °C and the oxidation process does not occur, i. e. free nitric acid is neutralized rapidly by phosphorite.

It is can make a conclusion that phosphate additives influence on pH of melt and reduce acid during the heating of ammonium nitrate. Therefore, phosphate additive promotes increase ammonium thermostability.

Fig.2. presents rheological properties of nitrogen-phosphate melt in weight ratios of AN: PR = 100: (3–35) and in the temperature ranges 160–185 °C.

As it is seen from the draws that introduction of Khodjakul and Khodjeli phosphorites into ammonium nitrate melt affects appreciable on the density and the viscosity. So, at 160 °C standard ammonium nitrate does not melt and flows naturally. Additive either the same phosphorite or another one leads to reduce crystallization temperature of ammonium nitrate. Although it has large viscosity and melt at 160 °C, but flow readily.

Table 3. – Chemical composition nitrogen-phosphate fertilizers obtained by introduction of Kara-Kalpakistan phosphorite into ammonium nitrate melt

Weight ratio of AN: PRC	pH of 10% solution of product	Component content, weight. %			CaO _{wat.} : CaO _{tot.} %	Decarbonization degree
		N	P ₂ O _{5tot.}	CaO _{tot.}		
1	2	3	4	5	6	7
Based on Khodjakul phosphorite						
100: 3	6,42	33,45	0,56	1,12	26,79	21,25
100: 5	6,49	32,78	0,90	1,87	25,13	19,80
100: 8	6,54	31,69	1,42	2,88	24,65	17,96
100: 12	6,58	30,34	2,07	4,20	23,57	15,51
100: 15	6,60	29,85	2,49	5,12	22,85	14,32
100: 18	6,62	29,20	2,90	5,95	22,02	13,04
100: 20	6,64	28,46	3,21	6,53	21,44	12,04
100: 25	6,69	27,56	3,79	7,84	19,90	9,44
100: 30	6,74	26,40	4,42	9,01	17,98	8,67
100: 35	6,79	25,44	4,96	10,14	16,77	6,87
Based on Khodjeli phosphorite						
100: 3	6,37	32,82	0,49	0,96	26,04	12,41
100: 5	6,45	32,71	0,77	1,57	24,20	12,00
100: 8	6,56	31,94	1,22	2,45	22,44	11,58
100: 12	6,61	30,64	1,78	3,57	21,29	10,26

1	2	3	4	5	6	7
100: 15	6,78	29,87	2,16	4,35	20,00	9,17
100: 18	6,85	29,01	2,53	5,07	18,15	8,69
100: 20	6,92	28,74	2,74	5,57	16,70	7,89
100: 25	7,01	27,42	3,32	6,66	14,86	5,56
100: 30	7,11	26,48	3,81	7,70	13,25	4,30
100: 35	7,16	25,45	4,29	8,65	12,14	3,00

The change the density and the viscosity of ammonium nitrate melt depending on the weight ratio of AN: PR and temperature increase of Khodjakul phosphorite additive (fig. 2-a, curve –1) from 3 to 35 weight parties to 100 weight parties of ammonium nitrate will lead to raise the density of nitrogen-phosphate.

Increase of the temperature leads to reduce the density and the viscosity of nitrogen-phosphate melt independently of AN: PR. So, temperature increase from 160 to 185 °C promotes decrease the density and the viscosity of nitrogen-phosphate melt from 1,610 to 1,592; from 1,655 to 1,629 g/cm³ and from 7,90 to 6,03; from 8,55 to 6,89 cps, respectively for weight ratios of AN: PR= 100: 20 and 100: 30.

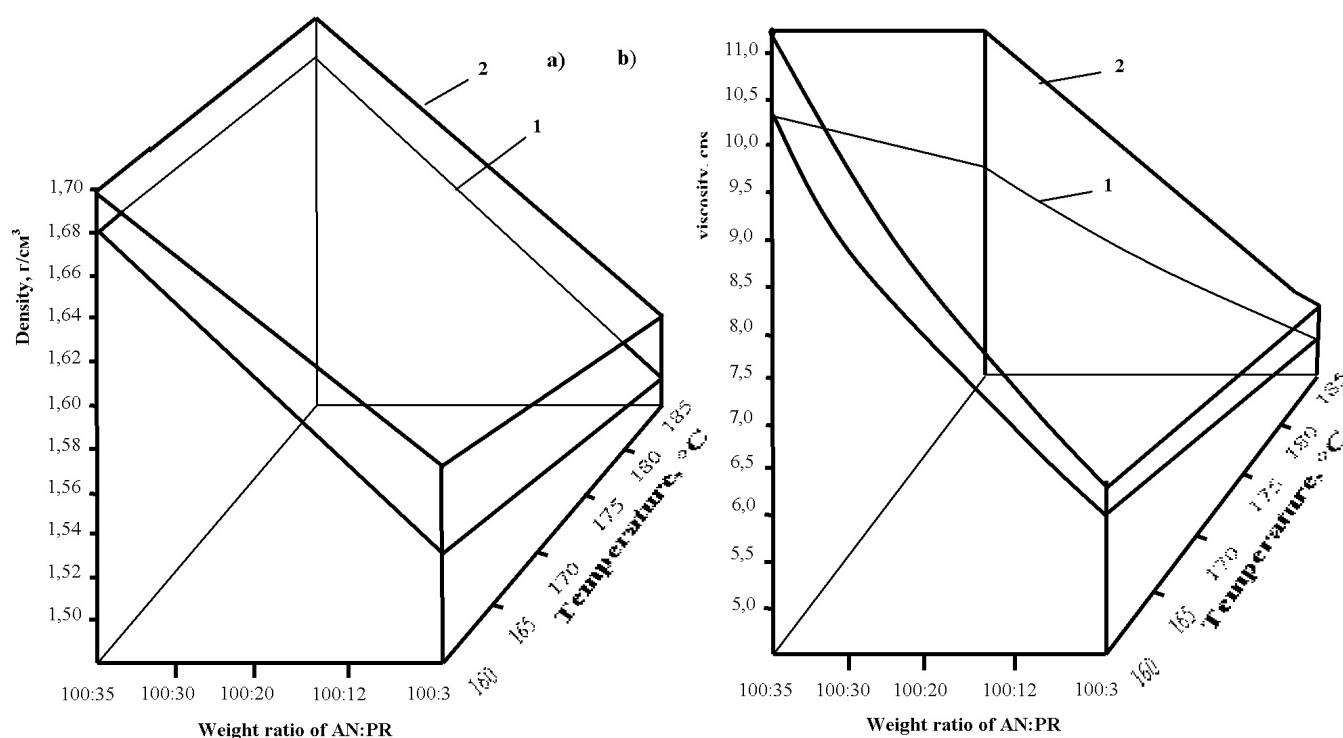


Fig. 2. The density (a) and the viscosity (b) of nitrogen-phosphate melt depending on the temperature and amount of Khodjakul (1) and Khodjeli (2) phosphorites additive

Analogous dependence of rheological properties changing can be observed when other AN: PR. When the studied AN: PR = (100: 3–35) with use Khodjeli phosphorite raise of temperature from 160 to 185 °C makes for reduce the density and the viscosity of nitrogen-phosphate melt from 1,691 to 1,54g/cm³ and from 9,48 to 5,21 cps, respectively (Fig. 2-a and 2-b, curve – 2).

Thus, the results of experiments on determining the density and the viscosity of nitrogen-phosphate melt say to the effect that obtained melt has significant high fluidity that creates facility to pump over them from one device to another one and to granulate existing granulation tower without techniques difficulty.

As it is shown data (Table 4) presence of phosphate raw in the ammonium nitrate composition effect on granule dissolution rate of the latter. When increase of the phosphorite weight portion from 3 to 35 in the APF obtained, the time of granule full dissolution increases from 49,5 to 80,8 sec., i. e. raises in 1,7 times.

In case of Khodjeli phosphorite and increase its weight portion from 3 to 35 leads to raise full dissolution time from 48,2 to 76 sec. Then APF granules dissolve slowly than ammonium nitrate. Slow solubility of APF granules in determined degree renders positive influence on assimilation nutritious components of fertilizers by plant root system.

Table 4. – Duration of APF granules dissolution in the water

The type of phosphate raw	Full dissolution time of granules, sec. (Middle value)									
	Weight ratio of AN: PR									
	100: 3	100: 5	100: 8	100:12	100:15	100:18	100:20	100:25	100:30	100:35
Khodjakul	49,5	52,0	54,2	61,2	66,0	68,8	71,0	75,6	78,4	80,8
Khodjeli	48,2	53,6	54,4	57,6	61,8	67,2	69,0	71,4	73,0	76,0

Data on destructible granules of ammonium nitrate after determined amount of heat-cool cycles in the ranges $20 \leftrightarrow 60^\circ\text{C}$ are shown in Table 5.

Table 5. – Thermostability of the nitrogen-phosphate granules depending on the weight ratio of ammonium nitrate: phosphorite flour and thermo cycles amount

Weight ratio of AN: PR	Amount of the destructible granules on cycles transitions of form IV \leftrightarrow III,					
	10	30	50	80	90	100
Аммиачная селитра с магнизи- альной добавкой	0	15	31	70	85	100
Based on Khodjakul phosphorite						
100: 3	0	0	0	5	15	25
100: 20	0	0	0	2	7	12
100: 30	0	0	0	1	4	7
Based on Khodjeli phosphorite						
100: 3	0	0	0	6	12	23
100: 20	0	0	0	3	7	11
100: 30	0	0	0	1	4	6

From it seen that ammonium nitrate granules with magnesia additive even after 30 cycles destroyed by 15%, after 50 cycles by 31%, after 80 cycles by 70%, after 100 cycles they destroyed fully. APF granules with both types of phosphate raw additives from Kara-Kalpakistan keep continuity after 60–70 cycles. Disintegration of granules starts after 80 cycles. And even after 100 thermo cycles APF granules based on Khodjakul phosphorite when ratios AN: PR = 100:3 destroyed by 25%; at 100:20 by 12%, but 100:30 by 7% only.

Similar draw is observed when use of Khodjeli phosphorite in the composition of ammonium nitrate. The heights thermostability of APF conditions that it has lower explosion hazard. Therefore, phosphate additive to ammonium nitrate melt inhibits thermo decomposition process and reduces detonating properties of APF in comparison with standard ammonium nitrate.

Conclusion

Low grade nodule phosphorite has used to ammonium nitrate as phosphate additive when weight ratios of AN: PR = 100: (3–35). In this case the ammonium nitrate melt is stirred with phosphorus containing component in the mixer before granulation process at 180°C . The phosphate component escapes neutralization, evaporation, after evaporation process of am-

monium nitrate solution. Where falling out salts and heat-exchange apparatus skulling do not occurred. It was shown that nitrogen-phosphate melt obtained in the wide AN: PR and temperature $160\text{--}185^\circ\text{C}$ possesses sufficient fluidity that creates opportunity to pump over them one device into another one and to granulate existing granulation tower without techniques difficulties.

The results of granule strength determining of samples showed that even 0,56% additive of P_2O_5 in form of phosphorite flour (AC: $\Phi\text{C} = 100: 3$) increases the strength of standard ammonium nitrate granule (1,6 MPa) in two times (3,24 MPa). It was shown that ammonium nitrate melt makes an activation phosphate raw too, i. e. destroys its structure and changes unassimilable form of P_2O_5 into assimilable for plant form.

The nitrogen-phosphate fertilizer granules obtained are dissolved slower than ammonium nitrate. Ammonium nitrate granules with magnesia additive even after 30 cycles destroyed by 15%, after 50 cycles by 31%, after 80 cycles by 70%, and 100 ones destroyed fully. APF granules with phosphate raw additives from Kara-Kalpakistan keep wholeness after 60–70 thermo cycles. The heights thermostability of APF conditions that it has lower explosion hazard.

References:

1. Patent № IAP 04527 RUz. cl. C 05 G 1/00, C 05 B 7/00, C 05 C 1/00. Method of nitrogen-phosphate fertilizer/Sh. S. Namazov, B. B. Botirov, V. V. Pak, Sh. I. Salihov, A. M. Reymov, R. Yakubov, B. M. Beglov, R. K. Kurbaniyazov, N. N. Pirmanov, B. S. Zakirov. – 2012. № 7.
2. Kurbaniyazov R. K. Technology of nitrogen-phosphate fertilizer based on ammonium nitrate melt and phosphorite from Central Kyzyl kum, PhD thesis in technique, Tashkent, 2011. P. 28.
3. Reymov A., Namazov Sh. Nitrogen- phosphorous fertilizers on the base of concentrated ammonium nitrate solution and Central Kyzylkum phosphate raw material//Polish journal of Chemical Technology. – Szczecin, 2014. – vol. 16, N3. – P. 30–35.
4. Pak V. V., Ten A. V., Pirmanov N. N., Namazov Sh. S., Beglov B. M., Investigation of the phosphate containing of ammonium nitrate with ammophos additive, Chemical industry, 2011, v 88. 7. P. 361–368.
5. Veyderma M. A. Comparative physicochemical and technological behaviour of natural phosphates, Proceedings of the Estonia Republic series “Chemistry geology”, № 1, v. 26, 1977. P. 28–32.
6. Vinnik M. M., Erbanova L. N., Zaysev P. M. Methods of analyses of phosphate raw, phosphoric and complex fertilizers, feed phosphates, Moscow, Publishing House ‘Chemistry”, 1975. P. 218.
7. Cherniy V. A., Strelsov O. A. Application of air force to modify nitrogen containing mineral fertilizer, Chemical industry, 1988. 2. P. 47–49.

*Osipov Gennady Sergeevich,
Sakhalin State University,
Doctor of technical sciences,
E-mail: _Osipov@rambler.ru*

Multi-criteria analysis of systems at fuzzy criteria

Abstract: The aim of the work is to develop a unified method of comparison of different complex technical, socio-economic, security and other systems under a set of criteria. The task of ranking the systems at fuzzy original information is solved. An algorithm of the synthesis of rank and cluster ratings of the systems in the case when the values of criteria and their significance are presented in the form of triangle or trapezoid fuzzy numbers is proposed. This allows formalizing the processing of non-structured, inaccurate, fuzzy information from experts evaluating the systems. An example of synthesis of the integral assessment in a multi-criteria task is given.

Keywords: decision-making problem, multiple alternatives, fuzzy original information.

Introduction

This work is the continuation of the researches dedicated to multi-criteria analysis of the systems based on the fuzzy models. The tasks of such class arise in the systems of support of managerial decision-making in different spheres of economic, production, social and other areas of the man’s activity. In practice, the original information is, as a rule, inaccurate and presented incompletely. In this case, standard computational algorithms cannot produce a really practice-wise significant decision. Obtaining of a decision is not a guarantee of its correctness.

Original information is usually presented by experts (in the form of figures). However, it is quite difficult for an expert to formalize their assessment. It is easier for them to give a verbal assessment, which, from their point of view, reflects the real situation quite well.

Thus, there is a problem of formalization of the processing of inaccurate linguistic information about the values of the criteria under which the systems are compared (alternatives, objects, subjects) and about levels of significance (weights) attributed to them.

The method of analysis and comparison of the systems under a set of criteria, which is based on the ensuring of a possibility to process fuzzy linguistic information with the help of fuzzy numbers, is proposed.

An algorithm of the synthesis of a generalized indicator of activity, analysis, comparison and rating of systems based on triangle and trapezoid fuzzy numbers is developed.

Fuzzy arithmetic for triangle and trapezoid numbers is known quite well [1; 2; 3]. However, all these researches consider operations separately, for only triangle numbers or only trapezoid numbers. There are publica-

tions dedicated to multi-criteria analysis of the level of security of complex systems (for instance, [4]).

Semantic idea of a triangle number is «roughly equal», trapezoid — «roughly in the interval», which are close to the contemplations of the man in natural language; it is intuitively clear and does not require additional strict formalization. Thus, equipment of mutual use in one algorithm and triangle and trapezoid number is put in the foundation of the proposed method of multi-criteria analysis of the system.

Task description and method of solution.

The task of comparison and ordering of the elements of multiple systems (alternatives) U under criteria (indicators) out of the set G is examined.

A set of fuzzy assessments looks as follows:

$$\tilde{G} = \int_{G \times U} \frac{\mu_G(u)}{u}$$

where $\mu_G(u)$ is the assessment of the system u according to the indicator from G — characterizes the degree of correspondence of the system to the notion defined by the respective indicator.

If the assessments of the systems are in the form of trapezoid fuzzy numbers, i. e. set \tilde{G} is two-level, in which the values of membership function are fuzzy sets:

$$\mu_G(u) = \tilde{\Theta}(u, g) = \int_x \frac{\mu_{\Theta}(x)}{x}$$

Fuzzy trapezoid numbers $\tilde{\Theta}$ are the values of the element of term-set (fuzzy variable) of a linguistic variable «assessment», for instance, «bad», «good» etc.

Thus:

$$\tilde{G} = \int_{G \times U} \frac{\mu_{\Theta}(x)}{x \cdot u}$$

Significance levels (weight) of criteria are presented, for example, in the form of triangle fuzzy numbers:

$$\tilde{W} = \int_G \frac{\mu_W(g)}{g}$$

that have semantic meaning «important», «quite important» etc.

Task solution, the synthesis of composite indicator of the systems at the set of criteria, is a composition (convolution) of two sets of fuzzy numbers:

$$\tilde{D} = \tilde{W} \circ \tilde{G} = \int_U \frac{\mu_D(u)}{u}$$

Composite indicator is a trapezoid number. The assessment of preference of alternatives, rank and cluster rating of the systems is performed on the basis of normalization of the values of coordinates of the center of gravity of the membership function of the obtained trapezoid numbers from \tilde{D} .

Example

There is $n=5$ alternatives, which can be evaluated under $m=6$ criteria. Identify a more preferable system in the set of certain criteria, perform rank and cluster rating of the entire set of alternatives.

Linguistic variable «assessment» (of the systems according to criteria) is defined in the following fuzzy variables «unsatisfactory», «satisfactory», «good» and «excellent», presented in the form of trapezoid numbers $\tilde{\Theta}$ (Fig. 1):

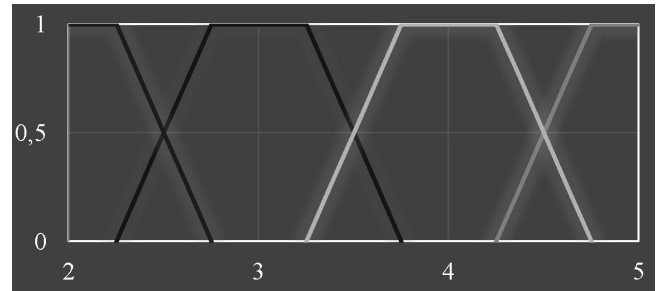


Fig. 1. Graphic presentation of the set of assessments

The combination of assessments \tilde{G} can be conveniently placed in the form of a matrix $m \times n$, for instance,

$$\tilde{G} = \begin{pmatrix} \tilde{g}_1 & \text{good} & \text{good} & \text{sf} & \text{good} & \text{sf} \\ \tilde{g}_2 & \text{sf} & \text{exl} & \text{good} & \text{sf} & \text{exl} \\ \tilde{g}_3 & \text{sf} & \text{good} & \text{exl} & \text{exl} & \text{good} \\ \tilde{g}_4 & \text{good} & \text{exl} & \text{good} & \text{sf} & \text{exl} \\ \tilde{g}_5 & \text{unsf} & \text{good} & \text{good} & \text{sf} & \text{good} \\ \tilde{g}_6 & \text{sf} & \text{exl} & \text{sf} & \text{good} & \text{good} \\ \vdots & u_1 & u_2 & u_3 & u_4 & u_5 \end{pmatrix}$$

The significance levels (weight) of criteria are presented in the form of combination of triangle fuzzy numbers. The names of the respective variables are defined as: «less important», «not that important», «quite important», «important», «very important», «extremely important» (LI, NTL, QI, I, VI and EI respectively). Introduced triangle numbers are presented graphically in Fig. 2.

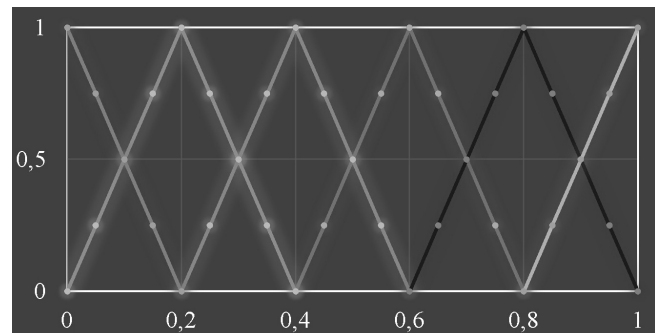


Fig. 2. Triangle numbers setting the importance of criteria

Let's present the assessments of importance \tilde{W} in the form of matrix $1 \times m$.

$$\tilde{W} = \left(\frac{QI \quad I \quad NTI \quad VI \quad EI \quad QI}{g_1 \quad g_2 \quad g_3 \quad g_4 \quad g_5 \quad g_6} \right).$$

The, the composition $\tilde{D} = \tilde{W} \circ \tilde{G}$ will be as it is shown in Fig. 3.

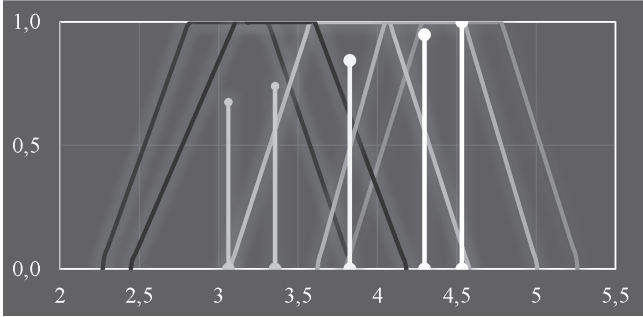


Fig. 3. Fuzzy decision in the form of trapezoid numbers

We obtained $n=5$ of fuzzy trapezoid numbers. The ranks of each of analyzed systems can apparently be set with a vector (Fig. 4 on the left):

$$\left(\frac{0,68 \quad 1,00 \quad 0,84 \quad 0,74 \quad 0,95}{u_1 \quad u_2 \quad u_3 \quad u_4 \quad u_5} \right).$$

In this case, the set of ratings can be differentiated into three clusters (Fig. 4 on the right), the first of which includes the second and fifth objects, the second – the third object and the third – the first and the fourth objects.

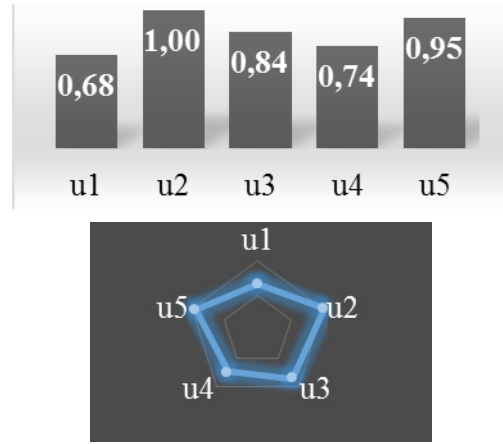


Fig. 4. Ranking of the systems and division into three cluster

Conclusion

The proposed method of multi-criteria analysis of complex systems, synthesis of composite indicator and rating (rank and cluster) for the managerial decision-making support systems is unified and presupposes the use of representation of knowledge about assessments of alternatives and their weights in the format of triangle or trapezoid fuzzy numbers. The scheme of processing of information is simple and does not require special knowledge from experts giving assessments with the help of expressions in natural language. The algorithm allows generalization in in case of multi-variable original information.

References:

1. Dubois D. and Prade H., Fuzzy Sets and Systems: Theory and Applications, Academic Press, New York, 1980.
2. Kaufman A. and Gupta M. M., Introduction to Fuzzy Arithmetic: Theory and Applications, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA, 1991.
3. Vijayalakshmi V. and Sattanathan R., ST Decomposition Method for Solving Fully Fuzzy Linear Systems Using Gauss Jordan for Trapezoidal Fuzzy Matrices, International Mathematical Forum, Vol. 6, 2011, no. 45, 2245–2254.
4. Osipov G. S., Sazonov A. E. Fuzzy expert system of shipping companies safety assessment // European research. 2016. № 3 (14), p. 10–11. DOI: 10.20861/2410–2873–2016–14–002.

*Rakhmanov Hoshim Erdanovich,
Boynazarov Ilhom Maxmudovich,
Fattaeva Dilafruz Abdumanonovna
Samarkand Branch of the Tashkent University,
of Information Technology, Assistant
E-mail: hoshimbek@mail.ru*

The review of methods of identification of a personality on the basis of a man's iris

Abstract: The work presents the review of methods of identification of a personality on the basis of a man's iris. Basic specific moments as well as problems related to the processing of iris are considered. The method of contour

analysis proposed in the article allows reducing the equipment expenses significantly and ensuring an acceptable level of correct identification of a personality based on iris.

Keywords: identification of personality, eye's iris, contour analysis, binary codes, normalization, parameterization.

Biometric technologies take one of the important places among the ways of identification of personality. The problem of personality identification is becoming more current in the modern world. It is primarily related to the fact that with the development of information technologies, a big number of systems requiring the procedures of identification and authentication has come up. They may include access to a personal computer, online payments and transfers, access to a mobile device and application. Also, identification and authentication are widely used in the access control systems and criminalistics. Presently, identification of personality based on eye's iris is 10% in the world market.

As it is known, the iris of an eye is a membrane located in the frontal part of an eye-ball, some properties of which allow using it as a unique identifier of personality.

First of all, the iris is a more stable parameter of individual biological peculiarities of a man. It stabilizes at the age from six months to two years and does not change throughout life. The iris is potentially one of the most diverse biometrics. Also, the theoretical possibility that two different people have same pattern of the iris is approximately equal to 10^{-78} , whereas the entire population of the Earth is less than 10^{10} . The presence of glasses or contact lenses does not prevent from authentication.

Biometric technology based on the usage of the iris of the eye is one of the low-cost and steady technologies during personality identification.

It is thought that the technology of authentication based on the iris developed from another known technology called the eye's retina authentication. The scientists conducted a range of researches that showed that the man's retina can change with time whereas the iris remains unchanged. The most important thing is that it is impossible to find two identical patterns of the iris even in twins. Glasses and contact lenses, even colorful ones, do not affect the process of obtaining an image. It should also be noted that the eye surgeries, cataract extraction or plantation of cornea implants, do not change the characteristics of the iris — it can't be changed or modified. A blind person can also be identified with the help of the iris. Until the eye has the iris, its owner can be identified.

The general scheme of solving the task of identification of a person based on the eye's iris looks as follows:

1. Image capture;

2. Image processing;
3. Iris distinguishing;
4. Iris normalization;
5. Parameterization of the iris data by different methods;
6. Composition of binary codes of the image;
7. Comparison of the image with the images in the data base.

In 1994, the iris identification system based on Daugman's research was patented.

There are algorithms that use special equipment to capture the image, which allows making a high quality image of the eye, obtaining good contrast, brightness and aligning the iris. Apart from all this, the camera system should not require a person to be in a certain position at a certain distance from the camera; there is also no need for special light.

In some events, apart from one image, another image is made with the use of infra-red camera.

To distinguish the eye's iris from the rest of the image, one can express the edges by way of analyzing one derivative and performing their approximation by simple geometric objects. For instance, external frontier of the eye's iris and pupil can be found using the Hough Transforms. Also, the frontier of the iris and eyelids can be determined by two parabolas or by cutting off pieces of the image that do not relate to the iris.

In the event when special devices to capture the image were not used, one will probably need to conduct a preliminary processing to subside undesired effects, such as noise or glares.

The iris normalization:

When the preliminary processing is done, the image of the iris is ready to be used to extract more formal data from it.

Space and frequency convolution of the image by Gabor filters is a classic method of a code composition. All bits of the code depend on the mark of the result of the application of Gabor filters on a small area of the iris pattern. For instance, let's take Hamming distance for comparison.

Code composition using the Gabor filter is based on the absolute deviation of the filtered image from the original. Euclidean distance between vectors will be a comparative function.

One can apply the filtering by Gaussian filter to remove high frequency noise [2; 3] or median filtering [4].

To increase the reliability of a weak image, histogram equalization takes place [2; 3; 5, 16].

Apart from this, the filtering of insignificant parts of the image is done; it may include upper and lower lines (several pixels) of the image after the conversion into Cartesian coordinates [2; 6] or removal of glaring areas that noise the pattern of the iris [7].

Wildes takes the decomposition of the image using the Laplacian of Gaussian filters. Then, the resulting image is a multiscale pyramid of images processed with the Gaussian filter. Such image should give spatial characteristics of the iris; in this case, normalized correlation of the processed image and the image from the data base is used for comparison. Normalized correlation is the correlation of two image points or image areas relative to each other. The system uses Hough Transforms to localize the iris; the Laplacian pyramid of Gaussian filters is used to compose a code; normalized correlation is used as a criterion. Special equipment is used to capture the image [1].

Tisse deals with multi-dimensional Hilbert transform. The algorithm of code composition and the algorithm of comparison are similar to the classic method.

Contour analysis of the iris allows distinguishing typical feature structures on the image, which will be used for further detection. First, one should accentuate the area of interest, i. e. the iris from the internal to external edge. Then, the contours are formed, normalized and put into the data base [8].

The entire process of formation of the iris contours consists of several parts. The first step is the application of Sobel operator that allows expressing the frontiers. The result of application of the given operator in every point of image is either the vector of brightness gradient or its norm. The Sobel operator is based on the convolution of the image by small separable integral filters in vertical and horizontal directions.

At the second step, the image is sent to Canny detector, which allows obtaining an optimal detection of the edges of the areas of interest.

The Canny method has two important features: low level of errors and good localization of edge points, which allows preserving a maximal number of the features of the eye's iris.

The task of detection narrows down to the definition of two sets of contours belonging to different objects maximally similar to each other. The method is invariable to the angle of turn of the iris as well as the size of the pupil, which eliminates some problems related to detection.

Conclusions.

The work presents the review of methods of identification of a personality on the basis of a man's iris. Basic specific moments as well as problems related to the processing of iris are considered.

The main obstacle of practical realization lies in the difficulty of obtaining of such images, which leads to high requirements on the conditions of registration.

The method of contour analysis proposed in the article allows reducing the equipment expenses significantly and ensuring an acceptable level of correct identification of a personality based on the iris.

On the basis of the given problem, the practical tasks for the masters of the discipline «solution and analysis of the problem» in the algorithmic language MathCad is performed.

The work was performed with the financial support of the grant of the Republic of Uzbekistan № A5-037, «development of electronic system of distant education for professional colleges with ICT specialization».

The work was performed with the financial support of the grant of the Republic of Uzbekistan № ĖA-5-006, «development of biometric system of identification of personality based on the iris».

References:

1. Richard P. Wildes. Iris Recognition: An Emerging Biometric Technology, Proceedings of The IEEE, vol. 85, no. 9, 1997. P. 1347.
2. Li Ma, Yunhong Wang, Tieniu Tan. Iris Recognition Using Circular Symmetric Filters, Proceedings of the 16 th International Conference on Pattern Recognition (ICPR'02), P. 20414–20418.
3. Li Ma, Yunhong Wang, Tieniu Tan. Iris Recognition Based on Multichannel Gabor Filtering. ACCV2002: The 5th Asian Conference on Computer Vision. Melbourne, Australia, 2002. – P. 23.
4. Jafar M. H. Ali, Aboul Ella Hassanien. An Iris Recognition System to Enhance E-security Environment Based on Wavelet Theory. AMO – Advanced Modeling and Optimization, Volume 5, Number 2, 2003, – P. 93.
5. Yong Zhu, Tieniu Tan and Yunhong Wang. Biometric Personal Identification Based on Iris Patterns. Proc. of IAPR, Inter. Conf. Pattern Recognition (ICPR'2000), vol. II. P. 805–808, 2000.
6. Christel-loic Tisse, Lionel Martin, Lionel Torres, Michel Robert. Person identification technique using human iris recognition. Proc. of Vision Interface, 2002. – P. 294.

7. Kyong Woo Nam, Kyong Lok Yoon, Jun Sung Bark, Woo S. Yang. A Feature Extraction Method for Binary Iris Code Construction. Proceedings of the 2nd International Conference on Information Technology for Application (ICITA 2004).
8. Furman Ya. A., Krevetsky A. V., Peredreev A. K., Rozhentsov A. A., Khafizov R. G., Egoshina I. L., Leukhin A. N. Introduction to contour analysis; applications for the processing of images and signals. – Moscow: FIZMATLIT, 2003. – P. 588.
9. Rakhmanov H. E. The solution of the problem of detection of the number plates of vehicles by way of the contour analysis/Rakhmanov H. E.//Herald of PGTU, “Radio-technical and info-communication systems”, № 3, 2014. – P. 66.
10. Rakhmanov H. E. Evaluation of the types of the above ground covering for the detection of landscape objects on space images/A. N. Leukhin, N. V. Parsaev, A. S. Shuvalov, H. E. Rakhmanov, A. V. Kharitonov, E. N. Potekhin//Herald of MarGTU, “Radio-technical and info-communication systems”, № 3, 2010. – P. 40.
11. Rakhmanov H. E. Development and realization of algorithms of the processing and analysis of the data of distance sounding of forest covering/H. E. Rakhmanov, E. N. Potekhin, A. V. Kharitonov, A. N. Leukhin//Presentations of the 66th All-Russia conference with international participation Radio-technical and info-communication systems «Scientific session dedicated to the Day of radio – RDC-2011», Moscow, 2011. – P. 180.
12. Rakhmanov H. E. Development and realization of algorithms of the analysis of the underlying surface according to the multi-spectrum satellite images of medium resolution/E. N. Potekhin, A. V. Kharitonov, H. E. Rakhmanov, A. N. Leukhin//Mathematical methods of image detection, MMPO-15: Presentations of the 15th All-Russia Conference, M.: Maks Press, 2011. – P. 564.

*Samadiy Murodjon Abdusalimzoda,
Tashkent institute of chemical technology,
Researcher, chemical technology of inorganic substances faculty
E-mail: samadiy@inbox.ru*

*Lutfullaev Sa'dulla Shukurovich,
Karshi engineering economical institute,
Candidate of Technical Sciences, dosent, technology faculty
Mirzakulov Kholtura Chorievich,
Tashkent institute of chemical technology,
Professor, Doctor of Technical Science,
chemical technology of inorganic substances faculty*

Physical and chemical characteristics of the insoluble rests in water and their influence on process deslurrying sylvinites of Tyubegatan

Abstract: Results of the analysis of work of factory of potash fertilizers and research of mineralogical contents of the insoluble rests in water sylvinites of Tyubegatan deposit by methods of the chemical and physical and chemical analysis and their influence on process hydro mechanical deslurrying of ores are resulted.

Keywords: sylvinite, insoluble rests in water, deslurrying, sulphate, carbonate, silicate, clay minerals.

Introduction: Potassium chloride is the basic potassium fertilizer for agriculture, potassium participates at biochemical level in pest control of plants, in particular, with wilt of cotton [1; 2].

From 2012 to 2015 manufacture of potassium fertilizers in the world has increased from 29.1 million ton to 31.5 million ton K_2O in a year or by 4.2%. In 2016 will increase to 31,8 million ton K_2O or by 0.8%. Under forecasts by 2019 manufacture of potassium fertil-

izers will increase in comparison with 2014 by 9 million ton K_2O or 21%. The increase in release of potassium fertilizers will occur at the expense of input of new manufactures in the northern America (Canada) on 7 million ton K_2O , the Eastern Europe and the Central Asia (Russia, Belarus) — on 1 million ton K_2O and East Asia (China) — on 1 million ton K_2O [3].

On existing technology potassium chloride on UP «Dechkanabad factory of potassium fertilizers» receive

by flotation method from sylvinitic ores of the Tyubegat deposit with the contents of potassium chloride not less than 31.93% [4]. Negatively affects the quality of production raised (more than 3.25%) the contents of the insoluble rests in water (i. r.).

In practice of enrichment of potassium ores with the low contents of i. r. spend flotation deslurrying with use flocculant and collectors of slimes, for ores with the high contents of i. r. — a combination hydromechanical and flotation methods of deslurrying [5]. Existing methods of deslurrying, used for enrichment sylvinitic ores for Tyubegat deposit are ineffective and caused by essential difference of contents extracted sylvinitic ores from put in pawn in the project and properties of an insoluble part in water, the low contents of potassium chloride and the raised contents of i. r., namely: the contents of insoluble impurity in extracted ore fluctuates from 1% to 10% and for maintenance of the design contents of i. r. in ore (~ 3.25%) on mine are carried out reclaimer operation and ore averaging; contents of KCl in ore more low and i. r. above, than it is put in pawn in the project. Thus a significant amount of ore with the contents of i. r. 4–5% also are more stored on mine [6].

For finding-out of the reasons of decrease in efficiency of process deslurrying is necessary carrying out of regular researches, studying of physical and chemical characteristics of i. r. and their influence to degree deslurrying ores.

Objects and methods: Researches spent with sylvinitic ore of the Tyubegat deposit containing 20% KCl and 3% i. r.

Deslurrying of low-grade sylvinitic ores spent on the modelling installation simulating industrial conditions, and in industrial conditions of first turn UP «Dechkanabad factory of potassium fertilizers» [7]. The essence of deslurrying consists in processing crushed to fraction less than 1 mm of low-grade sylvinitic in the sated solution of sylvinitic, branch of the suspension containing particles in the size of 100–200 microns in first and 30–40 microns in the second hydrocyclones.

The chemical analysis initial, intermediate and end-products spent by known methods [8–11].

X-ray analysis of samples of insoluble impurity has been spent on x-ray diffractometer DRON-6, equipped

with a tube with Co-anode and graphite monochromator with length of a wave $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$ in a range from 5 to 76 degrees on 2θ .

In the process of work of the first turn on UP «Dechkanabad factory of potassium fertilizers» insufficient efficiency of processes deslurrying of ores and decrease, thereof, selectivity of the subsequent flotation of sylvinitic has come to light.

For the purpose of revealing of the reasons of decrease in efficiency of a stage deslurrying the comparative analysis arriving sylvinitic ores and indicators of operating manufacture of first turn UP «Dechkanabad factory of potassium fertilizers» with data put in pawn is carried out at designing.

For an establishment of influence of structure of arriving ore researches on technology working off deslurrying ores with the raised contents of i. r. are carried out.

Distribution researches of i. r. on fractions size ores of the Tyubegat deposit spent on four samples selected for this purpose low-grade sylvinitic ores with the various contents of i. r. (Table. 1). Samples consistently split up to size less than 1 mm in click and hammer crushers and spent wet sieve. After wet sieve analyzed on the contents of i. r. in fractions of +0.1 mm, —0.1 mm and in “free” dispersed slimes. In selected for wet sieve ore samples defined also the fraction ratio –0.1 mm to fraction of +0.1 mm.

The received results show, that with reduction of the contents of potassium chloride in sylvinitic ore the contents of i. r. increases from 3.25% to 5.30%. The contents of i. r. in fraction of +0.1 mm also increases from 2.42% to 4.68%, whereas the contents of i. r. in fraction –0.1 mm remains at one level of 8.33–8.90%. The exception makes the contents of i. r. in sample 4. With decrease in the contents of potassium chloride in ore decrease and indicators of the differentiated distribution of insoluble impurity in large and fine-grained fractions of the crushed ores. The fraction relation –0.1 mm to fraction of +0.1 mm decreases from 3.68 till 2.35, whereas at designing in ore the contents of i. r. in small fraction was at 4.39 time more than in large. It in turn leads to decrease in degree of extraction i. r. in fraction –0.1 mm from 35.2% to 20.02%. It one of the reasons of decrease in efficiency of hydromechanical deslurrying of ores.

Table 1. – The results of chemical, mineralogical and fraction contents sylvinitic ores of the Tyubegat deposit

Parameters	Samples			
	1	2	3	4
<i>I</i>	2	3	4	5
Contents of KCl, %	30.4	25.0	23.2	20.1
Contents of i. r., %	3.25	4.05	4.95	5.30

1	2	3	4	5
Contents of NaCl, ₁ %	63.92	67.56	69.27	71.77
Contents of CaSO ₄ ,%	1.32	1.74	1.10	1.41
Contents of MgCl ₂ ,%	0.55	1.09	0.90	0.75
Contents of W, ₁ %	0.56	0.61	0.58	0.67
The contents of i. r. in fraction size +0.1 mm,%	2.42	3.40	4.51	4.68
The contents of i. r. in fraction size -0.1 mm,%	8.90	8.61	8.33	11.01
The fraction ratio of -0.1 mm to fraction of +0.1 mm	3.68	2.53	1.85	2.35
Extraction of i. r. in fraction size -0.1 mm,%	35.20	21.35	20.65	20.02
Extraction of i. r. in free dispersed slimes,%	9.20	6.77	6.69	5.73

In table presented 2 results of the chemical analysis of i. r. on the contents of carbonate, silicate and sulphatic

minerals from selected before four samples of ore with distinction contents of KCl and i. r.

Table 2. – Mineralogical contents of the insoluble rests in water residue of sylvinites of the Tyubegatan deposit

The name of minerals	Mineralogical contents of insoluble impurity, weights.%				Average on ore samples
	1	2	3	4	
Chemical analyze					
Sulphates	20.92	20.10	16.90	18.50	19.10
Carbonates	51.50	45.00	55.60	49.30	50.35
In total not silicate minerals	72.42	65.10	72.50	67.80	69.45
Silicates	27.58	34.90	27.50	32.20	30.54

Researches have shown, that i. r. of sylvinites ores of the Tyubegatan deposit, according to the chemical analysis, contain 65.10–72.50% of not silicate minerals and basically are presented carbonate and sulphatic minerals.

Contents of “free” i.r., liberated at ore crushing, and taken first of all at its enrichment, differs from contents of the general of i. r. increase in a share of a silicate component from 27.50–34.90% in general i. r. to 53.23–54.72% in “free”.

The analysis has shown, that insoluble impurity of potassium ore of the Tyubegatan deposit, basically, are presented weak slurring carbonate and sulphatic minerals on 65.10–72.50% from the general quantity of i. r. in ore.

If to compare the received results with data of contents i. r. Verhnekamsky and Starobinsky deposits, considerably essential difference from contents of i. r. Tyubegatan deposit under the contents weak slurring, silicate minerals. A silicate component in i. r. Verhnekamsky and Starobinsky deposits makes 65–80% from total i. r., from which 25–40% make clay minerals that there correspond 22–32% in general i. r. ores [12].

On the basis of the received data decrease efficiency of hydromechanical deslurrying ores in hydrocyclones, in comparison with design indicators, it is possible to explain also decrease contents of i. r. weak slurring silicate and clay minerals.

For acknowledgement of the version of decrease in efficiency of process deslurrying because of decrease in contents of i. r. of silicate and clay minerals researches with

application X-ray diffraction the analysis are carried out.

Data quantitative X-ray diffraction the analysis of i. r. of new 6 samples sylvinites with the contents of i. r. 1.3–10.4% and “free” i. r. from samples № 1 and 2 are resulted in table 3.

“Free” i. r. — is that part of i. r. which at wet crushing of ore release and also leaves with suspended view.

The insoluble impurity allocated from samples of 1–6 ores of the Tyubegatan deposit, basically, are presented carbonate minerals which contents fluctuates from 38 to 61%. Carbonate minerals are presented from dolomite — 6–9% and magnesite of 10–54%. The contents of silicate minerals changes from 32 to 56% of which the clay make from 7 to 29%.

Unlike from i. r. initial ores in “free” i. r. the contents of silicate minerals makes 79–86% from which clay minerals make 43–56% and not clay — 29–36% that is one more acknowledgement of decrease in efficiency hydromechanical deslurrying at the expense of decrease in contents of i. r. in ores of the Tyubegatan deposit of silicate minerals which it is easy slurring. Besides, in contents of “free” i. r. samples № 1 and 2 there are no sulphates that specifies that they are a part intracrystal of i. r.

The results of definitions of structure of the insoluble rests with various methods have shown sufficient convergence of results, especially in definition of silicates and sulphates.

Table 3. – Results of X-ray diffraction, the phase analysis of the insoluble rests in the water, allocated from samples of ore of the Tyubegatan deposit

The name of samples	Silicate minerals, including						Not silicate minerals, including							
	Total	The clay including			Not clay including			Sulphates, including			Carbonates, including			
		Total	Illite	Chlorides	Total	Quartz	KPSH	Total	Anhydride	Bassanite	Gypsum	Total	Dolomite	Magnesite
Sample 1. i. r. ~ 3,2%)	51	22	15±5	7±4	29	27±3	2±1	9	7±3		2±1	40	6±3	34±4
Sample 2. i. r. ~ 5%)	56	29	18±4	12±4	27	26	1	5	4±2		1±0.5	38	6±3	32±3
Sample 3. i. r. 1,03%	54	23	13±4	10±4	31	23±4	8±3	15	12±3	1	2±12	31	9±3	22±3
Sample 4. i. r. 5,78%	32	7	3±2	4±2	25	25±4		7	6±2		1	61	7±2	54±3
Sample 5. i. r. 7,2%	53	9	7±3	2±1	44	42±2	2	28	22±3		6±2	18	7±3	10±2
Sample 6. i. r. 10,4%	38	22	17±3	5±1	16	16±2		11	9±3		2±1	51	7±3	43±2
Sample 7. "Free" i. r. from ore of sample 1.	86	56	35±5	21±5	29	26	3±1	–	–			14	9±3	5±2
Sample 8. "Free" i. r. from ore of sample 2.	79	43	27±5	16±5	36±4	36		–	–			21	14±3	7±3

For acknowledgement of salt contents of the insoluble rests in water have been removed diffractogram and infrared spectrum (fig. 1, 2).

On the roentgenogram there are the differential maxima concerning carbonates of calcium, magnesium, to two-water and waterless calcium sulphate. Peaks 5.40; 4.56; 3.16 and 2.47 Å belong to calcium sulphate, 3.40; 1.875; 1.626 Å peaks belong to calcite, and peaks 3.38; 2.75; 2.44; 1.818; 1.434 Å — to silicates.

On infra-red spectrum there are strips of absorption of 1008.44 cm^{-1} concerning sulphatic groups. Strips of absorption 3557.42; 3430.55 cm^{-1} concern semihydrate and dehydrate of plaster, and a strip of absorption 878.32; 467.21 cm^{-1} — to silicates. It also confirms the obtained data chemical and X-ray diffraction analyses.

Conclusion: Thus, the carried out researches have shown, that the reason of decrease in efficiency hydro-mechanical deslurrying of ores is are changes of differential distribution of i. r. in large and fine-grained fractions of the crushed ore and essential difference i. r. of potassium ore of the Tyubegatan deposit on the mineralogical contents from insoluble impurity of known deposits. I. r. of sylvinites of Tyubegatan deposit differ the raised contents of weak slurring carbonate, sulphatic minerals and rather low contents it is easy slurring silicate and clay minerals. The unique contents peculiar only to them demands an individual approach to slurring of sylvinite ores of the Tyubegatan deposit.

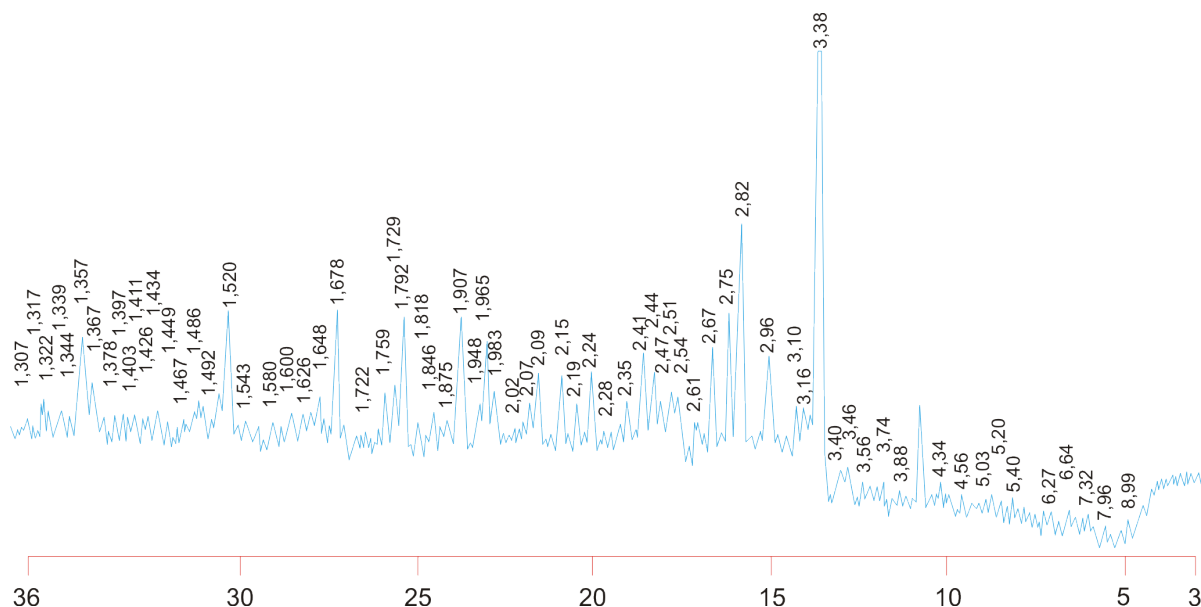


Fig. 1. The roentgenogram of the insoluble rest in water

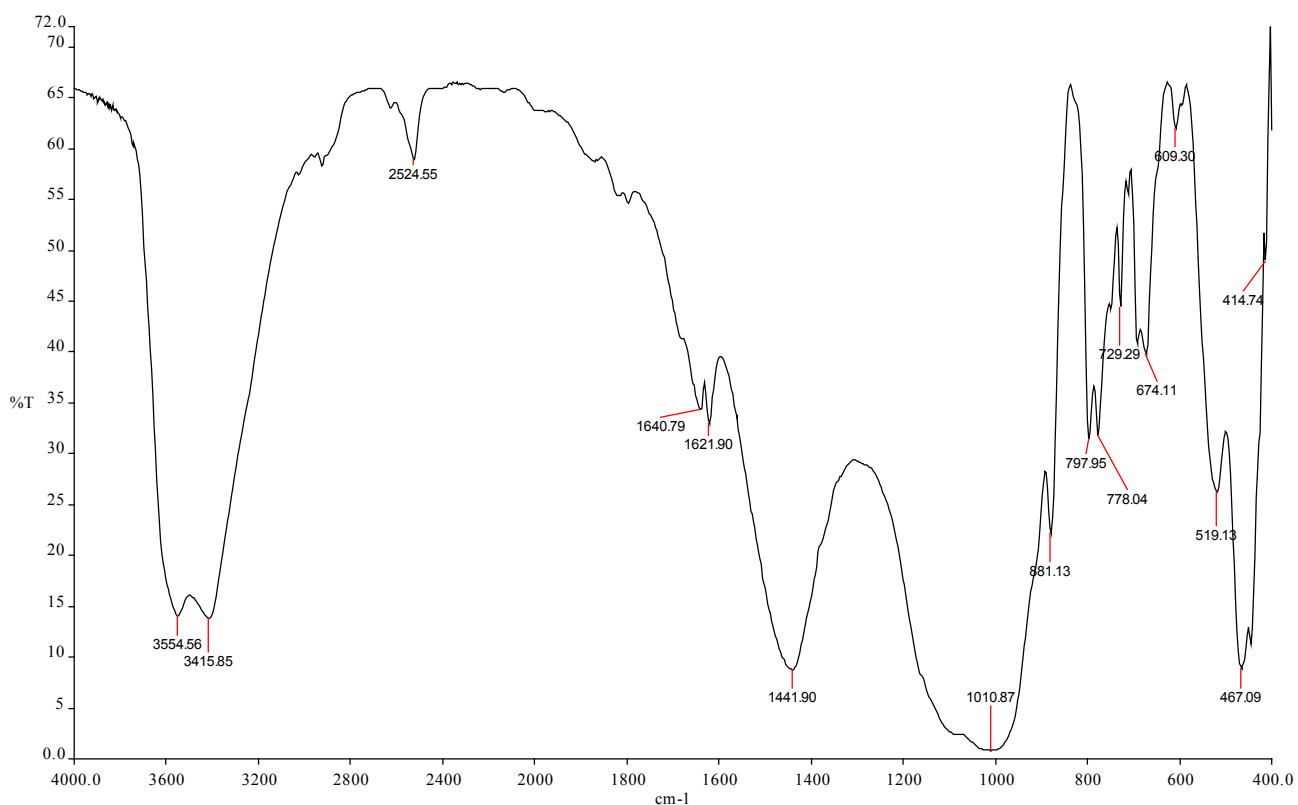


Fig. 2. Infra-red spectrum of the insoluble rest in water

References:

1. Mavlyanov A. L., Chumachenko I. N., Bessonov E. G. // *Agrochemistry*. 1978, № 6. P. 83–85.
2. Madrimov I, Potassium fertilizers in cotton growing. Tashkent: Uzbekistan. 1972. 248 p.
3. Patrick Heffer and Michel Prud'homme. Fertilizer outlook 2015–2019. International Fertilizer Industry Association (IFA), 83rd IFA Annual Conference Istanbul (Turkey), 25–27 May 2015. P. 1–8.
4. Constant production schedules of manufacture potassium chloride from sylvinitic ores by flotation method «Dechkanabad factory of potassium fertilizers». It is confirmed 31.12.2012.
5. Technology of flotation enrichments of potash ores / N. N. Teterina, R. H. Sabirov, L. Ya. Skvirsky, L. N. Kirichenko: Under the editorship of N. N. Teterina. – Perm, OGUP «Solikamsk printing house». 2002. 484 p.

6. Samady M. A, Mirzakulov Kh.Ch., etc. Research of process deslurrying of sylvinite ores of the Tyubegatan deposit//Chemistry and chemical technology. – Tashkent, 2015. – № 4. – P. 57–62.
7. Samady M. A, Turaev K. A., Mirzakulov Kh.Ch. Research on improvement of quality hydromechanical deslurrying ores of the Tyubegatan deposit//«Problems of introduction of innovative ideas, technologies and projects in manufactures»: The Collection of materials of Republican scientific and technical conference. On May, 16–17th, 2014 Jizzah 2014. P. 357–358.
8. Methods of the analysis of complex fertilizers//Vinnik M. M, Erbanova L. N., etc. – M: Chemistry. 1975. – 218 p.

*Teshabayeva Elmira,
Tashkent chemical-technological institute,
associate professor
Seydabdullayev Yakhyo,
Tashkent chemical-technological institute,
senior researcher
Ibodullayev Akhmadzhon,
Tashkent chemical-technological institute,
Dr.Tech.Sci., professor
E-mail: Ulug85bek77@mail.ru*

Influence research phosphate coating alkilolamids of fatty acids on formation of structure of the cross- linking grid and properties of composites

Abstract: In this article of influence the phosphate coating of alkilolamid of fatty acids on kinetics of curing of rubbers is given results research. Show high-speed sulfuric curing without reversion signs at a stage of formation of structure of a cross-linking grid.

Keywords: Influence, kinetics, phosphate coating, alkilloamids, sulfuric curing, physicommechanical properties, dynamic endurance.

*Тешабаева Элмира, к. х.н., доцент
Сейдабдуллаев Яхё, соискатель
Ибодуллаев Ахмаджон, д. т.н., профессор
Ташкентский химико-технологический
институт, Узбекистан
E-mail: Ulug85bek77@mail.ru*

Исследование влияния фосфотированных алкилоламидов жирных кислот на формирование структуры вулканизационной сетки и свойств композитов

Аннотация: В данной стати приводится результаты исследование влияние фосфотированных алкиллолаамидов жирных кислот на кинетики вулканизации каучуков. Показана высокоскоростная серная вулканизация без признаков реверсии на стадии образования структуры вулканизационной сетки.

Ключевые слова: Влияние, кинетика, фосфотирование, алкиллоамиды, серная вулканизация, физико-механические свойства, динамическая выносливость.

Введение. Известны многие органические соединения, способные ускорять процесс серной вулканизации, т. е. процесс взаимодействия каучука с серой. Однако, предъявляемые к вулканизирующим системам

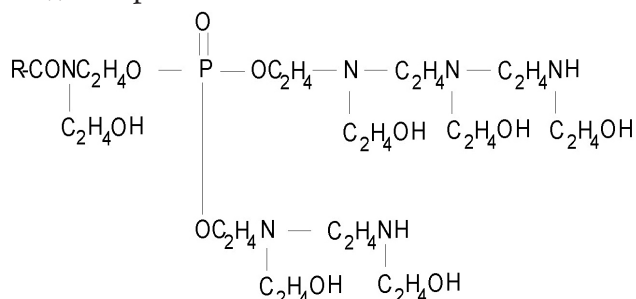
основное требование — сочетание высокой вулканизационной активности с отсутствием преждевременной вулканизации в температурных условиях технологической обработки резиновых смесей — весьма

ограничивает перечень ускорителей вулканизации, нашедших широкое промышленное применение. В этом аспекте одной из актуальных задач является разработка новых высокоэффективных ускорителей вулканизации эластомеров с различными составами.

Физико-химические свойства ускорителей во многом определяются природой электронодонорных и электроакцепторных заместителей и их электронным строением [1]. В связи с этим можно было полагать, что наличие донорно-акцепторного характера ускорителя фосфотированных алкилолаамидов жирных кислот полученного из хлопкового соапостока благоприятствует осуществлению процесса структурирования вулканизации эластомеров.

Объекты и методы исследования. Были изучены [2; 3] особенности вулканизации резиновых смесей на основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 (стандартных рецептур) с фосфотированных алкилолаамидов жирных кислот. Молекулярная масса фосфотированных алкилолаамидов жирных кислот в интервале 850-10-20, ИК-спектроскопическим методом установлено наличие интенсивных характеристических полос поглощения в областях 900, 1070, 1210, 1310 и 1370 см^{-1} и умеренного поглощения при 2360, 2930 и 3300 см^{-1} , указывают на присутствие $=\text{CO}$, $-\text{H} \equiv \text{P} = \text{O}$, $=\text{O}$, $=\text{N} - \text{H}$ групп соответственно.

Химическое строение фосфатированных алкилолаамидов жирных кислот:



Кинетика вулканизации резиновых смесей изучали на реометре «Монсанто».

Результаты и обсуждения. Благодаря наличию функциональных полярных групп фосфатированных алкилолаамидов жирных кислот может проявлять поверхностно-активные свойства. Изучены изотермы поверхностного натяжения водных растворов фосфатированных алкилолаамидов жирных кислот в зависимости от длины углеводородного радикала. Определено, что с увеличением C_2H_4 — групп в углеводородном радикале возрастает гидрофобность молекулы фосфатированных алкилолаамидов жирных кислот, которая приводит к возникновению процессов ассоциации в домицелярной области и тем самым влияет на фор-

мирование адсорбционного слоя на границе раздела фаз. На основании изучения влияния количества углеводородного радикала и полярных OH , COO — групп на адсорбционные свойства фосфатированных алкилолаамидов жирных кислот показана возможность целенаправленного варьирования адсорбционных взаимодействий на границе раздела фаз, имеющее важное значение при формировании структуры композиционных эластомерных материалов.

Как показали результаты исследований кинетических кривых вулканизации смесей на основе метилстирольного каучука, с увеличением концентрации фосфатированных алкилолаамидов жирных кислот происходит увеличение индукционного периода, свидетельствующее о возрастании стойкости эластомерных композиций к преждевременной вулканизации. Важнейшей особенностью предлагаемого фосфатированных алкилолаамидов жирных кислот является замедление процесса в начальной стадии вулканизации, которое обусловлено тем, что композиции в течение длительного времени могут находиться в вязкотекучем состоянии. Это обстоятельство крайне важно при вулканизации дублированных смесей, при которых увеличение продолжительности пребывания в зоне стыка в вязкотекучем состоянии приводит к повышению прочности связей многослойных резин и изделий различной конфигурации.

На основании полученных результатов установлено влияние температурно-временных факторов и концентрации фосфатированных алкилолаамидов жирных кислот на кинетику вулканизации эластомерных композиций на основе нитрильных каучуков. Показана высокоскоростная серная вулканизация композиций без признаков реверсии на стадии образования структуры композитов. А в смесях на основе изопреновых каучуков наблюдаются (Рис. 1) сокращение индукционного периода и заметное возрастание скорости вулканизации, и широкое плато вулканизации.

Сопоставляя кинетические данные композиции на основе вышеизложенных каучуков следует отметить относительно высокую скорость вулканизации композиции на основе изопренового каучука, обусловленные спецификой строения фосфатированных алкилолаамидов жирных кислот и изопренового каучука.

В результате проведенных исследований получены данные позволяющие сделать заключение о предполагаемом механизме действия фосфотированных алкилолаамидов жирных кислот.

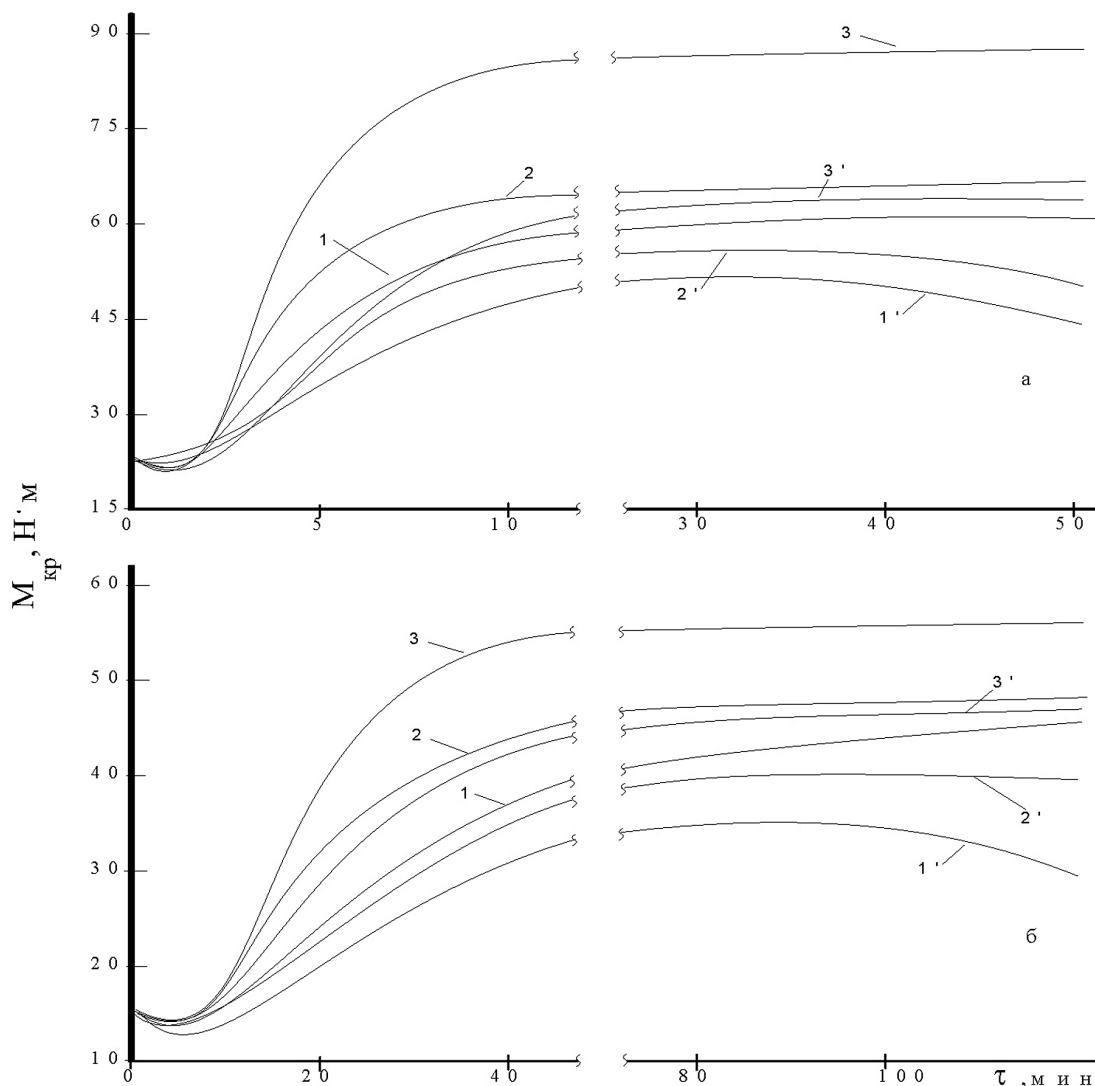
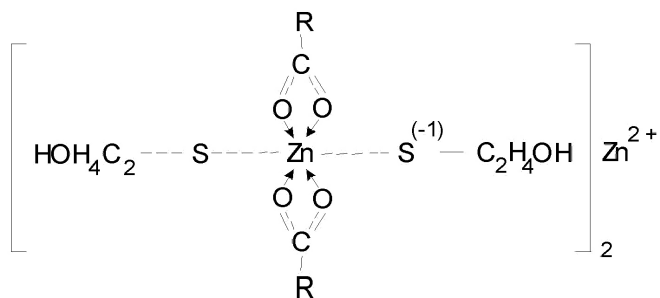
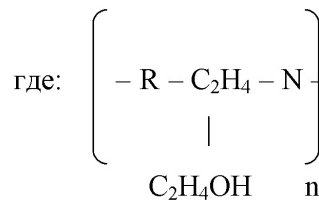


Рисунок 1. Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе каучуков СКИ-3 (а) и СКМС-30 АРКМ-15 (б). Содержания фосфатированных алкиллоамидов жирных кислот и дибензотиазолилдисульфид 2 (1.1'), 3 (2.2') и 5 (3.3') мас. ч. на 100 мас. ч. каучука

1. Процесс сопровождается образованием промежуточного сульфидирующего комплекса цинка



2. Образовавшийся комплекс является источником генерации фрагментов RS_x — полисульфидных подвесок ускорителей. В отличие от RS_x — полисульфидных радикалов, R_s^0 — моносульфидные радикалы более активны, которые вступают в реакцию присоединения по двойной связи макромолекулы, превращаясь в дальнейшем в поперечные связи каучука по схеме:



$n = 2 \div 3$; Ка – макромолекулы каучука

Важнейшей особенностью ускорителей вулканизации эластомеров является их влияние на структуру вулканизационной сетки и свойства вулканизатов. В этой связи несомненный интерес представляет изучение фосфотированных алкиллоамидов жирных кислот на структуру вулканизационной сетки. Интерес к дан-

ным соединениям обусловлен еще и тем, что благодаря большой концентрации аминогрупп в алифатической цепи и ярко выраженным поверхностно активным свойствам становится возможным регулирование структуры вулканизационной сетки.

При введении фосфотированных алкилоамидов жирных кислот в состав эластомерной композиции не только ускоряется процесс вулканизации в результате сокращения индукционного периода и более интенсивного сшивания, но и меняется также структура вулканизационной сетки и технические свойства композиции (Рис. 2).

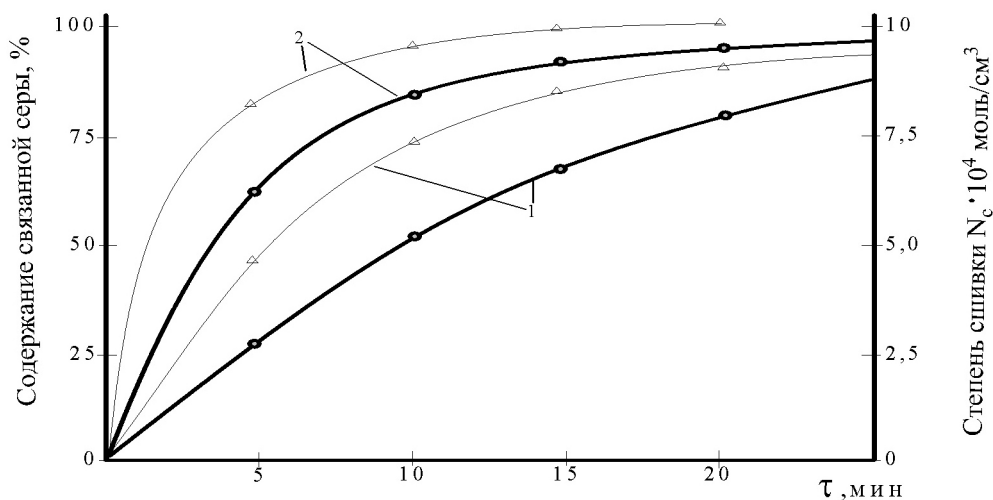


Рисунок 2. Зависимость содержания связанной серы (1) и степени сшивания (2) резин на основе СКИ-3, содержащих по 3 мас. ч. ускорителей фосфотированных алкилоамидов жирных кислот (-Δ-) и дибензотиазолилдисульфид (-o-) от продолжительности вулканизации (τ).

Как видно из рисунков влияние фосфотированных алкилоамидов жирных кислот на структуру сетки на основе каучука СКИ-3 близки к композициям на основе СКН-18, где максимум содержания связанной серы по времени совпадает с максимумом сшивки. Данное указывает на то, что в начальных стадиях вулканизации образуются полисульфидные связи, кото-

рые при дальнейшем нагревании переходят в связи с меньшим числом атомов серы. Характерным для фосфотированных алкилоамидов жирных кислот в данных композициях является уменьшение степени сульфидности поперечных связей в оптимуме вулканизации при одновременном увеличении плотности сетки.

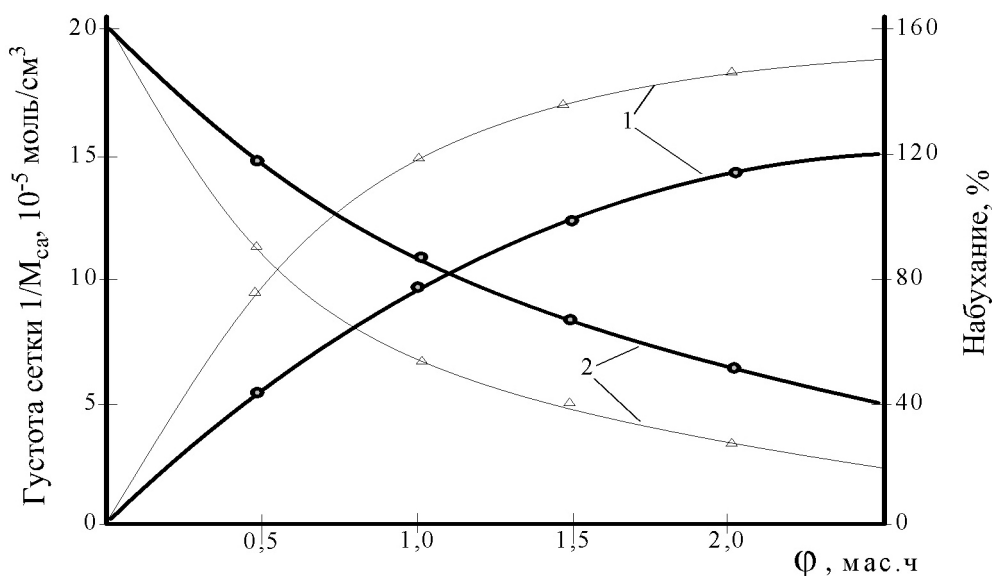


Рисунок 3. Зависимость густоты сетки (1) и набухания (2) эластомерных композиций на основе каучука СКИ-3 от содержания фосфотированных алкилоамидов жирных кислот (-Δ-) и дибензотиазолилдисульфид (-o-).

Изменение структуры вулканизационной сетки свидетельствует о том, что усиливается гетерогенный

характер реакций, уменьшается доля серы и ускорителя, расходующихся в побочных реакциях. Следствием

гетерогенного характера реакции является формирование вулканизационной сетки с более узкой межмолекулярной реакцией активных цепей, что приводит к созданию эластомерных композиций с высоким модулем упругости.

Вышесказанное предположение подтверждает результаты исследования кинетики набухания вулканизированной резиной (Рис. 3) видно, что композиции на основе СКМС-30, содержащие фосфотированных алкилоамидов жирных кислот, более медленно поддаются набуханию, чем вулканизатов, содержащие серийные ускорители. Указанное обстоятельство наблюдается также в композициях на основе стирольных и нитрильных каучуков и сохраняются с увеличением их содержания. Все это свидетельствует о более плотном образовании и увеличении доли внутримолекулярных связей.

Таблица 1. – Физико-механические и динамические свойства эластомерных композиций на основе каучука СКМС-30 РП, содержащих фосфотированных алкилоамидов жирных кислот

Содержание фосфотированных алкилоамидов жирных кислот, мас. ч.	Наименование показателей					
	f_p , МПа	$E_{отн}$, %	$E_{ост}$, %	P_a , кН/н	$N_{рас}$ 10^{-3} цикл	K_t по отн. удл
1	2,8	1200	62	14	5	0,20
2	5,6	880	44	28	25	0,41
3	11,8	660	18	62	200	0,84
4	12,1	650	18	64	180	0,91
5	11,2	360	12	60	160	0,62
6	11,8	340	10	48	80	0,74

Проведенные исследования показали, что фосфотированных алкилоамидов жирных кислот в качестве ускорителей вулканизации эластомеров позволяют целенаправленно регулировать структуру вулканизационной сетки при одновременном улучшении их комплекса свойств. Эксплуатационные свойства разработанной композиции с применением фосфотированных алкилоамидов жирных кислот

Исследованиями установлено, что фосфотированных алкилоамидов жирных кислот заметное влияние оказывают на физико-механические и, динамические свойства композитов. Исследования показали, что с ростом содержания фосфотированных алкилоамидов жирных кислот в составе композиции на основе каучуков СКМС-30 РП физико-механические свойства, динамическая выносливость при многократном растяжении и сжатии и коэффициент теплостойкости увеличивается и ее наибольшее значение наблюдается при содержании 3,5–4,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука (Табл. 1).

Указанное обстоятельство крайне важно при создании резинотехнических изделий, эксплуатируемых в экстремальных условиях, где влияют динамические и тепловые нагрузки.

в качестве ускорителя, полностью соответствуют контрольным.

Таким образом полученные данные свидетельствуют о возможности применения фосфотированных алкилоамидов жирных кислот в качестве ускорителя в рецептуре эластомерных композиций широкого назначения без изменения действующего технологического процесса и регламента.

Список литературы:

1. Ибадуллаев А. Физико-химическая модификация композиционных эластомерных материалов полифункционального назначения // Ж. Композиционные материалы. – 2000. – № 1. – С. 48–50.
2. Юлдашев Д. Я., Юсупбеков А. Х., Ибадуллаев А. Негматов С. С. Новый ускоритель вулканизации для бутадиен-стирольный каучуков // Ж. Каучук и резина. – М. – 1997. – № 3. – С. 46–48.
3. Юлдашев Д. Я., Юсупбеков А. Х., Ибадуллаев А., Тиллаев С. К. Влияние азотсодержащего ускорителя на структурообразование и свойства вулканизатов. // Ж. Узбекский химический журнал. – 1998. – № 4. – С. 57–60.

Kharatyan Armen Gerasim, Ph. D.
National Polytechnic University of Armenia,
Vanadzor Branch, Armenia
Faculty of Natural Sciences and Information Systems
E-mail: armenkharatyan@yahoo.com

Synthesis of reconfigurable manipulation mechanisms for generation of regulated controlled screw and revolute displacements

Abstract: Task oriented structural and kinematic synthesis principles of reconfigurable manipulation mechanisms are presented for generation of regulated controlled screw and revolute displacements.

Keywords: reconfigurable manipulation mechanisms, screw displacements, revolute displacements.

Харатян Армен Герасимович, к. т. н.
Национальный Политехнический Университет Армении,
Ванадзорский филиал, Армения,
факультет естественных наук и информационных систем
E-mail: armenkharatyan@yahoo.com

Проектирование реконфигурируемых манипуляционных механизмов для воспроизведения регулируемых контролируемых винтовых и вращательных перемещений

Аннотация: Приведены принципы целенаправленного структурного и кинематического синтеза реконфигурируемых манипуляционных механизмов для воспроизведения регулируемых контролируемых винтовых и вращательных перемещений.

Ключевые слова: реконфигурируемые манипуляционные механизмы, винтовые перемещения, вращательные перемещения.

Для осуществления произвольных перемещений объекта в пространстве, как правило, используют универсальные манипуляторы с 6-ю и более степенями подвижности.

Однако, при автоматизации основных и вспомогательных операций (в операциях типа “взять-положить”) необходимо периодически осуществлять одно и то же действие: перевести объект из одного заданного положения в пространстве в другое произвольное положение. Затем из условия воспроизведения двух других произвольных положений объекта необходимо перенастраивать манипулятор. Такие задачи можно решить посредством реконфигурируемых манипуляционных механизмов, воспроизводящих регулируемые контролируемые винтовые или вращательные перемещения. Структурно-параметрическому синтезу и созданию перенастраиваемых манипуляционных механизмов посвящены работы [1–11].

Алгоритм синтеза опишем на примере проектирования пространственного реконфигурируемого манипуляционного механизма типа ППСВЦСПП (рис. 1) для воспроизведения регулируемых контро-

лируемых винтовых движений. При работе манипуляционного механизма функционируют лишь подчеркнутые пары.

По заданным произвольно расположенным в пространстве двум положениям объекта находим параметры винта конечного перемещения \hat{S}_{ij} [12].

Винт \hat{S}_{ij} , переводящий объект из i -го положения в j -ое, характеризуется следующими параметрами: $\bar{S}_{ij}(X_s, Y_s, Z_s)$ — единичный вектор параллельный оси винта, $A_{ij}(X_A, Y_A, Z_A)$ — вектор произвольной точки на оси винта \hat{S}_{ij} , θ_{ij} и t_{ij} — соответственно величины вращательного и поступательного перемещений вокруг и вдоль оси винта (рис. 1).

Ось винта \hat{S}_{ij} должна совпадать с осью подчеркнутой вращательной пары. Схват манипуляционного механизма укрепляется с поступательной кинематической парой.

Для обеспечения найденного положения оси винта в пространстве определяем точки пересечения D и D' оси винта с двумя параллельными плоскостями P и P' (рис. 1):

$$Y = 0, Y = l.$$

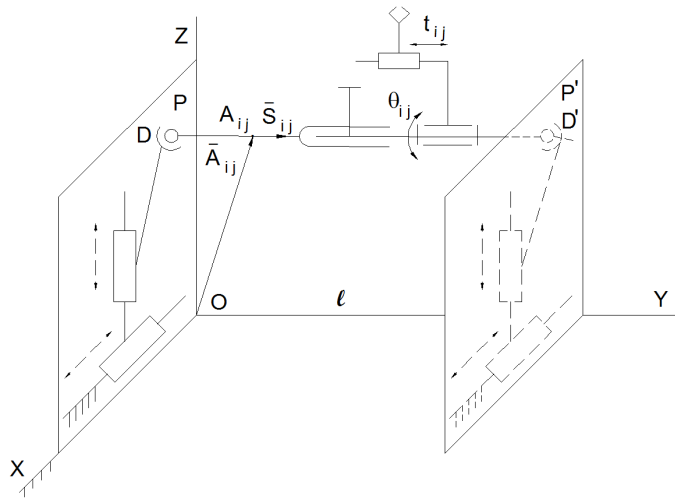


Рис. 1. Пространственный реконфигурируемый манипуляционный механизм типа ППСВППСПП

Координаты точки D определяем как координаты точки пересечения линии (оси винта) с плоскостью $Y=0$. В общем виде ($Y \neq 0$):

$$\frac{X - X_A}{X_S} = \frac{Y - Y_A}{Y_S} = \frac{Z - Z_A}{Z_S}, \text{ откуда при } Y = 0:$$

$$X_D = X_A - Y_A \cdot X_S / Y_S, \quad Z_D = Z_A - Y_A \cdot Z_S / Y_S$$

Координаты же точки D' определяем как координаты точки пересечения этой же оси винта с плоскостью $Y=l$:

$$X_{D'} = X_A + (l - Y_A) \cdot X_S / Y_S, \quad Z_{D'} = Z_A + (l - Y_A) \cdot Z_S / Y_S.$$

Положения точек D и D' обеспечиваем с помощью кинематических цепей типа ППС, которые находятся в плоскостях P и P' . При этом центры сферических пар совпадают с точками D и D' . Одну из сферических пар нужно снабдить пальцем для предотвращения возможности самопроизвольного вращения схвата вокруг оси DD' .

Для воспроизведения двух других положений объекта в пространстве находим другой винт конечного перемещения. Ось винта пересечет параллельные плоскости P и P' в других точках, положения которых обеспечиваются реконфигурированием (перенастройкой) двух кинематических цепей типа ППС.

Причем поступательные пары функционируют только при перенастройке реконфигурируемого манипуляционного механизма.

Эти поступательные пары можно заменить вращательными парами, оси которых перпендикулярны плоскостями P и P' .

Таким образом, с помощью спроектированных реконфигурируемых манипуляционных механизмов произвольные два положения объекта воспроизводятся функционированием лишь двух двигателей. Схват манипулятора воспроизводит винтовое движение вокруг оси DD' .

Для воспроизведения двух других произвольных положений объекта, перенастраиваем реконфигурируемый манипуляционный механизм.

Рассмотрим теперь задачу воспроизведения произвольных двух положений тонких, длинных (когда соотношение длины к диаметру детали больше 6-и) деталей типа тел вращения. В этом случае положение детали в пространстве можно определить координатами двух точек на его оси.

Алгоритм синтеза опишем на примере проектирования пространственного реконфигурируемого манипуляционного механизма типа ВВСВВВ (рис. 2) для воспроизведения регулируемых контролируемых вращательных движений. При работе манипуляционного механизма функционирует лишь подчеркнутая вращательная кинематическая пара.

По заданным двум положениям деталей типа тел вращения можем найти ось чистого вращения [13], вращением вокруг которой на угол θ_{ij} можно перенести деталь из своего i -го положения в j -ое. С помощью формул [13] находим направляющие косинусы оси чистого вращения \bar{L}_{ij} и координаты точки A_{ij} на этой оси.

Ось чистого вращения должна совпадать с осью подчеркнутой вращательной пары. Далее, как и в предыдущем случае, определяем точки пересечения D и D' оси чистого вращения с параллельными плоскостями P и P' .

Положения точек D и D' обеспечиваем с помощью кинематических цепей типа ВВС, оси вращательных пар которых перпендикулярны плоскостям P и P' .

При этом центры сферических пар совпадают с точками D и D' . Одну из сферических пар (D') снабдим пальцем для предотвращения самопроизвольного вращения схвата вокруг оси DD' .

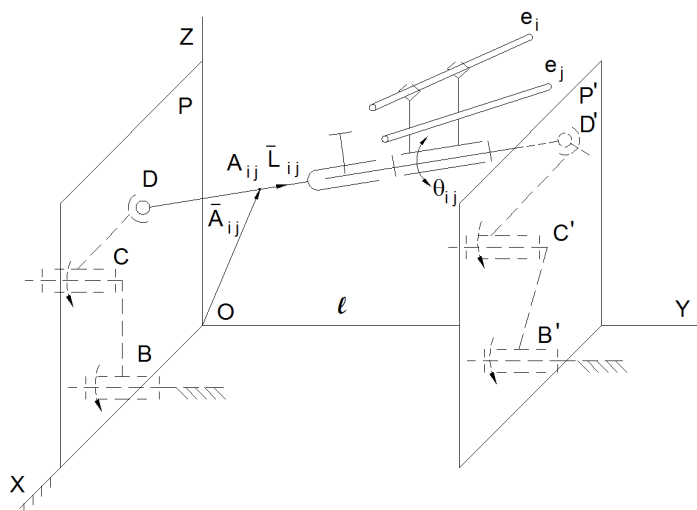


Рис. 2. Пространственный реконфигурируемый манипуляционный механизм типа $BVCVCBB$

Для воспроизведения двух других положений детали типа тела вращения находим другую ось чистого вращения. Ось пересечет параллельные плоскости P и P' в других точках, положения которых обеспечиваются реконфигурированием (перенастройкой) двух кинематических цепей типа BVC .

Причем вращательные пары B, C и B', C' функционируют только при перенастройке реконфигурируемого манипуляционного механизма.

Таким образом, с помощью спроектированного реконфигурируемого манипуляционного механизма произвольные два положения тонких, длинных дета-

лей типа тел вращения воспроизводятся функционированием лишь одного двигателя.

Схват манипулятора воспроизводит вращательное движение вокруг оси DD' .

Для воспроизведения двух других произвольных положений объекта, типа тел вращения, перенастраиваем реконфигурируемый манипуляционный механизм.

Таким образом, спроектированные реконфигурируемые манипуляционные механизмы обеспечивают пространственные перемещения объекта из одного заданного положения в другое с помощью минимального числа действующих кинематических пар (приводов).

Список литературы:

1. Саркисян Ю. Л., Егишян К. М., Харатян А. Г., Шагинян С. С., Синтез манипуляционных механизмов дискретного действия с минимальным числом степеней свободы // Труды X Всепольской конференции по теории машин и механизмов. – Варшава, 1984. – С. 357–362.
2. Chirikjian G. S. Kinematic Synthesis of Mechanisms and robotic manipular with binary actuators // ASME Journal of Mechanical Design. – 1995. – 117. – P. 573–580.
3. Miyahara K., Chirikjian G. S. General Kinematic Synthesis Method for a Discretely Actuated Robotic Manipulator (D-ARM) // Proc. of IEEE/RSI International Conference on Intelligent Robots and Systems, IROS 2006, October 9–15. – Beiing, China, 2006. – P. 5889–5894.
4. Харатян А. Г. Проектирование перенастраиваемых манипуляционных механизмов с минимальным числом действующих приводов // Вестник НТУ «ХПИ»: Сборник научных трудов. Тематический выпуск «Технология в машиностроении». – Харьков, НТУ «ХПИ», 2005. – N 12. – С. 89–91.
5. Харатян А. Г. Алгоритм создания и синтеза пространственных перенастраиваемых манипуляционных механизмов // Материалы Межд. научно-практич. конференции «Информационные технологии, наука, техника, технология, просвещение, здоровье», посвященной 100-летию со дня рождения М. Ф. Семко. – Харьков: Изд. «Курсор», 2006. – С. 153–156.
6. Sarkissyan Y. L., Kharatyan A. G., Egishyan K. M., Parikyan T. F. Synthesis of Mechanisms with Variable Structure and Geometry for Reconfigurable Manipulation Systems // Proc. of the IEEE/ASME International Conference on Reconfigurable Mechanisms and Robots, ReMAR 2009, June 22–24. 2009. – King's College London, United Kingdom, 2009. – P. 195–199.
7. Саркисян Ю. Л., Харатян А. Г. Манипуляционный механизм. Патент изобретения РА (на арм. языке) N2339 A, 25.12.2009, 5 с.

8. Саркисян Ю. Л., Харатян А. Г., Мелконян С. Т. Манипулятор, воспроизводящий управляемое поступательное движение. Патент изобретения РА (на арм. языке), N 24249 А, 25.08.2010, 5 с.
9. Харатян А. Г. Проектирование пространственных бифункциональных реконфигурируемых дискретных манипуляционных механизмов. Сборник трудов XIX международной научно-технической конференции, том 3. С. 40–42, Донецк, 2012.
10. Харатян А. Г. Создание новых пространственных реконфигурируемых дискретных манипуляционных механизмов. Машиностроение и техносфера XXI века. Сборник трудов XX международной научно-технической конференции, том 3, 16–21 сентября 2013 г. Севастополь, Донецк-2013. С. 100–102.
11. Харатян А. Г. Проектирование модульных реконфигурируемых манипуляционных механизмов с поочередно функционирующими приводами. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, January-February 2015, № 1–2, “East West” Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH, Vienna, Austria, 2015. P. 115–118.
12. Bottema O., Roth B. *Theoretical Kinematics*, 1979, Amsterdam etc: Publ.Co. North-Holland, 558 p.
13. Харатян А. Г. Упрощенный алгоритм синтеза пространственных незамкнутых кинематических цепей. Известия АН Арм.ССР, серия техн. наук, Т. XXXVI, № 6, 1983. С. 3–8.

Section 9. Transport

*Omarov Kazbek Altynsarovich,
L. N. Gumilyov Eurasian National University,
Full Doctor of Engineering, professor,
transport and power faculty
E-mail: nurzhan_b_80@mail.ru*

*Shayahmetova Anar,
L. N. Gumilyov Eurasian National University,
Undergraduate, transport and power faculty
E-mail: anara-1992@mail.ru*

*Bulatov Nurzhan Kazhmuratovich,
A. Myrzakhmetov Kokshetau University,
Candidate of technical sciences,
associate professor, engineering-ecological faculty
E-mail: nurzhan_b_80@mail.ru*

*Bulatova Zhadyra Tolembaikyzy,
A. Myrzakhmetov Kokshetau University,
Undergraduate, engineering-ecological faculty
E-mail: zhakotai_85@mail.ru*

Researches and calculation method of pneumatic vibrosupport of an car concrete mixers

Abstract: In article the problem on vibroisolation of a concrete mixers from excess vibrations at fluctuations of an car concrete mixers is investigated during concrete transportation. The method of calculation of a vibrotime of an car concrete mixers is given.

Keywords: vibrosupport, car concrete mixers, vibroprotection, casual fluctuations of system.

*Омаров Казбек Алтынсарович,
Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева,
доктор технических наук, профессор,
транспортно-энергетический факультет
E-mail: nurzhan_b_80@mail.ru*

*Шаяхметова Анар,
Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева,
магистрант, транспортно-энергетический факультет
E-mail: anara-1992@mail.ru*

*Булатов Нуржан Кажмуратович,
Кокшетауский университет им. А. Мырзахметова,
кандидат технических наук, доцент,
инженерно-экологический факультет
E-mail: nurzhan_b_80@mail.ru*

Исследование и метод расчета виброопор автобетоносмесителя

Аннотация: В статье рассмотрена проблема виброизоляции бетоносмесителя от избыточных вибраций при случайных колебаниях автобетоносмесителя во время транспортировки бетона. Приведен метод расчета виброопор автобетоносмесителя.

Ключевые слова: виброопора, автобетоносмеситель, виброизоляция, случайные колебания системы.

Обеспечение целостности бетонной смеси при транспортировании их автобетоносмесителями от бетоно-растворосмесительного узла (БСУ) к строительному объекту, возможно достичь установкой виброзащитных устройств между вращающимися бетоносмесителем и шасси автомобиля.

Как известно, большинство эксплуатируемых современных устройств амортизации и виброзащиты представляют собой, в сущности, нелинейные системы, работающие при значительных смещениях и нагрузках.

В известных системах активной и пассивной виброзащиты имеют место широкое применение резинометаллических и пневматических амортизаторов, гидро и пневматических демпферов, а также амортизаторов с регулируемыми параметрами. Следует отметить, что упругие восстанавливающие, а также диссипативные силы в таких амортизаторах представлены, как правило, в виде нелинейных функций смещений и скоростей.

Следует рассмотреть простейшие резиновый амортизатор, который устанавливается обычно в опорах вращающегося бетоносмесителя при установке его на шасси автомобиля работающий на сжа-

тие. В зависимости от величины относительной деформации

$$\varepsilon = (\delta - x) / \delta, \quad (1)$$

Упругая восстанавливающая сила будет определяться эмпирическим соотношением [1÷3]:

$$P(EFk_{\text{эмп}} = k_{\text{эмп}} \cdot E \cdot F [(1/\varepsilon^2) - \varepsilon] / 3), \quad (2)$$

где δ – толщина (высота) резинового амортизатора; x – абсолютное уменьшение размера; $k_{\text{эмп}}$ – эмпирический коэффициент, учитывающий форму поперечного сечения; E – модуль упругости при малых деформациях; F – площадь поперечного сечения резинового амортизатора. Введя новую переменную $v = \delta - x$, для восстанавливающей силы получим приближенную формулу

$$P = EFk_{\text{эмп}} (3\delta^2 x - 3\delta x^2 + x^3) / 3\delta(\delta - x)^2 \approx \approx k_{\text{эмп}} EFx / (\delta - x) = k_{\text{эмп}} EF(\delta / v - 1), \quad (3)$$

которая с достаточной степенью точности согласуется с экспериментальными данными [1÷4].

Новая переменная $v = \delta - x$ представляет собой размер резинового амортизатора в процессе колебаний и является величиной положительной $v > 0$. Упругая сила P зависит от координат x или v соответственно гиперболическому закону (рисунок 1).

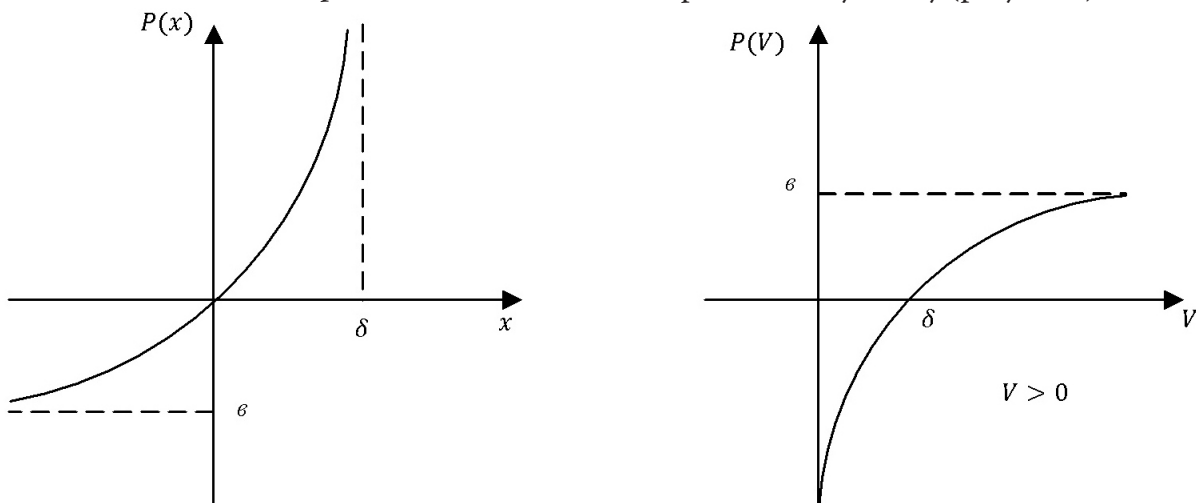


Рисунок 1. Зависимость упругой восстанавливающей силы P в резиновом амортизаторе от абсолютного x и относительного v смещений

Для получения уравнения колебаний следует ввести инерционную силу $m\ddot{x}$ и диссипативную силу $2\xi\dot{x}$, соответствующую модели вязкого трения.

Движения амортизируемой массы (масса вращающегося бетоносмесителя) m будет определяться следующим выражением

$$m\ddot{x} + 2\xi\dot{x} + P(x) = Q(t), \quad (4)$$

где $Q(t)$ — активная сила, действующая на массу m . Если возбуждение колебаний производится кинематический, то сила $Q(t)$ будет выражаться через ускорение основания $\ddot{\omega}(x)$:

$$Q(t) = -m\ddot{\omega}$$

Учитывая зависимость для упругой силы P (140) и переходя к переменной $v(t)$, запишем уравнение движения

$$v + 2\varepsilon\dot{v} + b(1 - \delta/v) = \ddot{\omega} \quad (5)$$

где $\varepsilon = \xi/m$, $b = k_{ЭМИ}EF/m$

При наличии активной силы, действующей на массу m . правую часть в (5) заменим величиной — Q/m и запишем уравнение движения следующим образом

$$v + 2\varepsilon\dot{v} + b(1 - \delta/v) = Q/m, \quad (6)$$

Следует отметить, что если внешнее воздействие $Q(t)$ или кинематическое возбуждение $\ddot{\omega}$ представляют собой случайные процессы, то уравнения (5) и (6) будут описывать случай случайных колебаний объекта массой m , а также его абсолютное смещение $x = \delta - v$ положительно, если направлено в сторону основания. Определение оптимальных параметров виброзащитных устройств активного или пассивного типа непосредственно связано со знанием статистических характеристик случайного процесса $x(t)$ или $v(t)$. Следовательно, возникает задача статистической динамики для уравнений (5) и (6). Характерной особенностью этих уравнений является то, что переменная $v(t)$ не может принимать отрицательных значений. То же самое можно сказать и о резиновых амортизаторах, установленных между опорой вращающегося бетоносмесителя и шасси автомобиля, как о виброзащитной системе, в которой обобщенная координата $v(t)$ с точностью до постоянной определяет расстояние между основанием и амортизируемым объектом.

Установка вращающегося бетоносмесителя на шасси автомобиля посредством пневмоопор позволит защитить амортизируемую массу от воздействия вибраций с частотами от 3...5 Гц и выше, которые широко применяются в США, Германии и СНГ. Важными достоинствами

пневмоопоры является возможность обеспечения ее низкой жесткости при больших нагрузках и высокая точность стабилизации уровня. Упругая сила в пневмопоршневых амортизаторах (пневмоопорах) создается за счет сжатия воздуха (газа) при движении поршня в замкнутом объеме [5, 136–137]. При малых изменениях объема и давления воздуха (газа) должно выполняться уравнение политропического состояния [6, 139–140]:

$$pV^h = p_0V_0^h = const, \quad (7)$$

где p — давление; V — объем; h — показатель политропы, p_0 и V_0 — начальные значения.

Равнодействующая давления p в пневмопоршневом амортизаторе

$$R = pF = p_0V_0^h \cdot F / F^h (\delta - x)^h, \quad (8)$$

Восстанавливающая упругая сила равна разности R и статического усилия $R_0 = p_0F$

$$P(x) = p_0F \left\{ \left[\delta / (\delta - x) \right]^h - 1 \right\} \quad (9)$$

При выводе (8) и (9) необходимо учесть выражения для объемов $V_0 = F \cdot \delta$, $V = F(\delta - x)$. Тогда уравнение движения амортизируемой массы (массы вращающегося бетоносмесителя с бетонной смесью) m принимает вид

$$x + 2\varepsilon\dot{x} + (p_0F/m) \left[(\delta / (\delta - x))^h - 1 \right] = Q(t)/m \quad (10)$$

Заменив переменную $v = \delta - x$, получим

$$v + 2\varepsilon\dot{v} + b \left[1 - (\delta/v)^h \right] = -Q(t)/m, \quad (11)$$

где $b = p_0F/m$

В случае кинематического возбуждения колебаний

$$Q = -m \cdot \ddot{\omega}$$

Уравнение движения запишем в следующем виде

$$v + 2\varepsilon\dot{v} + b \left[1 - (\delta/v)^h \right] = \ddot{\omega}, \quad (12)$$

где $v > 0$. Показатель политропы h в выражениях (7) ÷ (12) есть эмпирический коэффициент, значение которого для серийных амортизаторов находится в пределах 1,5...1,35.

Следовательно, данная задача сводится к изучению статистических характеристик случайных процессов $x(t)$ и $v(t)$, удовлетворяющих уравнениям (10), (12) при заданных характеристиках воздействий $Q(t)$ или $\ddot{\omega}(t)$. По полученным результатам следует выбрать оптимальные параметры рассматриваемой системы при определенных требованиях к её качеству.

Особенностью поставленной задачи с точки зрения статистической динамики является ограничения на значения переменных

$$v(t) > 0, x(t) < \delta \quad (13)$$

Условия (13) не позволяют использовать гипотезы гауссовости или квазигауссовости процессов $v(t)$, $x(t)$. Статистическая линеаризация выражений (10),

(12) также исключена, так как не может выявить качественных особенностей нелинейных характеристик.

Дополнительная трудность анализа случайных колебаний системы связана с наличием дробных степеней в выражении восстанавливающей силы. Следо-

вательно, применение спектрального метода исследования нецелесообразно.

Для анализа стационарных случайных колебаний, с целью устранения указанных трудностей, необходимо применить корреляционную методику.

Список литературы:

1. Пугачев В. Н. Комбинированные методы определения вероятностных характеристик. – М.: Советское радио, 1983. – 256 с.
2. Розенберг В. Я., Прохоров А. И. Что такое теория массового обслуживания. – М.: Советское радио, 1985–256 с.
3. Чеболь И. М. Численные методы Монте-Карло. – М.: Наука, 1983. – 302 с.
4. Федоров В. В. Теория оптимального эксперимента (планирование регрессивных экспериментов). – М.: Наука, 1981. – 312 с.
5. Омаров К. А., Карбаев Н. К. Функционирование системы БСУ – АБС – строительный объект. //Тр. междунауч. конференции: Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030» – Караганда: КарГТУ, 2006. – С. 136–138.
6. Омаров К. А., Карбаев Н. К. Математическая модель массового обслуживания (функционирования) АБС. //Тр. междунауч. конференции: Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030» – Караганда: КарГТУ, 2006. – С. 138–141.

Section 10. Physics

Askarova Aliya, Al-Farabi Kazakh National University, professor, Faculty Physics and Technical

Saltanat Bolegenova, Al-Farabi Kazakh National University, professor, Faculty Physics and Technical

Valery Maximov, Al-Farabi Kazakh National University, senior Lecturer, Faculty Physics and Technical

Shynar Ospanova, Al-Farabi Kazakh National University, senior Lecturer, Faculty Physics and Technical

Symbat Bolegenova, Al-Farabi Kazakh National University, senior Lecturer, Faculty Physics and Technical

E-mail: Bolegenova.symbat@kaznu.kz

CFD simulation of production of NO_x in coal-fired furnaces

Abstract: Computational fluid dynamics (CFD) has been accepted as a powerful and effective tool for control and analysis of coal-fired utility boilers. Since coal burning in a utility boilers is a very complex process that comprises high-temperature reacting turbulent flow, particles transport and radiative heat transfer a reliable numerical simulation models of coal combustion requires high accuracy and careful interpretation of its numerical results.

Keywords: Computational fluid dynamics, Furnace, Combustion, Heat and mass transfer.

The object of this study was to improve an engineering tool by which combustion behavior of low-grade coals in coal-fired utilities boilers can be predicted. Computational fluid dynamics code FLOREAN was used to predict performance of full scale pulverized-coal utility and introduce additional models to simulate boilers of various types and pollutant emissions formation in combustion process, to provide and validated the model parameters required for the simulations. The main motivation of the numerical combustion research is its use for design and development of the combustion chamber modifications and other important parameters needed for the effective boiler performance.

Computational Fluid Dynamics is a powerful tool increasingly used for the solution of flow and combustion related scientific and engineering problems. The applications of CFD tools have a broad variety: combustion, heat and power generation, turbo machinery, aerospace and auto industry, chemical engineering etc. In the field of combustion CFD is being widely used for the optimization of pulverized coal-fired industrial furnaces. The modern combustion systems of power generation must satisfy the number of demands. They are high degree of solid fuel burnt out with a minimum of excess air, lower

slagging in the combustion furnace, operation with easily removed friable ash deposits, low NO_x emissions due to combustion process modifications, acceptance of coal quality variations without significant reduction of combustion efficiency and boiler plant availability etc. Additionally there is requirements for the combustion systems to be in agreement with CO₂ sequestration.

In the last years emissions regulations throughout the world are driving the need to modernize combustion equipment to reduce NO_x and other pollutant emissions from power and steam generating plants. As environmental regulations on industrial emissions have increased, the focus of coal research has shifted more and more to understanding and reducing harmful pollutants such as nitrogen oxides.

Common methods of reducing NO_x emissions during coal combustion include different primary and post-combustion measures. The objective of these methods is to assure that nitrogen is emitted as N₂ rather than NO_x. For example, staged combustion has achieved moderate success in reducing the amount of volatile nitrogen that is converted to NO_x. However, because the nitrogen in the char is released by heterogeneous oxidation, staged combustion methods have little effect on NO_x

formed from nitrogen in the char. Low-NO_x burners reduce NO_x emissions by creating locally fuel-rich regions with sufficient residence time and appropriate temperatures in which volatile nitrogen is converted to N₂ rather than NO_x. Low-NO_x burners have the potential to significantly reduce NO_x emissions from coal combustion facilities and are currently the most economically favorable alternative.

This study also sought to enhance the industrial usefulness of the applied CFD tool. It is expected that with these additional features, the CFD complex FLOREAN will be very useful in improving combustion process of low-grade coals in different boilers of industrial enterprises. A three dimensional computational fluid dynamics code was used to analyze the performance of different boilers with pulverized coal combustion at different operation modes. The main objective of this study was to show a number of possibilities of the applied three-dimensional furnace modeling as an effective method for design, optimization and problem solving in power plant operation. Consequently, the FLOREAN — code was used to predict thermal and hydrodynamic aspects of airflue gases mixing in the near wall region and in inside of the combustion furnace. In the case of OFA technology study it was demonstrated that effective mixing between flue gases and over fire air is of essential importance for CO reburying and NO_x reduction.

Air staging or two-stage combustion, is generally described as the introduction of over fire air into the boiler or furnace. Staging the air in the burner (internal air staging) is generally one of the design features of low NO_x burners. Furnace over fire air (OFA) technology requires the introduction of combustion air to be separated into primary and secondary flow sections to achieve complete burnout and to encourage the formation of N₂ rather than NO_x. The Over fire Air (OFA) process involves diverting a portion of the combustion air from the primary zone and channeling it through a number of ports above the top row of burners. This creates two zones, an oxygen lean primary zone and a second oxidizing burnout zone where the combustion is completed. Primary air (70–90%) is mixed with the fuel producing a relatively low temperature; oxygen deficient, fuel-rich zone and therefore moderate amounts of fuel NO_x are formed. The secondary (10–30%) of the combustion air is injected above the combustion zone through a special wind-box with air introducing ports and/or nozzles, mounted above the burners. Combustion is completed at this increased flame volume. Hence, the relatively low-temperature secondary-stage limits the

production of thermal NO_x. The location of the injection ports and mixing of overfire air are critical to maintain efficient combustion. Retrofitting overfire air on an existing boiler involves waterwall tube modifications to create the ports for the secondary air nozzles and the addition of ducts, dampers and the wind-box. For standard OFA systems the injection velocity through the ports is typically similar to that through the burners as the air is taken at the windbox or secondary air pressure. OFA has the advantage of needing no additional power consumption as the FD fan supplies the over fire air. Due to the higher air velocities, reduced residence times are required before the injection of the over fire air, to allow complete burnout of the coal particles.

A number of numerical experiments have been carried out with the aim to study influence of different technologies on formation of harmful emissions and furnace performance. First way is Over Fire Air technology. Over fire air (OFA) has been used for a long time on many coal fired boilers to achieve NO_x reductions in addition to Low NO_x Burners alone. OFA is a very cost effective way for reductions between 20 and 40% of the uncontrolled NO_x emission.

The Over Fire air is injected by jet injectors at different planes at upper levels in the furnace chambers. The arrangement of the jets is similar to the burners arrangement. Mixture of the air and coal powder is injected in down furnace part.

The mixture then flows up and burns, while it transfers some of the combustion heat to the walls containing the water pipes. A fraction of 10% and 20% of the total combustion air is diverted from the burners and injected through the OFA in the upper part of furnace. Use of over-fire air can lead to reduction of NO emissions up to 28% in comparison with operation without OFA, while boiler thermal efficiency decrease to 0,17% due to increased losses by with unburned carbon and carbon monoxide corresponds up to efficiency loss. Velocity fields in vector shape for the level of OFA location for studied boiler is given on Figure 1.

Figure 2 shows temperature distribution via furnaces height for studied cases. Points are correspondent to experimental data (Fig.2) for furnace PK39 operation without OFA [2; 1]. Large differences in calculated and experimental values of temperature are observed in the region of ignition and extinguishing. Apparently, it could be due to the increased heat radiation which is set because of the supposition about complete combustion of carbon and in neglect by endothermic restitution of CO₂ in coke resulting in increase of temperature.

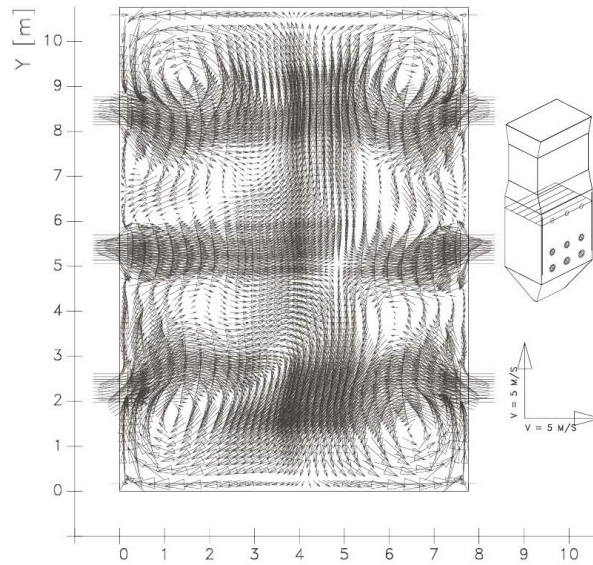
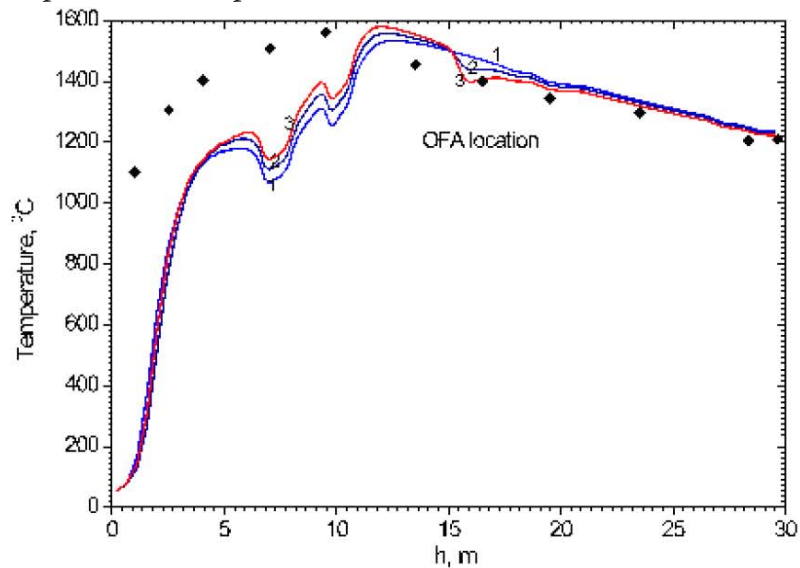


Figure 1. Velocity field

The influence of OFA on NOx formation in furnaces is shown on fig. 4. Use of over-fire air can lead to reduction of NO emissions up to 28% in comparison with

operation without OFA, while boiler thermal efficiency decreases up to 0,17% due to increased losses by with unburned carbon and carbon monoxide (Fig. 7).



1 – base; 2 – OFA-10%; 3 – OFA-20%; (* – experiment)

Figure 2. Influence of OFA on temperature distribution in the furnace of PK39-steam generator

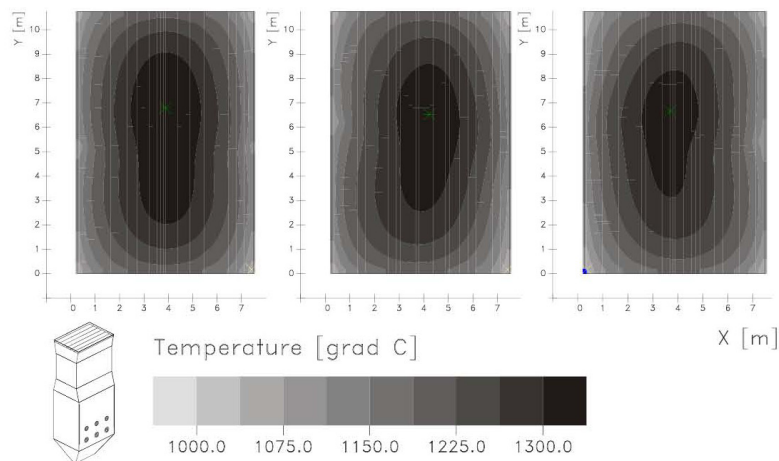


Figure 3. Influence of OFA on temperature at the furnace outlet of PK39-steam generator

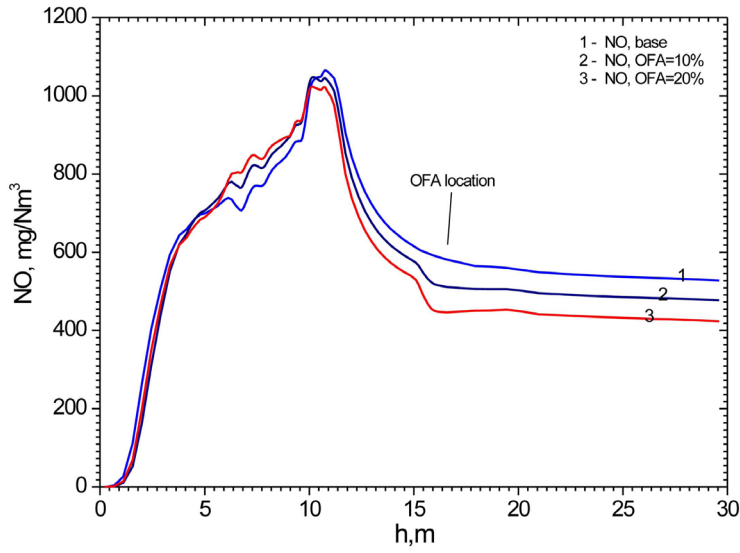


Figure 4. Influence of OFA on NO concentration in the furnace of PK39-steam generator

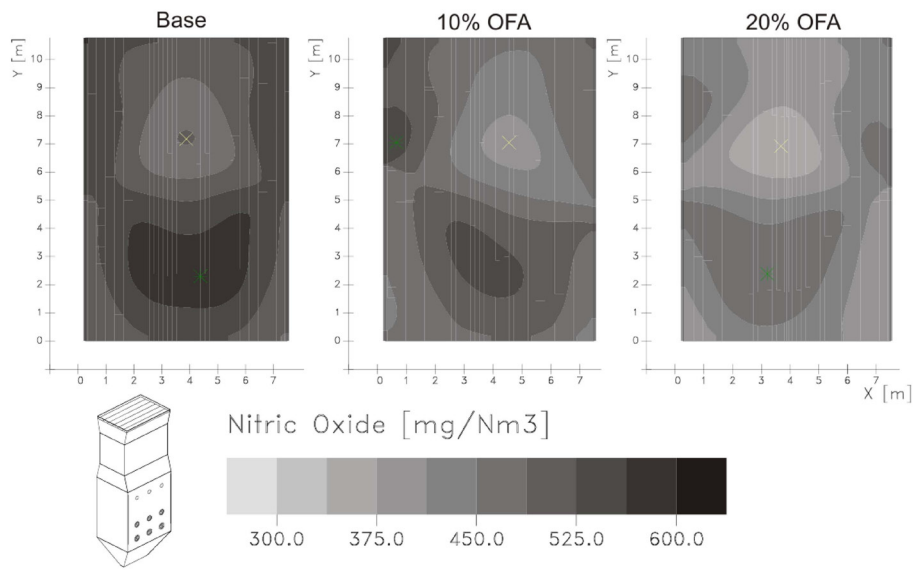


Figure 5. Influence of OFA on NO concentration at the furnace outlet of PK39-steam generator

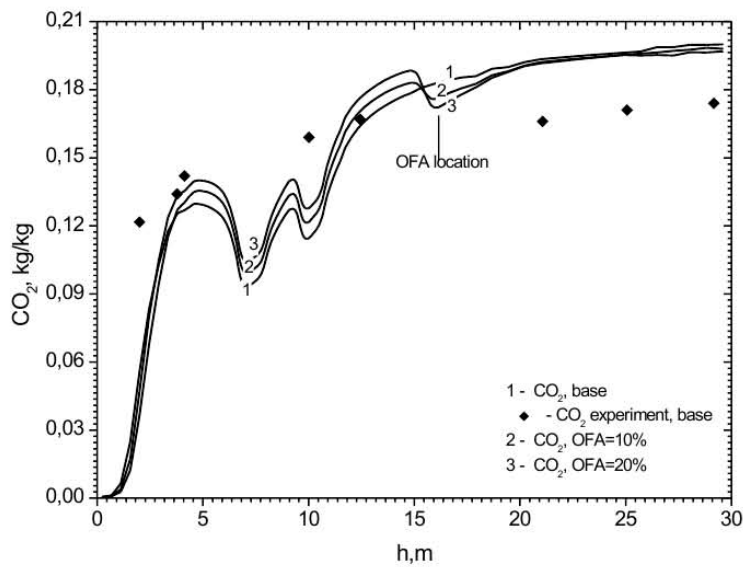


Figure 6. Influence of OFA on CO2 concentration at the furnace outlet of PK39-steam generator

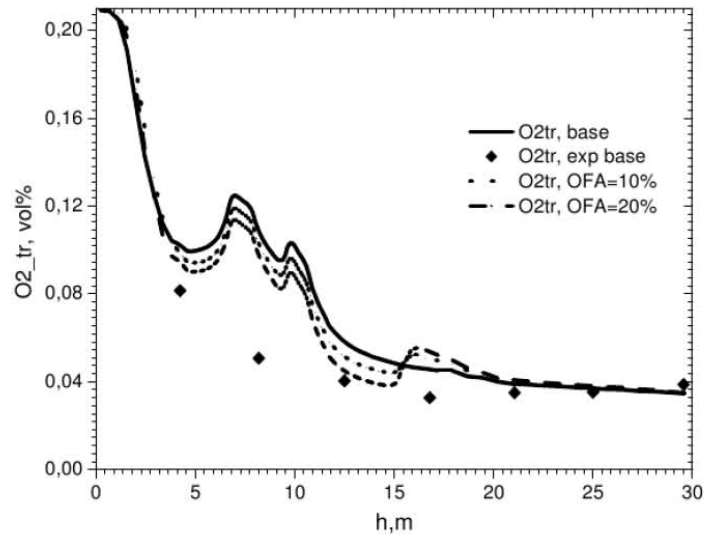


Figure 7. Influence of OFA on O₂ concentration at the furnace outlet of PK39-steam generator

References:

1. Aliarov B. Combustion of Ekibastuz coals at thermal power plants. Almaty, Gylym, 1996.
2. Askarova A., Heierle Y., Leithner R., Mueller H. CFD Code Florean for Industrial Boilers Simulations//Wseas transactions on heat and mass transfer, Issue 4, Volume 4, 2009, ISSN: 1790–5044. P. 98–107.
3. Askarova, A. S., Messerle, V. E., Ustimenko, A. B., Bolegenova, S. A., Maksimov, V. Yu. Numerical simulation of the coal combustion process initiated by a plasma source//Thermophysics and aeromechanics. – 2014. – Vol 21, issue 6. – P. 747–754.
4. Bolegenova, S. A., Maximov, V. Y., Bekmukhamet, A, Beketayeva, M. T. Gabitova, ZK., etc. Computational method for investigation of solid fuel combustion in combustion chambers of a heat power plant//High temperature. – 2015. – Vol. 5, issue 5. – P. 751–757.

Vorotyntseva Irina,
Candidate of Science, lecturer
Moscow State University of Civil Engineering
E-mail: tyncher@inbox.ru
Martsenyuk Nataliya,
Senior lecturer
Moscow State University of Civil Engineering
E-mail: yury.kon@mail.ru

Autophase microwave-converter with multiple energy input

Abstract: The article considers the two-section TWT with an autophase output section model. It presents the results of numerical modelling of the back conversation in autophase TWT at the multiple microwaves energy input. It has been revealed that the efficiency of the back conversation can be considerably increased by the choice of optimal low of the static potential profile change.

Keywords: numerical modeling, autophase section, microwave power, electron bunch, converter.

The main mechanism of the autophase TWT work in the direct operation is described enough in the article [1]. The interaction mechanism in the autophase devices is the following: a bunch electron beam is gun in the interaction space, where the resistive coupling is

much more, for example ten times more, than in a bunch section. Given certain conditions electron bunches are taken by the running wave in its potential minimum and drift with speed that equals phase speed of the wave, saving their stability. Shifting the bunch in the breaking

phase of the field by the static electrical field the high level of the conversion from the energy of static field to the energy of the microwave can be reached. The reverse conversation can be efficiently carried out by changing the pulling field sign or shifting the bunch into the accelerate phase of the microwave field [2; 3].

In the article the reverse conversation operation is studied by the numerical modeling method and the common scheme of such operation is investigated too. According to this scheme the input signal has to be sufficient to form an electron bunch. The bunch section can be realized by several ways. It can be a segment of the TWT, for example. The significant microwave power is given to the autophase section enter. Due to the phasing methods the entering electron bunch stand on the bottom of the running wave potential well, and the shifting static field conditions the bunch pressure on the well wall from the accelerating field side. Such scheme presupposes the presence of the natural restrictions on the transformable microwave power and transformation efficiency.

The conditions of the transport of the extensive beam in the interaction space determine the enter power level. The upper bound of the microwave power, that transforming in a constant one, is determined by the conditions of the saving of the bunch and wave finite movement [4]:

$$\frac{|E_{cm}|}{E_0} < \frac{|q|\omega^2 K_0}{|v_0 - u_0|}$$

E_{st} — the static field, E_0 — the microwave field, q — the electron charge, ω — frequency, K_0 — the resistive coupling, v_0 — drift velocity, u_0 — group velocity of the wave.

The presence of the powerful transverse variable fields also promotes a decay of the electron bunch. The electron, leaving the bunch and escaping the potential well, will infinitely shift along the interaction space, taking the energy for an acceleration, and set on the breaking system. Both these phenomena decrease the conversation efficiency.

There is also a lower microwave power bound, where the autophase conversation stops. In case of a single microwave power input in the interaction space and its following conversation in the current power the potential well depth decreases along the interaction space. So the running wave field cannot hold the electron bunch in the given phase relationships. The shoaling of the potential well to the critical level occurs at the significant remnant enter microwave power values. As the

numerical calculation showed this remnant power value can reach 30% at one energy enter. To reduce it the breaking system with increasing resist coupling at the exit is necessary to make. But it is needed to account the changing of the breaking system dispersion which conditions the increasing difficulties in the phasing of the bunch and field.

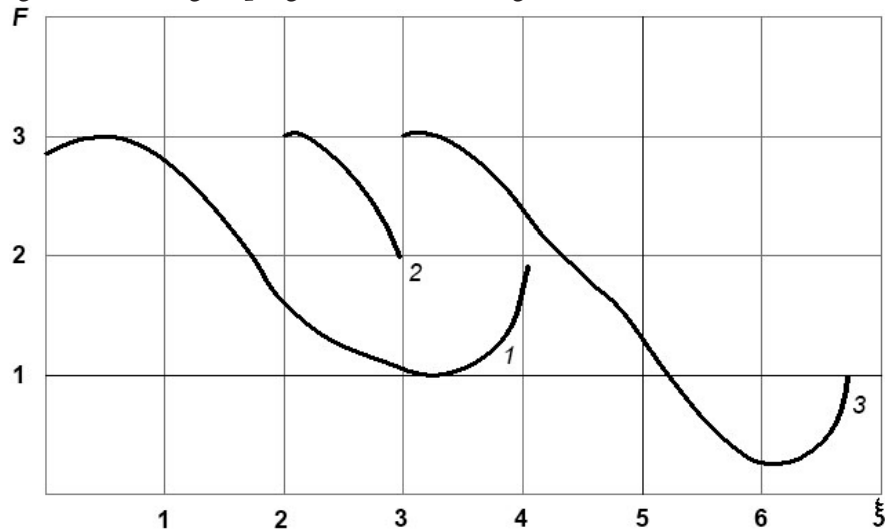
To resolve this contradiction it was suggested to make several microwave power inputs in the exit part of the autophase TWT [5]. They allow to prolong the interaction space length, on which the condition of the electron bunch containment in the potential well of the running wave saves. The injection of the next microwave power can be technically carried out by using the directing device of communication, for example, like directional coupler. It is of interest to construct such a method of conversion control in which the additional enter microwave power and the bunch are in the optimal phase relationships. But the additional enter of the energy is situated on the mutually fixed distance, while depending on the regime parameter the necessity of additional microwave energy injection can be in the point before enter. These difficulties can be removed by the optimal selection of the electrical breaking field. The properties mentioned above condition the necessary of the model researches of the back conversion at the different parameter values. The researches carried out by the numerical analysis in 3-D model of the TWT, what was described in [6] first.

The plots of dimensionless amplitude of the high-frequency field in the autophase section are shown in Pic.1. At the points $\xi = 2$ and $\xi = 3$ the additional microwave power was injected and the back conversation process was lasted and the conversation efficiency was essentially increased. The generic plots are presented in Pic.2. Using them the static field parameters can be optimally matched in the interaction space between the second and the third additional energy injections at the different values of the breaking field at the autophase section start. The present dependence allows to optimally manage the back energy transformation at the fixed distance between energy injections.

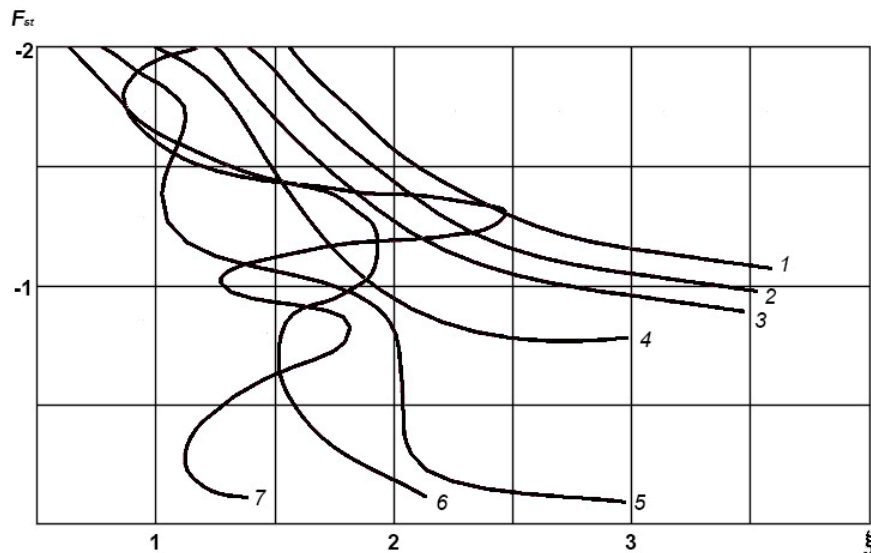
The model studies allow to state that the introduced way of the energy conversation actually allows lasting the back transformation and constructing the effective convertor. The nonfulfillment of the autophase condition cannot prevent the bunch destruction. The analysis of the calculation results allows to make the following conclusions. At the transition from the grouping to the autophase section the resistive coupling jump has to be

rather large, according to the transition coefficient equals 100. The additional energy inject has to realize before the capture breaking at the well grouping condition

maintenance. The distance between microwave power inject decreases while the autophase section length increases.



Pic. 1. The dependence of the nondimensional amplitude of the high-frequency field on autophase section length



Pic. 2. The dependence of the nondimensional intensity of the static field on autophase section length

References:

1. Беявский Е. Д. Условия устойчивости захваченных электромагнитной волной электронных сгустков в продольном статическом электрическом поле // Изв. вузов. Сер. Радиофизика. – 1983. – Т. 26, № 10. – С. 1312–1314.
2. Режим захвата частиц синхронной волной как метод повышения к. п. д. приборов СВЧ / Н. С. Гинзбург, И. А. Манькин, А. С. Сергеев и др. // Релятивистская высокочастотная электроника. – Горький: ИПФ АН СССР, 1988. – С. 7–19.
3. Folkner A. Y. Novel travelling-wave energy converter // IEE Proc., 1985. – Vol. 132, № 1. – P. 1–4.
4. Bondarenko B. N., Vorotyntseva I. I. The numerical modeling of the autophase TWT in the intensification regime // Physics in Ukraine. Kiev, 1993. P. 28–30.
5. Воротынцева И. И. Динамические процессы в автофазной лампе бегущей волны (ЛБВ) в режиме обратного преобразования // Интернет-Вестник ВолГАСУ. 2012. № 3 (23). С. 9–12.
6. Vorotyntseva I., Martsenyuk N. Minimization of the numerical errors in the dynamic models of large particles // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2015. № 3–4. P. 55–58.

Section 11. Chemistry

*Allamuratov Makhmud Omarovich,
assistant of a department "Ecology"*

Karakalpak state University

*Saidov Amin Halim-o`g`li,
assistant of a department "Chemie" Bukhara engineer
technological institute*

E-mail: saidov.amin.15@mail.ru

*Mukhamedgaliev Bakhtier Abdukadirovich,
professor of a department "Life protection"*

Tashkent state technical university

E-mail: bjd1962@mail.ru.

Syntheses and possibility of the using phosphor containing polymers for decisions of the Aral crisis

Abstract: This article represents the updated version of the texted version on the state of environment of the Republic of Uzbekistan and on the department «Ecology» Tashkent state technical university, prepared in 2015. Its purpose is providing of the broad sections of the public and decision-makers with easy for understanding, modern and reliable environmental information.

Keywords: polymer, ecology, environmental protection, pollution, syntheses, water resources, the population, Aral Sea.

Nowadays an dichlorohydringliserin [DGG] is widely used for the polymers synthesis, and its high reaction ability made it possible to synthesize some epoxy polymers [1; 2].

The reactions of interaction DGG with amino-units are more studied [1; 3] and as a result, the polymers with high reaction activity were received, which are used as superficial active substances, high-molecular stabilizers, polymer glues, etc. In this aspect the reaction of interaction DGG with trivalent phosphorus units, which is the same according to structure of trivalent nitrogen, is much more interesting for study. We have studied the reaction of interaction DGG with triphenilphospin [TPP] which is less toxic.

The DGG before using was twice outrun (Boiling $T=389$ K, $n_D^{20}=1.4350$; $JL_n^{20}=1,1807$). In IR-spectrum the line of absorbtion at $2870-3000$ cm^{-1} 'is reliable to group (CH_2). The middle-intensively absorbing line in $850-800$ cm^{-1} is relating to the valents oscillation of CC1 structure group.

In PMR — spectrum the DGG is characterized by two multiplete signals at 2,5 and 2,75 m. p. This is explained by the form of these signals which is the same

with the signals in PMR spectrum of propilen oxide [5; 6].

The multiplete complex signal situated in more weak fields with a centre 3,45 is reliable to the two proton metilen groups which are connected with chloride atom. Triphenilphosphin is the white crystals recrystallized twice before using from the mixture of ethanol and diethyl ester.

There are some absorbed zones of weak activity in IR — spectrum.

IR –, PMR – and UV – spectroscopic investigations show that this product is a linear polymer, containing quarternary phosphonium groups in its external bonds. Accordind to potentiometric titration of the polymers water solution, the polymer contains chlor ions 10+1,0%, that is near the theoretical content of chlor ions in polymer, received of equimolecular composition.

Thus the 1-st stage of the polymersization is Menshutkin reaction — the quarternization of TPP by dichlorohydringliserin.

For the investigation of TPP and DGG interaction the IR and UV-spectrums of the 1-st and final products

were registered, so as PMR spectrum of the 1-st components, their mixtures during start and time.

In the polymer IR — spectrum, made on the basis of TPP and DGG interaction, the stripe of deformation oscillation P-Ph is in the low-frequent zone up to 1350 cm^{-1} in comparison with the zone in TPP- spectrum. This fact is explained by the low strength of P-Ph unit because of quarternized phosphor.

The valent oscillation C-Cl unit ($850\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) of DGG CH_2 -group disappears because of formation new stripe in 1350 cm^{-1} , zone.

In the zone $1050\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ new intensive absorption stripes appear and they are the result of valent oscillation of the simple ester unit (C-O-C) because of the opening of epoxy — groups ($1260,93\text{ cm}^{-1}$) ECG during interaction with TPP. The stripe in the zone of 930 cm^{-1} is partially reserved, characterizing epoxy -groups, that was proved by the definition of epoxy number which was equal to 1,18 according to the method [7].

In PMR — spectrum of the polymer the signals of phosphonium benzene rings protons appear by 7,80 m. d. as a multiplete and protons of the groups O- CH_2 -CH and $\text{P}^+\text{-CH}_2$ DGG as a multiplete with a centre 3,8 m. d. The groups of multiplete signals by 2,33 m. d. probably because of the polymer chains formation, in which CH and CH_2 groups are more shield than in the first components. The ratio charge of the protons signals of benzene and non — benzene rings is about 1:2,2, that practically corresponds to the proposed structure. The presence of quarternary phosphonium group in the polymer structure was proved by UV — spectrum. So in the zone of 240–260 nm there are absorption stripes which are typical for the quarternary phosphonium group. The spectrum investigation shows that the beginning of TPP and DGG interaction is the quarternization (Menshutkin reaction which involves the epoxy cycle into this one and the opening of this process leads to the receiving of the linear polymers.

The kinetic regularity of TPP and DGG interaction by dilatometrical method was received. It is proved, that effective inhibitors of the radical polymerization such as hydroquinone, air oxygen, stable imine oxide radicals, 2.2.6.6-tetramethylpiperidine — 1 — oxide don't influence on the polymerization speed and that proves the non — radical character of the process. In EMR — spectrum of TPP and DGG system with different conditions the formation of radical is not seen. The influence of solvent nature on the starting speed of TPP and DGG interaction has been studied.

Thus the synthesized polymer is a powder of brown

colour, stable to long storage with 428 K, the density determined by pycnometer method is $1,388\text{ g/cm}^3$, it is solved in dimethylphormamid, ethanol, methanol, water and in the other polar solvents. The study of viscosity proved that it is the typical polyelectrolyte and the dependence of c/n from c for water solvents of the synthesized polyelectrolytes is of linear character which proves that water solvents behavior is described by Fuoss — Strauss equation [9].

The dependence of polymer solution viscosity on the concentration of phosphonium polymers in the presence of strong electrolyte 0,25 KCl solution is of straight — line character, because of creation screen “fur coat” anti-ions around macro-molecular ions.

The molecular mass of polymers was determined by the method of high — speed sedimentation using the equation of Flory-Mandelkern which was equal to 39000.

Thus on the basis of kinetic, spectral and chemical methods was studied the reaction of interaction DGG and TPP and supposed polymerization process was shown, that is able to receive the catione polyelectrolyte, contained in the side chains the quarternized groups.

The brief characteristic of the causes of occurrence of problems and description of actions on their elimination is given in this report. The article is based on the official statistical information, materials of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Uzbekistan [10].

Today these lands are either water logged or salinized. Former arid soils of the Pre-Aral area with automorphic feed and moisture regime became meadow-swamp soils with hydromorphic regime. To support this regime artificially it is necessary to raise standards by 2–3 times, in order not to activate the secondary salinization process. A vicious circle of agriculture was formed in this region, where heavy swamped lands are left. The land-improvement condition of irrigated soils in Central Asia is worsened by collective-drainage water saturated with pesticides and discharged as return runoff into numerous local landscape depressions. As a result, artificial reservoirs-accumulators appear. These reservoirs are a real disaster for surrounding lands. Some of them cause secondary pollution when poisonous bed depositions become dry and are brought on irrigated lands, ruin them and pollute the atmosphere in the surrounding regions.

It is shown that the basis of the proposed method of fixing salted sand complex additions is the process of translation their surface layers (up to 5cm) from the free dispersed state to the connected-dispersed by forming

a structure (crust), consisting of a water-macro aggregates — particles > 2,5 mm, having mechanical strength (to 4,0 MPa). Optimal conditions for the composition of additives, hardeners exhibit the maximum effects of action, as well as the procedure for their introduction into the sand. It is found that a composition consisting of 0,32kg/m² sawdust and 0,014kg/m² GSK (calculated on a dry product that provided using a 0,8% solution) is considered optimum and promotes crust having a sufficiently high strength about 2,4 MPa, and the amount of water-resistant aggregates (> 0,32 mm) in the structure with equal 72,43% vs. 7,36% in the original. Using obtained based on a dilute solution (0,075%) waste “Maxam-Ammophos” AC — 16% solution of phosphor containing in combination with a dilute (0,05%) with a solution of 17%.

In agriculture there is a steady tendency to transition to ecological management of production. One of the main principles of the above mentioned tendency is maintenance of positive humus balance in soil at the ex-

pense of introduction of alternation of crops and application of organic fertilizers.

For the decision of the set forth above problems of economy of our republic on department «Ecology and life protection» Karakalpak state university and Tashkent state technical university, the centre of science on maintenance of ecological and industrial safety of the Central Asian global environmental problems and industrial enterprises of all branches of our republic is created. The centre of science renders the necessary competent and practical help at the decision of various problems both natural, and ethnogeny character, and also develops necessary recommendations under their decision.

We believe that researchers not only be connected with researchers of Uzbekistan, but our academic collaboration will form the foundation of one of the most important scientific projects to solve the environmental problems that threaten a lot of population in whole Central Asia and even the whole globe.

References:

1. USA. Patent № 3224990. Receiving of water- soluble plastic tars by the polyamid reaction with epichlorhydrin and ammonia. 1965.
2. Bovy Frenk “The macromolecular nuclear-magnetic resonance of high resolution”. M., 1977.
3. Nuclear-magnetic resonance spectrum of the “Varian Company”, n. 32, 1968.
4. Kalinina Z., Motorina M., Karaputadze E. “The analysis of condensates polymers”, M., 1986.
5. Loginova N., Govurina R., Kulicheva A. “Copolymerization character investigation N, N-DMAEMA and its chlorohydric salt”, (high — molecular units), 10B, n.6, 1968, 422 p.
6. Askarov M., Jalilov A.»lonogenic polymers synthesis «, Taskent, 1978, 60 p.
7. Horner L., Jurgeleit H., Klupfel K. Liebigs Ann. Chem 591, Zur amionotropen polymerization saus lousung bu olefinen (phosphine III).
8. Furukava J., Saegusa T. “Aldehydes and oxides polymerization”. M., 1965, 176 p.
9. Mukhamedgaliev B. A. Ecological protection. Tashkent, 2013. – P. 240.
10. Information, materials of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Uzbekistan. Tashkent, 2014.

*Gaibnazarov Sunnatilla Bohodirjonovich,
doctorant of a department «Boring oil and gaze bore holes»
Tashkent state technical university named after Beruni.
E-mail: sunnatilla29@mail.ru*

The prospects of the using secondary resource in development efficient bore solution

Abstract: In article are brought results of the study physic-chemical characteristic new copolymers synthesized on base departure to chemical industry and local raw materials resource. Using the modern methods of the analysis are shown polyelectroliting nature water solution copolymers, as well as are shown possibility of the using designed polymer for stabilization bore solution.

Keywords: polymer, sand, ground, water solution polymer, filtering, water recoil, sediment, tixotroping, viscosity, density.

Any activity of the person renders the negative influence on total facility of the Land. Seemingly, as a result such activity facility land must run short. However does not follow to forget that land constantly gets the influx to new energy, which the source is a Sun [1].

Thereby, activity of the person does harm surrounding ambience regardless of its good intentions and problem consists in that to do the consequences to this activity the most harmful.

The main harmful of a biosphere are chemical, oil and gaze industry and energy. In this plan all developed countries have plans on creation cleaner (so named cleaner) technology.

For the reason conducted by us studies is involvement departure to chemical industry and secondary raw materials resource of the Republic Uzbekistan for development new hither efficient, cheap and available stabilizer bore solution since searching for and exploring the oilfields and gas in Republic Uzbekistan on new area and growing of the depths of the boring shoos objective need in improvement composition bore solution. Here-with used bore washing liquid must possess certain rheological, physic-chemical and technological characteristic depending on geological construction of the cut of the bore hole and mineralization opened by her ground of water steadfast to influence aggressive fluids [1]. The nature applicable polymer renders on applied characteristic bore solution enormous influence.

As is well known [2], amongst enormous amount known natural and synthetic polymer only a few possess the ability open in water. For water solution polymer characteristic of presence in chain macromolecule gidrofilings of the functional groups (the gidroxil, carboxyl, amides, sulfur and others). The degree dissociation water solution polyelectrolyte is connected with ion power of the solution. The form changes with change last macromolecule polyelectrolyte. Consequently, must be changed and their working, for in-

stance, coagulation, flocculation characteristic and to distend. Increase the number of the kinetic units in solution as a result dissociation and change the form macromolecules polymer brings its gidrodinamic characteristic about change. Consequently, viscosity and density of the bore solution must be such to with other technological factor and acceptance possible was provide sufficient ant pressing on passable layers, but in ditto time she must not noticeably worsen the condition of the work chisel and field-performance dates productive horizon [3]. Other word, in each concrete event must be chosen best values to viscosity and density of the bore solution. Density also is one of the main factors, providing stability wall bore holes [4].

In this aspect was of interest study physic-chemical characteristic designed by us on base departure water solution polymer, which as we seem, can find broad using in prospect in preparation bore solution, especially firm to influence aggressive fluids.

As object of the studies were applying copolymers departure of the processes delintation seed cotton plant with GIPAN.

The product to reactions copolymerization departure of the processes delintation seed cotton plant with GIPAN presents itself very viscous ancolloring or painted in amber color of the liquids, with specific scent, their physic-chemical features are completely identified. At study of viscosity powerfully diluted solution was discovered that many polymers, as from a certain "critical concentration" show the deflection brought viscosity from linear dependency. In diluted solution copolymer ionized nearly completely, but because of relatively small quantity free carboxyl groups in its composition effect to ionizing not is too expressed. The study to dependencies to viscosity and pH from concentration solution copolymers and natural polymer has shown that with growing of the concentrations copolymer in solution importance pH changes small (tabl.1).

Table 1. – Change to specific viscosity and pH solution polymer depending on concentrations

№	Concentration solution polymer,%	copolymer		lignin		lignosulphonate	
		pH	η	pH	η	pH	η
1	0,005	6,0	0,10	7,1	–	–	–
2	0,010	6,0	0,12	7,1	–	–	–
3	0,05	6,1	0,14	7,1	–	–	–
4	0,10	6,1	0,16	7,2	0,1	0,11	0,08
5	0,5	6,2	0,20	7,2	0,11	0,12	0,09
6	1,0	6,4	0,22	7,4	0,12	0,12	0,1

Electronic-microscopic studies is installed that for solution a new copolymers typical convolute type of the structure in the manner of formless unit, changing depending on concentrations copolymer, system in this case is homogeneous. Since time (for 5 hours) in system occurs the orientation, particularly in concentrated solution. Under the most further keeping of the solution (after 24 hours), appears the second type of the structure — an fibrillating andese molecular formation, due to that homogeneous system becomes microheterogen. Probably, globular type of the structure conditions the small degree electrolytic dissociation functional groups and low their hydration. The aging copolymers and their solution are connected with soaping amides of the groups that can be confirmed by increase pH water solution with reduction of the concentrations. Herewith, was installed that heating renders on process of the structuring in solution copolymers such influence, either as keeping.

So, at half hour heating under 60 °S 10% a new prepare solution copolymer exists such speedup fibriling formed, as at keeping of the solution. The study change to viscosity and pH solution copolymers depending on concentrations has shown that they possess the feeble a reaction, increasing with increasing of the contents copolymer in solution.

Beside water solution copolymer relative viscosity powerfully grows with increase the concentrations; anomaly to viscosity exists already in the field of powerfully diluted solution moreover for copolymer she denominated more strong, than for lignin and lignosulphonate. The anomaly to viscosity copolymer, even powerfully diluted solution is conditioned presence in them andese molecular of the structures.

Electronic-microscopic study lignin and lignosulphonate andese molecular has shown that they are microheterogen and consist of varied unit macromolecule — a globule and fibril. They united in units of the different forms, changing depending on concentrations of the solution natural polymer.

In the course of study was installed that interaction designed by us water solution copolymer with disperse particle depends on many factor: concentrations copolymer and mineral suspending, presences electrolyte, the temperature, salting and others amongst mineral suspending systematically and in detail studied soil and clay suspending, from Navbakhor grounds. So, influence designed by us copolymer in analogy with polyacrilamid (PAA) has shown that polymeric preparations

enter in interaction with soil particle in consequence of which in suspending appears structure. pH soil suspending in whiteness of these polymer does not change that probably, is connected with buffer influence of ground on change the concentrations hydrogen ion in mixture.

The method sedimentation analysis was studied influence synthesized us copolymer on disperse different mineral suspending. The experiences conducted with 0,2% suspending, which in 24 hours after preparation added the solutions copolymer in corresponding to dosage. The influence studied in kinetics through 5, 10, 15 and etc minutes. It is revealed that degree disperse change under influence copolymer and the other values, connected with size of the particles suspending. Aggregating disperse of the phase occurs within optimum dosage of the polymer. The further increasing to concentrations copolymer promotes increase disperse and, accordingly, reduction of the value of the perhaps radius of the particles that can be due to disintegration ad unit under influence polyelectrolyte and stabilization of the particles suspending.

Experimental is revealed that bore solution, containing new stabilizer possesses high swabbing ability. Swabbing surface of the pipes, full tilts chisel, hydraulic equipment, solution promotes the reduction of the energy expenses on boring, reduction damage with boring pillar that particularly it is important at rotor boring.

Density also is one of the main factors, providing stability wall bore holes. With its increase intensity ground and collapse of the stem, as a rule, decreases, herewith also falls other type to dangers of the complications — absorptions of the bore solution. So introduction new stabilizer increase stability a wall bore holes, factor to filtering, saltiness of the bore solution. But reduction to viscosity bore solution, brings about increasing of the penetration filtrate bore solution in times of the sort to account of the filtering, osmosis and others thereby, called on by us studies on using departure to chemical industry as stabilizer bore solution has shown that designed by us new reagents on base departure and secondary resource in significant measure create the happy circumstances for provision of stability wall bore holes. They are revealed main applied, physic-chemical and rheological characteristic bore solution. The practical application of the development can will solve many economic and technological problems to branches.

References:

1. Bulatov A. I., Magazov R. R., Shaman S. A. The Influence of the factors characteristic bore solution and their types on velocity of the boring//Sb. scientific works of the research centre OOO "Kubanigazprom – Krasnodar, 2014. S. 92–103.
2. Ryazanov A. V. The Encyclopedia bore solution. – M; Depths, 2009. – 641 s.
3. Ram V. S. Glays solutions in boring. – M.: Gostoptehizdat, 2013. – 210 s.
4. Kovalev A. F., Tubolkin, O. S. Bore and tamponaj solutions. – M.: The Depths. 2012 – 342 s.

*Gulamova Iroda Botirjonovna,
National University of Uzbekistan,
Scientific Researcher the Faculty of Chemistry
E-mail: iroda0917@mail.ru*

*Mukhamediyev Mukhtarjan Ganiyevich,
National University of Uzbekistan,
Associate Professor the Faculty of Chemistry
E-mail: mmuxamediev@mail.ru*

Synthesis of polymers on the basis of citric acid

Abstract: Studying the influence of pH and the temperature of the environment to viscosity of water solutions, swelling kinetics and collapse of cross-linked polymers and copolymer on the basis of natural ox acids there are founded the presence of pH and heat-sensitive qualities. It is revealed that the existence of polymers as a form of amides and as well as carboxyl groups leads to the appearance of a unique quality of having a little interval of temperature of two critical mixed temperatures.

Keywords: acrylamide -N- methylene citric acid (AA-N-MCA), citric acid, N acryl amide, hydrophilic polymer, polymerization, ionic monomers,

In recent years, interest on water-soluble and water-swelling polymers with various reactive functional groups is growing. These polymers demonstrate large possibilities of usage in medicine, pharmacy (controlled release of the drugs), biotechnology, electronics, environmental protection and other fields of human activity [1; 2; 3]. A special group of monomers capable of forming a hydrophilic polymer systems are substituted N acrylamides, containing non-ionic and ionic functional groups. Thus polymerization of substituted N-acrylamides and methacrylamides containing weak acid groups is practically not explored. Therefore, the study of radical polymerization of substituted N-acrylamides, with carboxyl groups and further their conversion into water-soluble and water-swelling polymers make interest from the theoretical and practical standpoint. It is known that the polymerization of ionic monomers is strongly influenced by the reaction of environment. As in comparison with the polymerization of nonionic monomers, in ionic monomers there appears whole range of additional factors (dissociation, specific and non-specific binding of ions, electrostatic and hydrophobic interactions and etc), which can dramatically affect the process of polymerization in solution. Therefore,

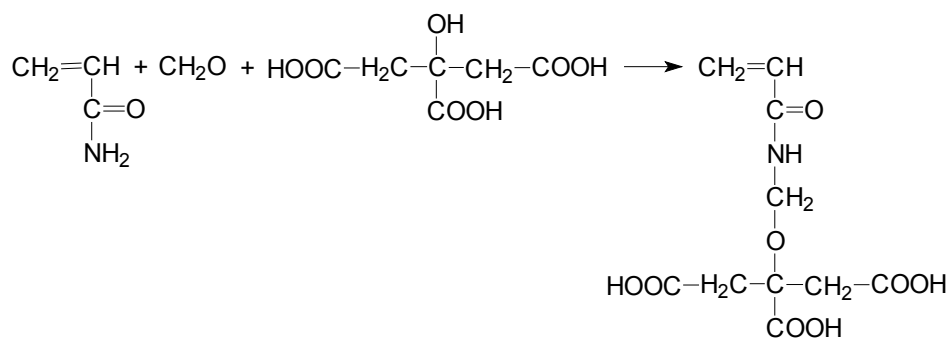
the goal of this work is to conduct research in the field of synthesis of monomers of substituted N acrylamide series with ionic groups, and the studying their polymerization to obtain a hydrophilic polymer. In the research as one of the components for the synthesis of substituted N acrylamide containing an ionic functional group has been chosen natural oxyacid — citric acid. Interest in this subject has grown due to the fact that, depending on the method employed we may obtain monomers of having functional carboxyl or simultaneously active hydroxyl and carboxyl groups. The presence of such groups would produce polymers with a wide range of properties, and the study of the kinetics of the polymerization and copolymerization of these monomers would facilitate the development of representations of the reactivity of the functionalized monomers.

Previously in the department, polymers based on other oxyacid`s — glycolic acid and lactic acid, in particular, such as the acrylic glycolic monomers, methacrylate glycolic, acrylamide-N-methylene-glycolic acid, acrylamide-N-methylene-lactic acid were obtained [4; 5; 6]. Abstract-radical polymerization of these monomers in aqueous solutions of various pH values and could ionic

strength of solution were researched. This work is a continuation of the research in this area.

Synthesis of acrylamide -N- methylene citric acid (AA-N-MCA) is held by the reaction of Mannikha. In

this reaction interaction of acrylamide with formaldehyde, in this way forms methyl acrylamide, which interacts with citric acid and as a result of water release forms AA-N-MCA. AA-N-MCA can be represented as follows:



During studying the dependence of the ratio of the monomers of reactants we found that the highest yield (up to 62–75% of theoretical) of the monomer is observed at equimolar ratios of the source components. The most suitable conditions for the synthesis of monomers is the simultaneous loading of the initial components and heating the reaction mixture at 60°C for three hours with continuous stirring. Purification was carried

out by repeated washing of the monomer the reaction mixture with diethyl ether and chloroform, as it was found that the resulting monomer is subjected to distillative decomposition. AA-N-MCA is a light yellow, viscous liquid, soluble in water, alcohol, and in many polar solvents but not soluble in nonpolar solvents and hydrocarbons. Some physical and chemical parameters of derived monomers are shown in the table.

Table 1. – Some physical and chemical acrylamide-N-citric acid characteristics

Mono-mer	The elemental composition, %											
	MR, cm ³ /g		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ g/cm ³	C		H		N		Acid number	
	found	calculated			found	calculated	found	calculated	found	calculated	found	calculated
AA-N-MCA	79,56	80,06	1,51	1,31	43,6	48	4,7	4,9	5,1	5,4	172,6	174,7

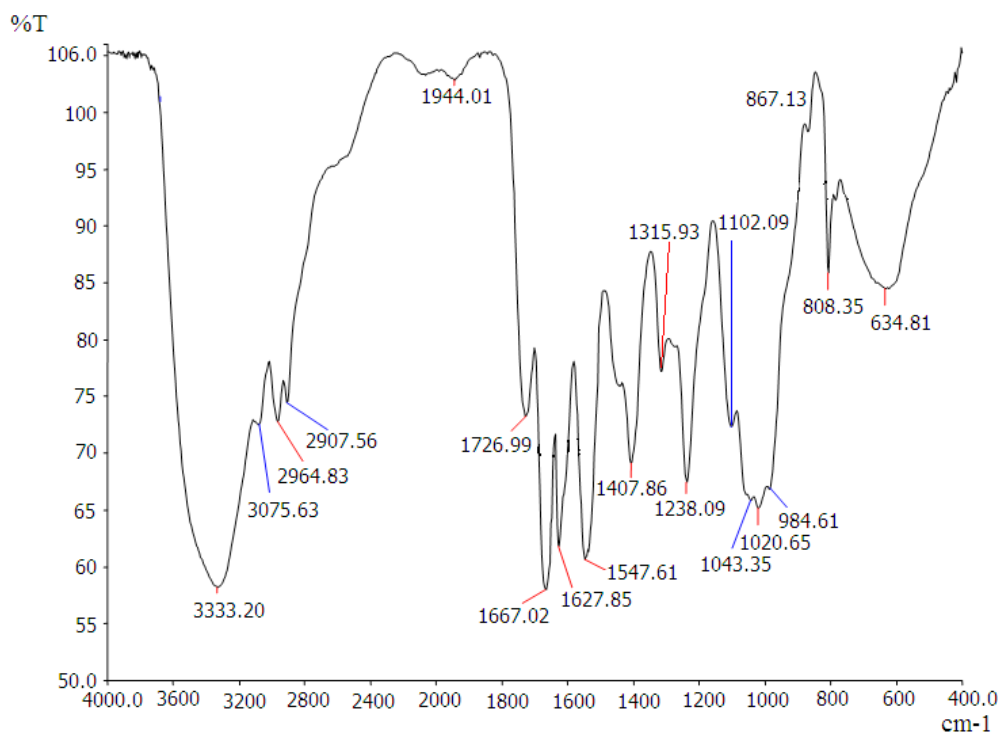


Figure 1. IR –spectrum of acrylamide — N — citric acid

Identification of the resulting monomer was performed to determine the elemental composition (C atoms, H, N), acid number, the calculation of molecular refraction and removing the IR and PMR spectra. The table shows the data obtained in the determination of the acid number, elemental composition and calculation of molecular refraction. IR monomer shown in Figure 1.

As can be seen from Figure 1, the IR spectrum of AA-N-MCA absorption bands in the 1627 cm^{-1} corresponding to the double bond and 1668 cm^{-1} stretching vibrations -SONH- group monomer. The intense absorption band at 1345 cm^{-1} corresponds to OH (carboxyl) group. The presence of hydroxyl groups in the AA-N-MCA confirms same characteristic absorption bands in the IR-spectra in space $3200\text{--}3600$ (OH) and 1100 cm^{-1} (C-OH). At 3753 cm^{-1} absorption band of hydroxyl groups linked with hydrogen bond, which indicates that the monomer is in solution as a dimer. The absorption band at 1720 cm^{-1} corresponds to the stretching vibrations of the carbonyl group of the carboxyl monomer.

The structure of the monomer was also confirmed the withdrawal of its H NMR (on the frequency of 400 MHz). The PMR spectrum of the solution of AA-N-MCA in heavy water the group of acrylic signals fragment present at 6.15 ppm (2H) and 5.875 ppm (1H) and two equivalent doublet splitting 14Hz belonging group -NCH₂-c protons centered at 2.9 ppm (equivalent 1H) and 2.75 ppm (axial 1H). The signal at 4.88 ppm HD belongs to the proton impurities in D₂O. The signals of the protons of the hydroxyl groups and -NH- do not appear because of deuterium exchange in D₂O medium.

Thus, spectroscopic study confirms the above obtained compound of formula.

It is obvious that one of the ways of obtaining polymers based on N-substituted amides is free radical polymerization of their unsaturated derivatives. Therefore, in order to obtain poly-AA-N-MLC research was carried out with radical polymerization of AA-N-MCA in aqueous solutions in the presence of a radical polymerization initiator hydroisobutylacetic dinithryle acid. Polymerization of the monomer was carried out for 10 hours at 60 °C. It was found that the solubility of the obtained polymer is strongly influenced by the monomer concentration in the reaction solution. Increasing monomer concentration in solution is above 10% leads to gelation, the resulting polymers strongly swell in water but do not dissolve. At lower concentrations formed polymers are readily soluble in water.

Thus, in this study we received a new AA monomer N-MCA-containing reactive carboxyl functional group. The structure of the resulting monomer identified a number of chemical and physical-chemical methods. By radical polymerization of AA-N-MCA in aqueous solutions and found that depending on the reaction conditions, may receive a water-soluble and water-swelling polymers.

Summary

new monomer — acrylamide -N- methylene citric acid was synthesized and its chemical structure was determined by chemical and physico-chemical methods. It shows ability of obtain on the base of these monomer some water- soluble and water- swelling polymers.

References:

1. Musayev U. N. Prospects of creation and application of a stimulus-sensitive polymers//Herald NUUz. –2003, Number 2, – P. 11–18.
2. Fong Liu, Marek W, Urban. Recent advances and Challenges in design stimuli –responsive polymers//Progress in polymer science, № 35, –2010, – P. 3–23.
3. Makhkamov M. A. pH-sensitive polymers: properties and applications//Herald NUUz, –2010. –P. 19.
4. Makhkamov M. A., Mukhamediyev M. G., Musayev U. N. Kinetics of radical polymerization of acryloyl-glycolic acid//Herald NUUz. – 2003, Number 3. – P. 51–56.
5. Makhkamov M. A., Mukhamediyev M. G., Musayev U. N., Radical Polymerization metacryloylglycolic acid//Tashkent, Herald NUUz. – 2005, Number 4, – P. 19–22.
6. March. J. Organic chemistry//– Tashkent, Mir, V2, –1988. – P. 370.

*Khazratkulova Sevara Musinovna,
National University of Uzbekistan
teaching assistant the Faculty of Chemistry
Gulomova Iroda Botirjonovna,
National University of Uzbekistan
teaching assistant the Faculty of Chemistry
E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru*

Synthesis of N-substituted acrylamides on the base natural oxiacids

Abstract: New monomers: acryl amide -N-methylen lactic acryl amide -N- methylen glycolic, acryl amide -N- methylen-citric acid was synthesized and its chemical structure was determined by physico-chemical methods. Water-soluble polymers on the base of this monomers were obtained.

Keywords: AA-N-MLA-acryl amide - N- methylen lactic acid; AA-N-MCA-acryl amide-N- methylen citric acid; AA-N-MGA-acryl amide-N- methylen glycolic acid.

*Хазраткулова Севара Мусиновна,
Национальный университет Узбекистана
ассистент факультета химии
Гулямова Ирода Ботирджоновна,
Национальный университет Узбекистана
ассистент факультета химии
E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru*

Синтез N замещенного акриламида на основе натуральной кислоты

Аннотация: Синтезированы новые мономеры: акриламидо-N-метилен молочной кислоты химическое строение которых идентифицировали физико-химическими методами. Показана возможность получения водорастворимых полимеров на их основе.

Ключевые слова: AA-N-ММА-акриламид-N-метилен молочной кислота; AA-N-МЛА-акриламид-N-метилен лимонной кислота; AA-N-МГА- акриламид - N- метилен гликолевой кислота.

Как известно природные оксикислоты, такие как гликолевая и молочная представляют собой бифункциональные соединения и широко используются как поликонденсационные мономеры. Полимеры этих соединений, (полигликолиды и полиактиды) не токсичны и не иммуногенны и в результате метаболических превращений в организме образуют CO_2 и H_2O . Поэтому они широко используются в медицине для изготовления шовных хирургических нитей и получения пролонгированных лекарственных форм [1].

Ранее проведенные исследования по синтезу мономеров и карбоцепных полимеров на основе гликолевой оксикислоты показали их перспективность. Полимеры, синтезированные на основе акрилового эфира гликолевой кислоты проявляли рН — чувствительные свойства и обладали малой токсичностью и были неаллергены [2]. Поэтому синтез новых мономеров и полимеров на основе природных оксикислот представляет определенный научный интерес.

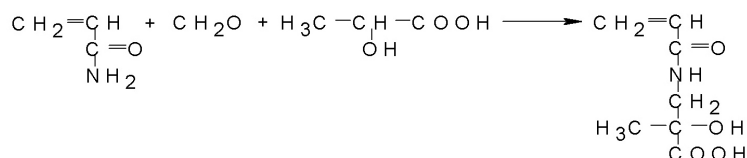
В работе впервые были синтезированы N-замещенные акриламиды на основе гликолевой, молочной и лимонной кислот. При синтезе акриламидо N-метилен молочной (AA-N-ММК), акриламидо N-метилен лимонной (AA-N-МЛК) и акриламидо N-метилен гликолевой кислот (AA-N-МГК) использована реакция Манниха [3]. В данной реакции происходит взаимодействие акриламида с формальдегидом в результате которого образуется метилолакриламид, который далее последний взаимодействует с природной оксикислотой и в результате выделения воды образуются соответствующие N-замещенные акриламиды оксикислот по следующей схеме:

AA-N-МГК представляет собой бесцветную вязкую жидкость с характерным запахом, а AA-N-ММК представляет собой красноватую густую жидкость, а AA-N-МЛК светло желтую вязкую жидкость. Они растворяются в воде, спирте, эфире, диоксане и т. д., но не растворяются в неполярных растворителях. При изучении зависимости выхода мономеров

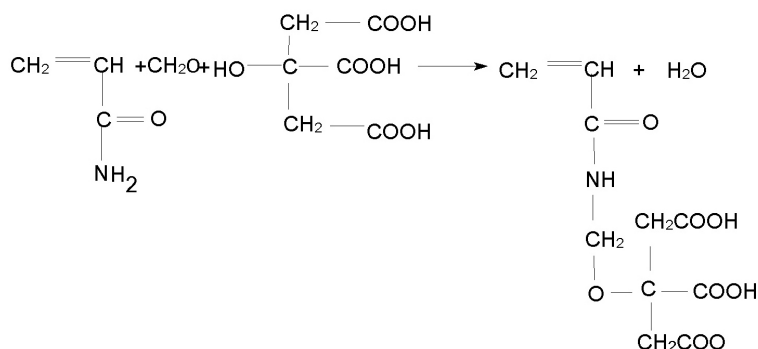
от соотношения исходных реагентов установлено, что наибольший выход (до 62%-75%) мономеров наблюдается при эквимольных соотношениях исходных компонентов. Наиболее приемлемым условием синтеза мономеров является одновременная загруз-

ка исходных компонентов и нагревание реакционной смеси при 60 °С в течении 3 часов при постоянном перемешивании [4–7]. Некоторые физико-химические показатели полученных мономеров представлены в таблице 1.

акриламидо-N-метилден-молочная кислота



акриламидо-N-метилден-лимонная кислота



акриламидо-N-метилден-гликолевая кислота

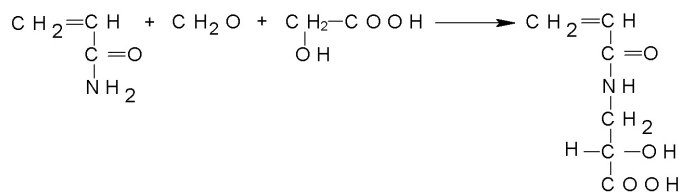


Таблица 1. – Некоторые физико-химические показатели акриламидо-N-метилден- гликолевой, акриламидо- N-метилден лимонной и акриламидо-N-метилден-молочной кислот

Мономер	MR, см ³ /г		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ г/см ³	Элементный состав %							
	найд	выч			C		H		N		Кис. число	
AA-N-ММК	41,5	42,0	1,4312	1,05	найд	выч	найд	выч	найд	выч	найд	выч
AA-N-МГК	36,6	37,1	1,3435	1,12	44,5	45,0	6,3	6,8	8,5	8,8	230	231
AA-N-МЛК	79,6	80,1	1,5102	1,31	43,6	48,0	4,7	4,9	5,1	5,4	172	174

Химическое строение синтезированных мономеров идентифицировали с помощью ИК-спектров, расчетами молекулярной рефракции, определением кислотного числа методом потенциометрического титрования. В ИК-спектрах AA-N-МГК, AA-N-МЛК и AA-N-ММК наблюдаются полосы поглощения в области 1620 см⁻¹, соответствующие двойной связи и 1680 см⁻¹ валентным колебаниям -CONH- группы мономера. Полоса поглощения в широком интервале 1050–1300 см⁻¹ соответствует сложноэфирной

связи в молекуле AA-N-МГК. Интенсивная полоса поглощения в области 1345 см⁻¹ соответствует -ОН карбоксильной группе, а 1720 см⁻¹ карбонилу карбоксильной группы оксикислоты. При 3753 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения соответствующая гидроксильным группам связанным водородными связями, которая свидетельствует о димеризованном состоянии мономера. Интенсивные деформационные колебания -ОН группы вблизи 1100 см⁻¹ и валентные колебания С=О связи карбоксильной группы в обла-

сти 1210 см^{-1} доказывают присутствие карбоксила и гидроксила. Полоса поглощения вблизи 1690 см^{-1} характеризует валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ -связи, сопряжённой с $\text{C}=\text{O}$ группой.

Радикальной полимеризацией АА-N-ММК, синтезированы его гомополимеры, которые представляют собой твёрдые вещества красно-жёлтого цвета, АА-N-МГК представляют собой порошкообразные вещества белого цвета а АА-N-МЛК представляют собой порошкообразные вещества бело-жёлтого цвета. Растворимость полученных полимеров определяется условиями полимеризации. При больших концентрации раствора мономера (более 10%) или при полимеризации в водном растворе в присутствии инициатора персульфата калия полученные полимеры ограниченно набухают в воде. Полимеры синтезированные в изопропиловом спирте и присутствии инициаторе динитрила -азо-изомасляной кислоты, а также при полимеризации в разбавленных водных растворах мономеров хорошо растворимы в воде.

Таким образом реакцией Манниха впервые синтезированы ряд мономеров на основе природных оксикислот: акриламидо N-метилена молочной, акриламидо N-метилена лимонной и акриламидо N-метилена гликолевой кислоты, способные образовывать водонабухающие и водорастворимые полимеры.

Экспериментальная часть

а) Синтез мономеров

Акриламид N — метилена гликолевой кислоты (АА-N ГК). В двухгорлую колбу с мешалкой помещали 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 3 г (0,1 моль) формалина, 7,6 г (0,1 моль) гликолевой кислоты и 0,03 г (0,002 моль) гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 333 К 3 часа. Из полученного продукта выпаривали воду с помощью водоструйного насоса при температуре 333 К. Целевой продукт очищали от непрореагировавших компонентов последовательной экстракцией четырёххлористым углеродом

и хлороформом. Мономер представляет собой порошкообразные вещества белого цвета. Выход продукта составил 62%.

Акриламид N — метилена молочной кислоты (АА-N-МК). В двухгорлую колбу с мешалкой помещали 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 3 г (0,1 моль) формалина, 9 г (0,1 моль) молочной кислоты и 0,03 г (0,002 моль) гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 333 К 3 часа. Из полученного продукта выпаривали воду с помощью водоструйного насоса при температуре 333 К. Целевой продукт очищали от непрореагировавших компонентов последовательной экстракцией четырёххлористым углеродом и хлороформом. Мономер представляет собой красно-жёлтой, вязкую жидкость с характерным запахом. Выход продукта составил 70%.

Синтез акриламидо-N — метилена лимонной кислоты (АА-N-МЛК). В двухгорлую колбу с мешалкой помещали 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 22,8 г (0,1 моль) формалина, 1,92 г (0,1 моль) лимонной кислоты и 0,03 г (0,002 моль) гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 60°C 3 часа. Из полученного продукта выпаривали воду с помощью водоструйного насоса при температуре 60°C . Выход продукта составил 62%. Мономер представляет собой жёлтой, вязкую жидкость с характерным запахом.

б) Синтез полимеров

Полимеризацию полученных мономеров проводили в водном растворе в стеклянных ампулах. После загрузки ампул необходимым количеством исходных реактивов, ампулы дегазировали в вакууме до остаточного давления 10^{-3} мм.рт.ст., отпаивали и полимеризовали в термостате при температуре 333 К. Концентрация мономера составляла 5%, а концентрация инициатора 1%. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты. Полученные полимеры были выделены осаждением в изопропиловом спирте и подвергались сушке под вакуумом в эксикаторе до постоянной массы.

Список литературы:

1. Synthetic polymers for biotechnology and medicine/Editor Ruth Freitag. 2003, Eureka.com, Austin, Texas USA, P. 163.
2. Мусаев У.Н., Джахангиров Ф.Н., Режепов Ж., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Синтез и исследование гидрогелей полиакрилоилгликолевой кислоты//Наука о полимерах 21-му веку: Тез. докл. Четвертой всероссийской Каргинской конф. – (Москва, 29 янв-2 февр. 2007). Москва, 2007. – С. 196.
3. Марч Дж. Органическая химия. «Мир», Т. 2, 1988, С. 370.
4. Махкамов М.А.//Синтез и свойства рН-чувствительных полимеров на основе гликолевой кислоты, Дисс. хим-наук 2008., С. 122.
5. Препаративная органическая химия; под ред. Абрамова В.А. и Цветкова Н.Ф. – Химия, 1964. – 908 с.

6. Махкамов М. А., Атаханов А. А, Мухамедиев М. Г, Мусаев У.Н. К синтезу ненасыщенных производных природных оксикислот//Химия природных соединений. – Ташкент, 2001. – Спец. вып. – С. 8–9.
7. Попович С. Н., Чупов В. В., Платэ Н. А. Межд. конф. «Фундаментальные проблемы науки о полимерах». Москва. 21–32 янв. 1997. Тез. докл. С. 2–72//РЖ Химия. 1998. – С. 243.

Inatova Maksuda,
teacher, Jizzakh State Pedagogical Institute
Alimova Dilnoza,
undergraduate chemistry National
University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek faculty,
Smanova Zulayxo,
Dr., assistant Professor Faculty of Chemistry, National
University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
E-mail: smanova. chem@mail.ru, yaxshiyeva 67@mail.ru

Immobilized reagents for determination of metal ions

Abstract: Spend immobilization reagents studied their kinetics and optimal conditions of immobilization and complexation of cobalt ions.

Keywords: immobilization, nitrozonafolov derivatives, heavy and toxic metals.

Инатова Максуда Сагдуллаевна,
преподаватель, Джиззакский государственный
педагогический институт,
Алимова Дилноза Бегимматовна,
магистрант химического факультета НУУз,
Сманова Зулайхо Асаналиевна,
д. х.н., доц химического факультета,
Национальный университет Узбекистана
имени Мирзо Улугбека
E-mail: smanova. chem@mail.ru, yaxshiyeva 67@mail.ru

Иммобилизованные реагенты для определения ионов металлов

Аннотация: Проведена иммобилизация реагентов, изучена их кинетика и найдены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования ионов кобальта.

Ключевые слова: иммобилизация, производные нитрозоафтолов, тяжелые и токсичные металлы.

Целью данной работы является разработка сорбционно-спектроскопических методик определения кобальта, иммобилизацией на волокнистых носителях синтезированных новых органических реагентов на основе производных нитрозоафтолов, улучшение с их помощью метрологических характеристик этих методик определения кобальта при анализе природных объектов и промышленных материалов.

Снижение предела обнаружения достигается концентрированием определяемых ингредиентов из относительно большого объема раствора в фазе сорбента. В отличие от экстракционного концентрирования,

сорбционные методы не требуют использования органических растворителей, а потому безопасны для здоровья [1]. Сами сорбенты нетоксичны и хорошо отделяются от раствора фильтрованием, что делает анализ более экспрессным.

Нитрозоафтол взаимодействует со многими металлами с образованием комплексов, поэтому этот реагент является одним из менее избирательных реагентов. Однако для увеличения избирательности синтезированы новые реагенты на основе нитрозоафтола: 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафтальдегид, 4-бром-2-нитрозо-1-нафтол, 4-гидрокси-3-нитрозон

афталин-1-сульфокислота внедрением в молекулу реагента атомов брома, сульфогруппы и другие [2]. Например, при переходе от нитрозоафтаола к галогензамещенным например 4-бром-2-нитрозо-1-афтаолу) новые реагенты становятся более специфичными, избирательность их улучшается, так как они приобретают способность взаимодействовать в более кислых средах и с меньшим числом ионов.

Так введение сульфогруппы в молекулу нитрозоафтаола способствует повышению растворимости реагента в воде. Так, был синтезирован реагент 4-гидрокси-3-нитрозоафталин-1-сульфокислота [3], который с ионами кобальта (II) образует интенсивно-синий растворимый комплекс. Некоторые катионы с этим реагентом образуют нерастворимые соединения, поскольку солеобразование у них проходит по сульфогруппе.

Повышение избирательности при модифицировании реагента связывают с изменением стерических факторов в молекуле нитрозоафтаола. При pH 4–5 нитрозоафтаол дает реакцию со многими элементами, в том числе с ионами кобальта, никеля, железа, меди и цинка, в то время как синтезированный нами 2-гидрокси-3-нитрозо-1-афтаальдегид не взаимодействует с медью и цинком. В тоже время новый реагент 2-нитрозо 4-изоамил афтаол-1 взаимодействует и с медью и цинком. Изоамильная группа создает пространственные препятствия для размещения иона с большим радиусом в хелатном кольце. В то же время медь и цинк, которые проявляют более сильное сродство к азоту, реагируют с 2-нитрозо 4-изоамил афтаолом-1 [4]. Предположение о том, что здесь играют роль пространственные препятствия, а не просто введение изоамильной группы, подтверждается изучением свойств 2-нитрозо 4-изоамил афтаола-1. Этот реактив взаимодействует с металлами подобно незамещенному нитрозоафтаолу, так как изоамильная группа в этом случае находится довольно далеко от гетероциклического азота.

Улучшение избирательности обусловлено тем, что при иммобилизации органические реагенты благодаря геометрическим особенностям закрепления лиганда на поверхности носителя в ряде случаев изменяют свои комплексообразующие свойства, например денатность. Можно полагать, что модифицированные сорбенты наиболее эффективно извлекают ионы металлов, которые образуют с иммобилизованным реагентом ионные ассоциаты или комплексы с соотношением металл: лиганд, равным 1:1. В этом случае сводятся к минимуму стерические затруднения, об-

условленные фиксацией лиганда на поверхности сорбента.

Комплексы металлов с иммобилизованными 2-гидрокси-3-нитрозо-1-афтаальдегидом и 2-нитрозо 4-изоамил афтаолом-1 в отличие от их реакций в растворе являются также и более устойчивыми.

Подбор оптимального значения сорбции ионов кобальта (II) в зависимости от pH. Так как лиганды являются слабыми анионами, комплексообразующая способность нитрозоафтаола сильно зависит от pH среды. Это весьма важно для избирательного осаждения нитрозоафтаольных комплексов кобальта, поскольку, чем меньше константа устойчивости комплекса, тем выше должен быть pH раствора для удовлетворительного его осаждения. Кроме того, избирательность, которая достигается регулированием pH, можно еще больше увеличить, применяя подходящие маскирующие реагенты.

При низких значениях pH (в кислой среде) ионы кобальта (II) находятся в гидратированной форме. Это обеспечивает высокую скорость сорбции, но низкую степень извлечения на немодифицированных носителях. На модифицированных носителях процесс сорбции кобальта (II) протекает следующим способом. При повышении значения pH в растворе протекает образование гидроксида кобальта (II). В таком случае скорость сорбции увеличивается. По видимому, при этих условиях облегчается зародышеобразование, например гидроксида кобальта (II), что приводит к образованию более мелкой дисперсной системы. Глобулярный механизм сорбции становится более эффективным, что доказано максимальной степенью извлечения ионов кобальта в более щелочной среде на немодифицированных носителях.

Сорбент, полученный иммобилизацией 2-нитрозо 4-изоамил афтаола-1 на анионит СМА-1, после контакта с раствором кобальта приобретает зеленую окраску. Фильтрат прозрачен. Однако, начиная с pH 8,5, окраска фильтрата становится слабозеленой. При этом интенсивность окраски сорбента значительно уменьшается.

Динамика изменения сорбции ионов кобальта на анионите СМА-1, иммобилизованном 2-нитрозо 4-изоамил афтаолом-1 и 2-гидрокси-3-нитрозо-1-афтаальдегидом и скорость сорбции ионов кобальта исследовали методом ограниченного объема раствора. Для этого в серию пробирок с навесками сорбента массой 0,1 г вводили 10 мл модельного раствора с определенной концентрацией и выдерживали от 2 мин до 1-го часа при постоянном помешивании.

Через определенные промежутки времени жидкие фазы подвергались анализу фотометрическим способом, как это описано ранее. Кинетику сорбции изучали при выбранном оптимальном значении рН. Значение рН в растворах устанавливали 0,1 н раствором хлористоводородной кислоты, уксусной кислотой и разбавленным раствором аммиака.

Результаты экспериментов показали, что для достижения максимального извлечения кобальта при оптимальном значении рН, необходимо 10–15 мин,

независимо от исходной концентрации ионов кобальта в жидкой фазе. При большем времени контакта степень извлечения остается постоянной, что свидетельствует об установлении сорбционного равновесия.

Авторы выражают свою глубокую благодарность профессору М. Г. Мухамедиеву и д. х. н. Д. А. Гафуровой за предоставленные волокнистые сорбенты, а также Нурмухаммадову Ж., Тожимухамедову Х. С. за синтезированные реагенты.

Список литературы:

1. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии М. 1971 г. – С. 228.
2. Климакова Я. И., Шпенель И., Беляев И. В., Селективные методы синтеза орто-нитро и нитрозофенолов. М.; 1990, – С. 112–116.
3. Nurmukhammadov J.Sh., Smanova Z. A., Tadjimukhamedov H.S, Inatova M. S. Synthesis o-nitrosophthols and their application in analytical chemistry//The Advanced Science. USA, – issue 10, –2013, – P. 16–22.
4. Nurmukhammadov J., Smanova Z. A., Tojimukhamedov H. S., Inatova M. S. Synthesis and properties of a new analytical reagent, 2-hydroxy-3-nitrosophthalene-1-carbaldehyde//Russian Journal of Organic Chemistry 2014, Volume 50, Issue 6, P. 895–897.

Teshabayeva Elmira, associate professor

Vapayev Murodjon, applicant

*Akhmadzhon Ibadullayev,
professor, Tashkent chemical*

technological institute, Uzbekistan

E-mail: Ulug85bek77@mail.ru

Modification of mineral fillers and their influence on properties of rubbers

Abstract: Results of researches of ways of modification of functional ingredients of a kaolin, vollastonit, bentonite, clay natural burned and a phosphite which purposeful use has allowed to develop technology of receiving composite elastomeric materials and products with the set structure and properties are given in this article. The consistent patterns of structural changes of mineral fillers at heat treatment leading to increase in oil-absorption power, a specific surface and concentration of free radicals are determined. The interrelation between structural characteristics, the nature of a surface of the fillers modified the aluminiumsilikats and macromolecules of rubber is found.

Keywords: Modification, Elastomeric compositions, technology, mineral filler, rubber.

Тешабаева Элмира Убайдуллаевна, доцент

Вапаев Муроджон Дусумматович, соискатель

Ахмаджон Ибадуллаев, профессор

*Ташкентский химико-технологический
институт, Узбекистан*

E-mail: Ulug85bek77@mail.ru

Модификация минеральных наполнителей и их влияние на свойства резин

Аннотация: В данной статье приводятся результаты исследований путей модификации функциональных ингредиентов каолина, волластонита, бентонита, глина естественная жженная и фосфогипса, целенаправленное

использование которых позволило разработать технологию получения композиционных эластомерных материалов и изделий с заданной структурой и свойствами. Установлены закономерности структурных изменений минеральных наполнителей при термообработке, приводящие к увеличению маслосъемности, удельной поверхности и концентрации свободных радикалов. Обнаружена взаимосвязь между структурными характеристиками, природы поверхности модифицированных алюмосиликатных наполнителей и макромолекул каучука.

Ключевые слова: модификация, эластомерные композиции, технология, минеральный наполнитель, резина.

Введение. На территории Республики Узбекистана имеются крупные месторождения алюмосиликатных и карбонатных наполнителей, такие как каолин, волластонит, бентонит и др. Другим видом неорганического и органического сырья, представляющим несомненный интерес для резиновой промышленности, является фосфогипс. Перечисленные сырьевые материалы неоднородны по химико-минералогическому и гранулометрическому составу и требуют всестороннего изучения физико-химических свойств, с целью выявления их поведения в процессе смешения и формирования эластомерных композиционных материалов с заданной структурой и свойствами.

Объекты и методы исследования. На основе анализа данных многочисленных исследований и экспериментальных результатов установлено, что каолин, волластонит, бентонит, глина естественная жженая и фосфогипс месторождения Республики Узбекистан непосредственно, без предварительных обработок и соответствующих химических модификаций не могут быть использованы в производстве резино-технических изделий. Они содержат до 5% оксида железа до 30% воды, которые отрицательно влияют на технологические и физико-механические свойства эластомерных композиций и изделий из

них. А основным требованием, предъявляемым к этим материалам, является, их содержание не более 0,3%. После электромагнитной сепарации и сушки при 373-426К содержание оксидов металлов уменьшается лишь до 2,2%, а количество связанной воды уменьшается до 15% [1–7].

Результаты и обсуждения. Для повышения магнитной восприимчивости слабомагнитных оксидов металлов (в основном Fe_2O_3) и удаления связанной воды в составе исследуемых наполнителей, был применен метод термической обработки. Обработка минеральных наполнителей проводилась в течении различного времени и температурах, затем осуществлялась очистка на электромагнитном сепараторе. Из данных таблицы 1 видно, что для достижения более высокой степени очистки минеральных наполнителей, следует подвергать предварительной электромагнитной сепарации с последующей термообработкой при $T=1000-1273$ К в течении 60 минут и электромагнитной очистке. Достаточно высокая степень очистки указанным способом связана с тем, что в процессе температурного воздействия при 950 К ионы железа из парамагнитного состояния (Δ -формы Fe_2O_3) переходят в ферромагнитную (Γ -форму Fe_3O_4).

Таблица 1. – Влияние времени и температуры обработок на степень очистки минеральных наполнителей от оксидов металлов

		Содержание оксидов металлов, %				
До электромагнитной очистки	После электромагнитной очистки	Время термообработки, мин.				
		Темп. обр. К	20	40	60	80
5,7	2,22	773	2,20	2,18	1,99	1,90
		973	2,07	1,91	1,56	1,50
		1173	1,98	1,02	0,21	0,20
		1373	1,25	0,98	0,19	0,19

Деривотографические исследования также показали, для глубокого обезвоживания каолина достаточно термическая обработка минерала при температурах $T=773-823$ К. В случае бентонита, удаление адсорбированной воды протекает даже при 363–463 К и зависит от вида катиона. Удаление воды и образования безводных глин происходит при температурах, 933–983 К.

Производственный отход фосфогипс (ФГ) по химическому составу отличается от традиционных

минеральных наполнителей и содержит в основном, $CaSO_4$, SiO_2 , H_2O , P_2O_5 и другие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. По данным рентгеноструктурного анализа в состав кристаллической решетки ФГ входит кристаллизационная вода, которая теряется при его нагревании выше 423 К, максимальное удаление воды из ФГ происходит в процессе термообработки при температуре 473 К. В этих условиях одновременно имеет место структурное

превращение, на что указывает исчезновения линий $d=5,96; 4,25 \text{ \AA}$ и появление линии $d=3,49 \text{ \AA}$, на дифрактограмме. Последняя относится к образовавшемуся ангидриду. Повышение температуры до 773 К и выше приводит к более интенсивному появлению линий, характерных для ангидрида. В интервале же температур 1073-1273 К ФГ полностью переходит в ангидридное (безводное) состояние. Исходя из этого, нами был выбран, интервал температуры прокаливании ФГ 1073-1273 К. Исследования показали (табл.2),

что при термообработке таких природных минералов как Ангренский каолин, фосфогипс, бентонит, воластонит, глина естественная жженая при 1000–1273К также имеет место структурные изменения, увеличения маслосемкости и удельной геометрической поверхности. С помощью метода ЭПР было установлено повышение концентрации свободных радикалов, свидетельствующих об образовании парамагнитных центров в исследуемых образцах.

Таблица 2. – Изменения удельной геометрической поверхности и маслосемкости минеральных наполнителей в зависимости от условиях термообработки, при 1273 К, в течение 60 минут

Наименование показателей	Показатели*									
	До термообработки					После термообработки				
	Б	АК	ВЛ	ГЛЕЖ	ФГ	МБ	МАК	МВ	ГЛЕЖ	МФГ
$S_{уд}$, м ² /г	29,1	21,2	2,1	18,3	2,2	35,4	24,2	2,9	22,2	2,9
Маслоёмкость мл/100г:										
– льняное	32,0	21,0	7,48	21,3	16,4	34,1	27,0	9,46	24,5	17,9
– вазелиновое	38,2	28,0	10,2	20,3	24,6	44,2	34,0	12,3	27,1	26,4
– ДБФ	36,4	25,2	11,9	18,1	26,2	43,0	31,5	14,3	24,3	27,6

* Исходный Б-бентонит, АК-ангренский каолин, ВЛ-воластонит, ГЛЕЖ-глина естественная жженая, ФГ-фосфогипс. Модифицированный МБ-бентонит, МАК-ангренский каолин, МВ-воластонит, МФГ-фосфогипс.

Обнаружено также существенное отличие модифицированных наполнителей по диспергируемости и распределению частиц модифицированных наполнителей в эластомерной матрице, по сравнению с немодифицированными. Лучшая диспергируемость и, соответственно, наибольшая степень равномерности распределения частиц наполнителя характерно для резиновых смесей, наполненных модифицированными наполнителями.

Методом статической адсорбции из разбавленных растворов, были изучены эластомеры с целью выявления особенностей взаимодействия макромолекул различных каучуков с частицами модифицированных минеральных наполнителей. Было установлено, что модифицированные минеральные наполнители обладают большей адсорбционной активностью к макромолекулам каучука по сравнению с немодифицированными. По-видимому, данный эффект обусловлен возрастанием их удельной поверхностью и концентрации активных центров. Обнаружено, что модифицированный фосфогипс, точно также как и мел, проявляет малую адсорбционную способность, следовательно, можно заключить, что эти материалы обладают одинаковой удельной поверхностью. Замечено, что в зависимости от типа эластомера, значение максимальной величины адсорбции наполнителей существенно изменяется.

В результате проведенных экспериментальных исследований была установлена следующая последовательность расположения исследуемых минеральных наполнителей по адсорбционной активности к макромолекулам каучука:

$$\text{МБ} > \text{МАК} > \text{ГЛЕЖ} > \text{МВ} > \text{МФГ}$$

Установлено, что производственные смеси, наполненные модифицированным ангренским каолином и воластонитом, по эксплуатационным свойствам не отличаются от серийных композиций до содержания 50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Однако, при высоких степенях наполнения наблюдается заметное снижение пластичности, возрастание жесткости по Дефо резиновых смесей и твердости композитов. В то же время эксплуатационные свойства композиций, в 1,6–1,8 раза превышают соответствующие показатели композитов, наполненных не модифицированными наполнителями. Это соответствует результатам исследований на модельных смесях.

В случае использования глина естественная жженая в производственных смесях введя ≥ 30 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, наблюдается заметное снижение пластичности и повышение вязкости резиновых смесей, по сравнению серийно применяющегося каолина. При этом для увеличения пластичности и уменьшения вязкости в рецептурах увеличивали содержание пластификаторов и мягчителей до 15–20%

Оказалось, что эксплуатационные свойства резин, содержащих глина естественная жженная в 1,2–1,6 раза выше, чем таковых в случае серийного каолина. Учитывая то обстоятельство, что наполненные эластомерные композиции глина естественная жженная имеют большую конфекционную клейкость, которые позволяли получать армированные резино-технические изделия, без применения дополнительных клеящих материалов.

Исследования с производственными смесями модифицированным бентонитом вместо белой сажи БС-50 и БС-75 позволили найти совершенно новые возможности для получения резино-технических изделий. Так, например, регулируя количеством модифицированного бентонита и других ингредиентов в смеси можно добиться максимальную износостойкость материала. Этот путь совершенно недоступен для БС-50. Так, заменяя 70 мас. ч. БС-50 на 100 мас. ч. модифицированного бентонита, можно сохранить износостойкость, тогда как увеличение содержания БС-50 до 100 мас. ч. ведет к потере на 25% износостойкости. Было установлено, что модифицированный бентонит можно заменить БС-75 до 80%.

Итак, можно заключить, что модифицированный бентонит полностью заменяет БС-50 и до 80% БС-75 в рецептурах резиновых смесей для получения резинотехнических изделий. При этом следует обязательно увеличить содержание пластификаторов на 3–5%, что необходимо для улучшения диспергирования наполнителя и ряда технологических свойств резиновых смесей.

В случае использования модифицированного фосфогипса в качестве наполнителя в производственных смесях было установлено, что он ведет себя как обычный наполнитель, подобно серийно применяемому мелу. При этом технологические и эксплуатационные свойства эластомерных композиций, содержащих модифицированный фосфогипс и мел, практически идентичны.

Таким образом разработана технология процесса физико-химической модификации каолина, бентонита, волластонита, фосфогипса и т. п., пригодных в качестве наполнителя для производства композиционных материалов. Показано, что термообработка минеральных наполнителей при 973–1273 К приводит к существенным структурным изменениям, в частности увеличению их маслосъемности и удельной геометрической поверхности, обусловленное протеканием теплофизических процессов. При этом также был обнаружен рост концентрации свободных радикалов, приводящих к образованию парамагнитных центров в процессе термообработки, которые явились основой для оценки ряда свойств системы эластомер-наполнитель.

Выявлены особенности взаимодействия макромолекул каучуков различной природы с разработанными модифицированными минеральными наполнителями. Установлена взаимосвязь между структурно-адсорбционной активностью наполнителей с технологическими и физико-механическими свойствами полученных эластомерных композиций.

Список литературы:

1. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Уральский И.Л., Горелик Р.А. Использование волластонита в качестве наполнителя в резиновых смесях // Ж. Каучук и резина. 1984. – №8. – С. 20–22.
2. Юсупбеков А.Х., Ахунджанов Д.Б., Абдурашидов Т.Р., Ибадуллаев А., Горелик Р.А., Уральский М.Л. Новые перспективные минеральные наполнители для резиновых смесей. / Препринт доклада на Международной конференции по каучуку и резине «Rubber-84». – Москва. – 1984. – т. 3. – 94 с.
3. Ибадуллаев А. Физико-химическая модификация композиционных эластомерных материалов полифункционального назначения // Ж. «Композиционные материалы». – №1 – 2000. – С. 48–53.
4. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Таджибаева Г.С. О влиянии волластонита на термоокисление к деструкцию эластомеров // ДАН РУз. – 1995. – № 1. – С. 32–34.
5. Юсупов А.М., Ибадуллаев А., Негматов С.С., Таджибаева Г.С. Усиление эластомеров со структурно химическим модифицированным бентонитом // Ж. «Композиционные материалы». – 2001. – №2. – С. 47–50.
6. Ибадуллаев А., Негматов С.С., Хайдаров И.Ю., Тешабаева Э.У. Влияние дисперсных наполнителей на вязкоупругие свойства не вулканизированных эластомеров // Ж. «Композиционные материалы». – №2. – 2003. – С. 5–7.
7. Ибадуллаев А. Исследование и разработка эффективной технологии получения высококачественного наполнителя кизилгия для композиционных эластомерных материалов // Ж. «Композиционные материалы». – №3. – 2003. – С. 35–37.

*Islamova Saida Turg'unovna,
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Ph D (assistant teacher), the faculty of Management
and professional education
E-mail: fozilov_2004@mail.ru*

*Ubaydullayev Obid Kaxromon ug'li,
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Student of management product quality, the faculty
of Management and professional education,*

*Ibraximov Temur Tulqin ug'li,
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Student of management product quality,
the faculty of Management and professional education*

Identification of paints gas chromatography

Abstract: We studied the physicochemical parameters automotive paints with a gas chromatograph. Developed new code numbers for automotive paints, capable of protecting the economic interests of Uzbekistan in international relations.

Keywords: painting material, product line, automotive paint, commodity nomenclature of foreign economic activity, identification of automotive paints, physic-chemical parameters of automotive paints, gas chromatograph Agilent 7890B, the new code numbers for automotive paints.

*Исламова Саида Тургиновна,
Ташкентский химико-технологический институт,
Ph D (ассистент учителя), факультет менеджмента
и профессионального образования
E-mail: fozilov_2004@mail.ru*

*Убайдуллаев Обид Кахромонгли,
Ташкентский химико-технологический институт,
Студент качества продукции менеджмента, факультет
менеджмента и профессионального образования,*

*Ибрагимов Темур Тулқин уг'ли,
Ташкентский химико-технологический институт,
Студент качества продукции управления,
факультет менеджмента и профессионального образования*

Идентификация лакокрасочных материалов газовой хроматографии

Аннотация: В работе изучены физико-химические показатели автомобильных красок с помощью газового хроматографа. Разработаны новые кодовые номера для автомобильных красок, способных защитить экономические интересы Узбекистана в международных отношениях.

Ключевые слова: лакокрасочный материал, номенклатура товаров, автомобильные краски, товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности, идентификация автомобильных красок, физико-химические показатели автомобильных красок, газовый хроматограф Agilent 7890B, новые кодовые номера для автомобильных красок.

Введение. Целью данной работы является изучение физико-химических показателей автомобильных красок с помощью газового хроматографа, создание классификации товаров на основе всестороннего анализа кодовых номеров по товарной номенклатуре

внешнеэкономической деятельности (ТН ВЭД РУз) автомобильных красок, разработка новых кодовых номеров автомобильных красок, способных защитить экономические интересы Узбекистана в международных отношениях.

Правильная классификация и сертификация товаров на основе их химического состава обеспечивает строго выверенную кодификацию по товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности (ТН ВЭД). Лакокрасочные покрытия представляют собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из пленкообразователей, пигментов, наполнителей, растворителей и других компонентов, обеспечивающих технологические и функциональные свойства покрытий [1].

Основу лакокрасочных покрытий составляют полимерные пленки преимущественно органической природы. Химическая классификация лакокрасочных покрытий основывается на природе пленкообразующего вещества лакокрасочного материала (состава), из которого оно изготовлено. Так, выделяют эпоксидные, полиакрилатные, кремнийорганические, масляные и другие покрытия. По составу лакокрасочные покрытия подразделяются на одно- и многослойные; последние, в свою очередь, могут быть однородными и разнородными, т. е. изготовленными из одного или из разных по химической природе лакокрасочных материалов [2].

Основная масса лакокрасочных материалов, являющихся объектами контроля в криминалистике, по своему назначению может быть условно разделена на следующие группы: -лакокрасочные материалы для окраски транспортных средств (наземных, воздушных и водных), приборов и аппаратов (лаки, порошковые краски, эмали, грунтовки и шпатлевки); -строительные (в том числе бытовые) краски и лакокрасочные материалы (масляных, порошковые и водоэмульсионные краски, шпатлевки, замазки и мастики); — художественные краски (грунтовки, масляные краски, акварели и гуаши). Художественные краски так же часто относят к экспертизе материалов и документов [3].

Объекты и методы исследования. Нами изучены характеристики, физико-химические показатели 3 видов автомобильных красок в СП ООО «Уз-Донгжу Пэинт Ко».

48 L-краска входит в состав АНТ-000 BASE COAT MEDIUM SOLID — это основное покрытие со средним содержанием твердых частиц на основе полиэфирно-меламиновых смол, применяемые для окраски кузовов автомобилей в комплекте с бесцветным лаком, которые обеспечивают декоративный вид покрытия на уровне современных требований.

GVL_MET это краска из группы АМТ-000 SOLID BASE COAT ENAMEL — это верхнее эмалевое покрытие на основе полиэфирно-меламиновых смол

со смесью атмосферостойкими пигментами, применяемые для окраски кузовов автомобилей в комплекте с бесцветным лаком, которое обеспечивает создание отличной и прочной внешности над различными промежуточными покрытиями.

GCW-краска входит в состав ВР-410 АСМЕЛ TOP COAT – является быстровысыхаемой краской, состоящей из термоустойчивой акриловой и бутилмеламиновой смолы в смеси с атмосферостойкими пигментами. Это обеспечивает хорошую стойкость для внешнего применения, отличную адгезию, устойчивость к шлифованию, стойкость к химическим и атмосферным воздействиям.

Исследование проводилось на газовом хроматографе «Agilent Tech.7890B. GCSystem» с программным обеспечением. Газовый хроматограф (компания Agilent Tech) масс селективный детектор с пиролитическим устройством находит все большее применение в промышленности и органической химии для распознавания и количественного и структурного анализа неизвестных соединений [4; 5; 6].

Полученные результаты и их обсуждение. Тщательно смешивается образец. Масса навеска образца 1–3 мкг. Пробу можно вводить во впускные каналы с помощью автоматического пробоотборника (например, автоматического пробоотборника для жидких материалов или парофазного пробоотборника Agilent) или вручную с помощью шприца [4]. Образец вводится на кварцевую трубку, после этого ставится на пиролитическую приставку. Образец удерживается в пиролитической приставке в температуре 750 °С, чтобы все органические компоненты краски переходили на газовый режим. А потом образец отправляют в хроматограф. Анализы проводятся в газовом хроматографе. Параметры устанавливаются в соответствии с первыми данными. Анализы для образца проводятся в соответствии с этими параметрами. Результаты анализа отправляют в компьютер в течение 27–35 минут. Полученные данные будут проанализированы. После этого результаты анализа будут распечатаны на бумаге в виде хроматограммы.

С помощью газового хроматографа изучены структуры трех видов автомобильного лакокрасочного материала.

А также, определены различные органические соединения ЛКМ по определению полос поглощения в хроматограмме и взяты масс-спектры.

Выводы анализа приведены на рисунках.

В 1-пробе-48L в 2-минутах начались определяться хроматограммы вещества.

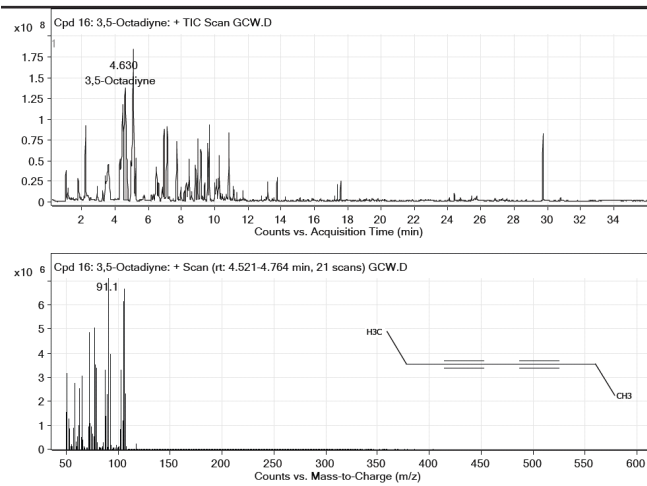


Рисунок 1. Хроматограмма. 3,5-октадиен

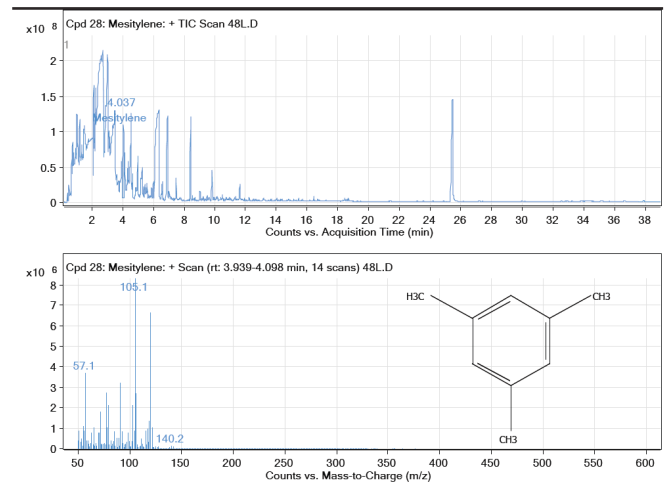


Рисунок 2. Хроматограмма. 1,3,5-триметилбензол

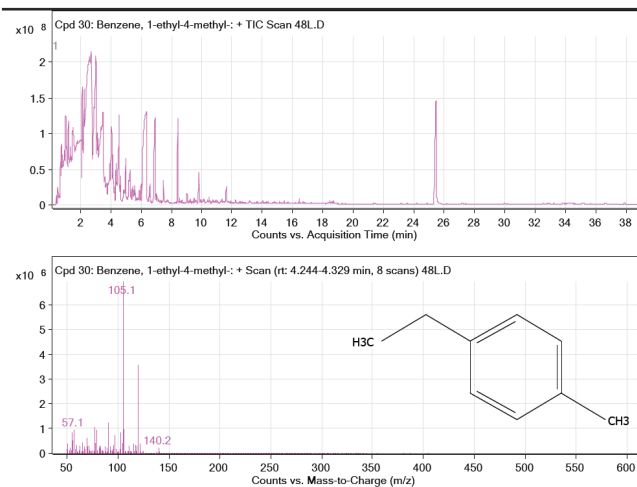


Рисунок 3. Хроматограмма. 4-метил бензол

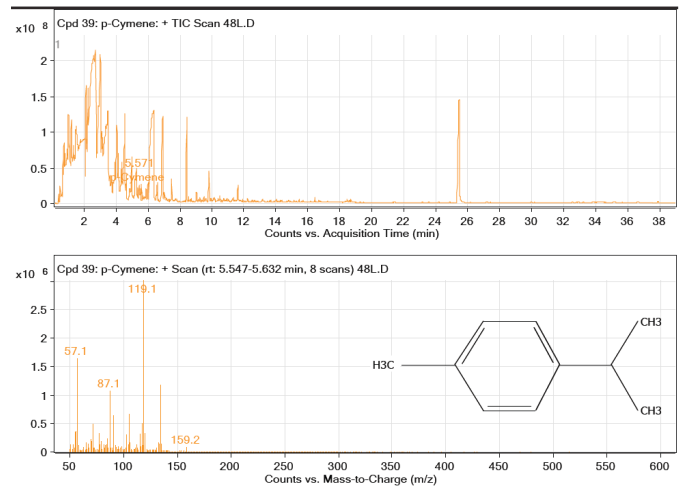


Рисунок 4. Хроматограмма. п-кумол. 1-1-этил, метил-4- (1-метилэтил)бензол

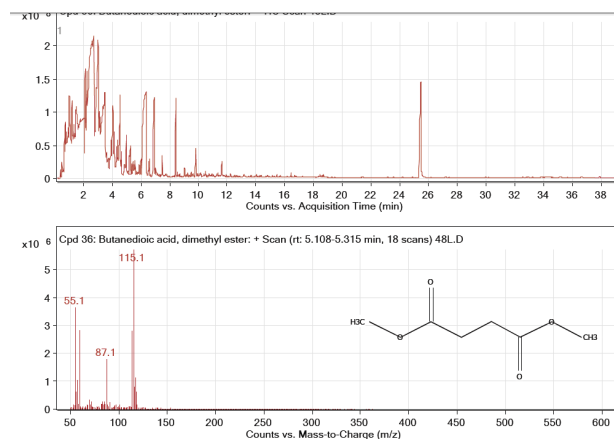


Рисунок 5. Хроматограмма. Диметилловый эфир бутандионовой кислоты

Выяснено, что в 1-пробе находятся следующие органические соединения (Таблица-1).

Во 2-пробе (GVL_MET) и в 3-пробе (GCW) определены более 10 разных органических соединений. В Таблице № 1 приведены некоторые органические соединения, сформированные в определенный период времени.

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) классифицируются согласно химическому составу в разных товарных позициях ТН ВЭД Республики Узбекистан. Следует отметить, что ЛКМ классифицируются в VI разделе (продукции химической и связанных с ней отраслей промышленности), в группе 32 (экстракты дубильные или красильные; танины и их производные;

красители; пигменты и прочие красящие вещества; краски и лаки; шпатлевки и прочие мастики; полиграфическая краска, чернила, тушь) в товарной позиции 3208 [7]. Исследуемые краски классифицируются

по коду 3208 90 910 1 по ТН ВЭД Республики Узбекистан. Главная проблема состоит в необходимости конкретизации субпозиции.

Таблица 1. – Органические соединения в краске 48 L

Время (минут t_0 – начальное, t_1 – конечное)				
t_0 –2.064–2.137 t_1 –2.271–2.624	t_0 –3.939–4.098 t_1 –4.098–4.244	t_0 –4.244–4.329 t_1 –4.329–4.402	t_0 –5.108–5.315 t_1 –5.450–5.567	t_0 –5.547–5.632 t_1 –6.484–6.557
Общее сканирование вещества (раз)				
30	15	8	18	8
Структурные формулы				
Название органического вещества				
3,5-октадиен	1,3,5-триметил-бензол	1-этил,4-метил бензол	диметиловый эфир бутандионовой кислоты	п-кумол 1-Метил-4-(1-метилэтил) бензол

Таким образом, на основе газового хроматографа идентифицированы автомобильные краски по ТН ВЭД Рес.Уз. Разработка новых товарных кодов дает

возможность защитить экономические интересы и безопасность экономики Узбекистана в международных отношениях.

Список литературы:

1. Гуревич М. М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий [Текст]/М. М. Гуревич, Э. Ф. Ицко, М. М. Середенко; под общ. ред. Э. Ф. Ицко. – Санкт-Петербург: Прфессия, 2010. – С. 11.
2. Яколев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий [Текст]: учебник для вузов/А. Д. Яковлев. – 4-е изд., исправл. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2010. – С. 7–22.
3. Моисеева Т. Ф. Криминалистическое исследование веществ, материалов и изделий из них [Текст]: курс лекций. – Москва: Изд-во «Щит-М», 2005. – С. 26–28, 102–105, 145–159.
4. Сайты компании «Химмед» – www.chimmed.ru chrom@chimmed.ru.
5. <http://www.agilent.com/chem/education>.
6. Инструкция и режим работы прибора Agilent 7890В Газовый хроматограф. © Agilent Technologies, Inc. 2013 январь 2013 г.
7. Исломов С. Т., Хамракулов М. Г., Хамракулов Г. Методы испытания, определения толщины сухой плёнки и нанесения лакокрасочного покрытия. Композиционные материалы. Узбекский научно-технический и производственный журнал. № 1/2015. С. 42–45.

*Eshmatova Nodira Baxromovna, National University of Uzbekistan,
Seniora Lecturer of the Department of Physical and Colloid Chemistry
Akbarov Khamdam Ikromovich, National University of Uzbekistan,
Professor of the Department of Physical and Colloid Chemistry
E-mail: Eshmatova79@mail.ru*

Quantitive value of effectivity of nitrogen and phosphor-containing ingibitors by the results electrochemical and gravimetical investigations

Abstract: In article the results of electrochemical and gravimetical investigation by the influence of new elaborated oligomeric salts on the base of some organic compounds on the corrosion behaviour of steel samples (St –3) in different

media are presented. It was shown that protective effect of investigated oligomeric salts has increased with increasing their molecular mass and hydrocarbon radicals, diminutions presented in the molecules. The influence of the experiments duration and also some other factors on the protective effect of the investigated oligomers have discussed.

Keywords: Oligomers, Inhibitors, steel corrosion, mechanism of inhibition, hydrocarbon, electrochemical investigation.

One of the perspective directions at the elaboration of high-effective regulators of rate of metals electro-precipitation and industrial inhibitors of corrosion is a using of some water-soluble oligomers. The high pollution of environment and hard regimes of exploitation of the technological equipment oil-gaseous branch have caused to great damage from the corrosion which in industrial development contrives has achieved about 10% of the combined profit.

At the exploitation of cooling systems of circulating water-supply in without through high regime the brevity of using of circulating waters has increased what has caused the increasing of their mineralization. Owing to this the investigation of some particularities of the electro-chemical and corrosion behavior of the constructive materials in water with high content of different salts and also the elaboration of different methods of their protection from corrosion is an actual task [1].

Some organic nitrogen — containing compounds are known as effective inhibitors of the acid corrosion of different metals. Aliphatic, aromatically and heterocyclic amides, amines, hinolines and some other compounds are the most investigated in this plan. In spite of the wide spectrum of investigations in this field some quash ions have remain practically not enough investigated [2]. Anodic protection by the passivating inhibitors has based on the fact that in process of the reduction the current has appeared which enough to transition metals in passive state. Some salts of Fe^{3+} — nitrates, dichromates and some others can be used as inhibitors. Application of such inhibitors has allowed to protect metals in hard accessible places — cracks and clearances; it is necessary to note that their short ate is a contamination of technological medium [3]. Inhibitors can change the rate of corrosion processes if they can to influence on the kinetics of the electrochemical reactions which have caused the corrosion. Car amide (urea) has dissolved in water solution of formaldehyde (phormaline) even at room temperature.

In neutral or weak-based mediums ($\text{pH}=7 \dots 8$) and moderate temperatures mono — and di methyl urea were obtained. Di methyl urea is solid colorless substance; it has dissolved in water. At $20\text{--}50^\circ\text{C}$ and molar ratio of urea — formaldehyde 1:1 practically only mono methyl urea was formed. But at molar ratio 1:2 and temperature

above 50°C some one mole of CH_2O has bonded to mono methyl urea with formation of di methyl urea.

Comparison of the rate constants of above mentioned reactions has shown that the reaction ability of NH_2 group of mono methyl urea in reaction of condensation in two time less than in urea, but the reaction ability of the methyolic group in di methyl urea in 3 time less than in mono methyl urea. Accordantly condensation in the system urea-formaldehyde has carried out with high rate at their low mole ratio. For example at ratio of initial component 1:1 the rate of reaction is in 3 times higher than at their ratio 2:1. That at higher mole ratios the degree of polycondensation was the same as at low ratios it is necessary to increase the time of reaction and temperature and also to decrease pH of the reaction medium. Thus at $\text{pH}=4,5$ the rates of reactions at the same molar ratios of initial components were the same, but at lower values of pH the rate of condensation was higher and at values of pH above 5.0 on the contrary the rate of addition reaction was higher [4].

Di methyl urea with different acids has formed compounds similar to its phosphate which are soluble in water. Phosphates of di methyl urea in neutral, weak-acid and weak-base mediums at usual temperatures have a linear structure with the degree of polycondensation 8–13; that is they are an oligomers with molecular mass 1418–2400. Investigation of the inhibitoral properties of oligomeric inhibitors on the base of melamine, formalin and phosphoric acid has shown that their protective effect has caused by formation adsorbent layer on the surface of metal. Such inhibitors have bounded with the surface of metal by NH_2 -groups. By this reason the inhibitoral effect has shown in more degree in compounds having more NH_2 -groups in their molecules. These groups are the reaction centers' in initial compounds which are used in industrial production of car amide, melamine-formaldehyde oligomers and also linear and linear-cyclical polyamides.

Objects of our investigation were synthesized nitrogen- and phosphor-containing inhibitors: mono phosphate of tio urea (MPTU); mono phosphate of urea (MPU); mono phosphate hexamethyldiamine (MPHMD) and also oligomeric phosphates of di methyl urea (OPDU) and di methyl melamine (OPDM). Inves-

tigation of corrosion behavior of steel (St-3) was carried out on samples in form of plastics on the potentiostat PI-50.11 with programmatic PR-8 by recoding the anodic and cathode polarization curves. The rate of the electrochemical corrosion of metals in acid mediums was determined by measuring of the polarization resistance of two electrode corrosion ditched constant current on the devise R-5035Y.

Investigations were carried out in following phone solutions: 5% Na₂SO₄ + 3% H₂SO₄ (Ph-1), 3% NaCl

+ 5% Na₂CO₃ (Ph-2) at different temperatures. Corresponding solutions were prepared from reagents of the mark «chemical pure» on the distilled water. The steel electrodes were obtained from the steel St-3, which has the following composition (%): Fe=98,36; C=0,20; Mn=0,50; Si=0,15; P=0,04; S=0,05; Cr=0,30; Ni=0,20; Cu=0,20. Results of calculation of the corrosion rate and the degree of protection at 50 °C and different concentrations of the investigated inhibitors are presented in table.

Table 1. – Results of the electro-chemical determination of the protective action of Investigated oligomeric inhibitors at their different concentrations in phone solution Ph-1 (pH=5,27)

Inhibitor	t, °C	C _{inh} , mg/l	-E _{cr} , B	i _c , mA/sm ²	g	Z, %
Ph-1	50	0	0,780	536,40	-	-
MPTU		20	0,620	20,54	26,11	96,17
MPU			0,560	14,21	37,74	97,35
MPHMD			0,590	12,23	43,86	97,72
OPDU			0,430	3,97	135,14	99,26
PDMM			0,450	2,31	232,56	99,57

As shown the best results were obtained in weak-acid medium in the presence of such inhibitors as MPHMD, OPDU and OPDM (20 mg/l). The polarization measuring have shown that nitrogen — and phosphor-containing oligomeric inhibitors OPDU and OPDM in investigated concentrational interval have braked the anodic electrochemical process, that is they are an anodic inhibitors. Inhibitors MPTU, MPU and MPHMD in investigated interval of their concentrations have broken the both electrochemical processes that are they are the in-

hibitors of the mixed type. Mechanism of action of oligomeric inhibitors of corrosion is determined in main by the transition of the surface of protective metal in stable state by formation of film owing to interaction of the inhibitors with metal ions. Analysis of the obtained data had allowed to make conclusion that length of the alkyl radical and molecular mass of the investigated inhibitors have an important influence on their effectively. The protective effect of inhibitors MPU and MPHMD had achieved 97,35–97,72%.

Table 2. – Influence of the duration of the corrosion tests on the effectively of protection of the carbonaceous steel by inhibitor MPU at temperature 25 °C in phone P-1 (pH=5,27)

C _{inhibitor} [mg/l]	360 hours		720 hours	
	K [g/(m ² day)]	Z [%]	K [g/(m ² day)]	Z [%]
0	182,36	–	157,03	–
10	31,58	82,68	26,21	83,31
20	20,57	88,72	14,81	90,57
30	19,82	89,13	14,10	91,02
40	16,65	90,87	13,86	91,17
50	15,24	91,64	13,31	91,52

Table 3. – Influence of the duration of the corrosion tests on the effectively of protection of the carbonaceous steel by inhibitor MPHMD at temperature 25 °C in phone P-1 (pH=8,63)

C _{inhibitor} [mg/l]	360 hours		720 hours	
	K [g/(m ² day)]	Z [%]	K [g/(m ² day)]	Z [%]
0	182,36	–	157,03	–
10	19,95	89,06	12,62	91,96
20	10,63	94,17	5,487	96,51
30	8,17	95,52	4,98	96,83
40	8,08	95,57	4,69	97,01
50	8,02	95,60	4,79	96,95

It is shown from the presented experimental data that the best results were obtained at concentration 50 mg/l of investigated inhibitors MPU and MPHMD.

The obtained results also have shown that at small concentrations MPU and MPHMD have displayed inhibition properties. Their optimal concen-

tration is 20 mg/l from the economical and technological presentations. These inhibitors by the value of the protective effect didn't yield to analogues and can be used in oil industry for the anticorrosion protection of equipment of boring wells and in some other fields.

References:

1. Kuznecov V. Y. Physic-chemical aspects of the corrosion inhibition of metals in water solutions//Successes of chemistry. 2004 № 1. T. 73. – P. 79–93.
2. Shpanko S. P., Grigorev V. P., Olexanov E. V., Anisimova V. A. Inhibitional action of benzimidazole derivatives at the acid corrosion of ferrum//Physic-chemistry of surface and the metals protection – M: 2010, T 46, № 2. – P. 208–213.
3. Semenova I. V., Florianovich G. M., Horoshilov A. V. Corrosion and the protection from corrosion – M: 2002. 336 p.
4. Eshmamatova N. B. Protection of carbon steel from corrosion by high-effective oligomeric inhibitors//51-th International Scientific conference MHCK-2013. – Novosibirsk. 2013. – P. 59.

*Ergashev Dilmurod Adiljonovich,
research assistant of the Institute of General and Inorganic
Chemistry the Academy of Sciences of Uzbekistan
E-mail: dilmurod-ergashev@rambler.ru*

*Askarova Mamura Komilovna,
candidate of chemical sciences (Ph. D. in Chemistry),
senior staff scientist of the Institute of General and Inorganic
Chemistry the Academy of Sciences of Uzbekistan
E-mail: ionxanruz@mail.ru*

*Saiydiaral Tuxtaev,
the head of Defoliant laboratory, doctor of technical sciences,
professor, academician, honored inventor and innovator of Uzbekistan,
the Institute of General and Inorganic Chemistry the Academy
of Sciences of Uzbekistan
E-mail: ionxanruz@mail.ru*

Investigation of the mutual effect of the components in systems substantiating the process of obtaining a new defoliant

Abstract: Heterogenic phase equilibrium in aqueous systems composed of calcium and magnesium chlorates were investigated. It was found that the system including calcium and magnesium chlorates belongs to the simple eutonical type, where salting-out effect of the components to each other were observed. Change dependence of physicochemical properties of the solutions in the system, including chlorates and chlorides of calcium and magnesium and carbamide, depending on the composition of components has been studied. "Composition-property" diagram has been constructed for this system.

Keywords: defoliant, polythermal, temperature crystallizations, solubility, diagram, calcium chlorate, magnesium chlorate, carbamide, thermogravimetric, roentgenophasic.

Introduction

In obtaining early and rich crop of raw cotton with high technological properties exceptionally an important role plays timely conduction of agrotechnical treat-

ment — defoliation by chemical preparations called defoliants. By chemical effect on cotton plant for the purpose of removal of leaves it is necessary high effective defoliants that can give more than 80% phylloptosis of

cotton for one treatment at low norms of consumption, acting mildly on plants and consequently not to affect adversely on crop, oil content of seeds, quality of lint cotton and not to litter it.

Existing assortment of recommended defoliant do not completely comply current demand put forth by agriculture and public health services with chemical weed and pest killers. Chlorate containing defoliants in terms of production and application are low toxic and cheap.

Manufactured in Uzbekistan and widely used in agriculture magnesium chlorate defoliant contains 36% of the active substance in its composition [1]. Magnesium chloride (bischofite) is used as a raw material for the production of magnesium chlorate, 50% of which is imported for the currency from abroad. It increases the cost rising of the defoliant.

In this regard, production of chlorate containing preparations based on local raw materials and increasing their efficiency, and also reducing the "rigidity" effect on cotton and development on their of more effective, fully acting defoliants is an actual problem in cotton growing.

Currently, a new calcium-magnesium chlorate defoliant based on local raw material dolomite is being developed, decomposing it by hydrochloric acid and subsequent conversion of decomposed products by sodium chlorate [2].

It is known that a combination of chlorate containing defoliants with mineral fertilizers leads to increase of defoliating activity and reduce "rigidity" of their effects on plants [3,4]. To improve the defoliating activity of a new calcium-magnesium chlorate defoliant by introducing carbamide into its composition and development of more efficient cotton defoliant on their bases it is necessary to gain information about the mutual influence of the initial components in the system: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\{[40.03\% \Sigma \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2] + 7.45\% \Sigma [\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2] + 52.52\% \text{H}_2\text{O}\} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Objects and methods of research

The objects of research are calcium and magnesium chlorates and carbamide. Dihydrate calcium chlorate $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtained as described in [5]. Magnesium chlorate was synthesized by the method described in [6]. Carbamide was used grade "clean for analysis" which was twice recrystallization from water solution. Visual-polythermic method was used during the study [7]. Generally known techniques of analytical chemistry was used in quantitative chemical analysis, in particular, chlorate and chloride ions were determined by volumetric-permanganometric and argentometric methods [9;

10], calcium and magnesium were determined on the atomic-absorption spectrophotometer [10].

The content of elemental nitrogen, carbon and hydrogen were determined according to [11]. Analytical data were used to determine the composition of solid phase by Schreinemakers' method [12].

The solid phases were identified by various chemical and physico-chemical methods of analysis. Values of interplanar spacings were found from the reference book [13] according to the angle of reflection, and the intensity of the diffraction lines were evaluated by a hundred point scale. Thermal analysis of examining new phase was carried out on a Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Germany), with thermocouple K-type (Low RG Silver) and aluminium crucible.

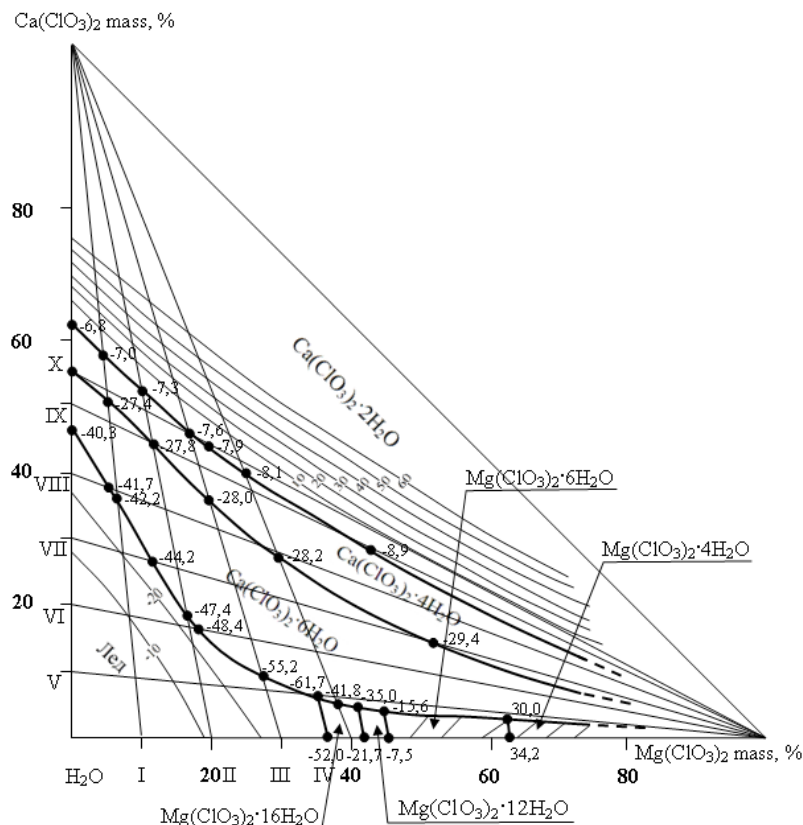
Results and discussion

Mutual influence of the components in the system $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ was studied by visual polythermal method at a wide temperature and concentration range. Calcium chlorate-water and magnesium chlorate-water binary systems were previously studied. The data we obtained are agreed well with the literature [14; 15]. The solubility of the components in the system of $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ has been studied using ten internal sections. Sections I–IV has been conducted by magnesium chlorate-water side to the top of calcium chlorate, and V–X from calcium chlorate-water side to magnesium chlorate pole. Based on solubility data of binary systems and internal sections solubility polythermal diagram of $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ have been constructed from the eutectic freezing point (-61.7°C) till 60.0°C (Fig. 1).

Field of crystallization of solid phases of ice, hexa-, tetra- and dihydrated calcium chlorates as well as sixteen-, twelve-, hexa- and tetra hydrated magnesium chlorates have been demarcated on polythermal solubility diagram of the studied system. Fields converge in four nodal points of invariant ternary system (Table 1).

On polythermal diagram of state isothermal curves of solubility were plotted at every 10°C . Projections of polythermal curves of solubility have been constructed on corresponding side water systems. It is seen that the given data in the studied system formation of new chemical compounds have not been taken place on the basis of initial components. The system refers to a simple eutonical type.

Analysis of solubility polythermal diagrams of $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ indicates that the components of the system have a mutual salting-out effect to each other.

Figure 1. Solubility diagram of the system of $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ Table 1. – Double and triple nodal points of the system of $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Composition of liquid phase, %				Solid phase
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$	H_2O	$t_{\text{crys}}, ^\circ\text{C}$	
I	2	3	4	5
–	36.9	63.1	–52,0	Ice + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
6.4	35.3	58.7	–61.7	Ice + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
9.3	27.3	63.4	–55.2	Ice + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
16.4	18.3	65.3	–48.4	Same
18.6	16.7	64.7	–47.7	—
26.5	11.6	61.9	–44.2	—
36.6	6.4	57.0	–42.2	—
37.8	5.7	56.5	–41.7	—
46.1	–	53.8	–40.3	—
–	42.0	58.0	–21.7	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
4.8	41.0	54.2	–35.0	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5.0	38.0	57.0	–41.8	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
–	45.4	54.6	–7.5	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3.9	45.0	51.1	–15.6	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
55.0	–	45.0	–27.2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
50.5	5.0	44.5	–27.4	Same
44.0	11.8	44.2	–27.8	—
36.4	19.7	43.9	–28.0	—
27.5	29.8	42.7	–28.2	—
14.6	52.0	33.4	–29.4	—
62.0	–	38.0	–6.8	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
57.5	4.7	37.8	–7.0	Same

1	2	3	4	5
52.0	10.2	37.8	-7.3	Same
46.2	16.7	37.1	-7.6	—
44.0	19.4	36.6	-7.9	—
39.8	24.8	35.4	-8.1	—
28.3	43.0	28.7	-8.9	—
—	63.3	36.7	34.2	Mg (ClO ₃) ₂ ·6 H ₂ O + Mg (ClO ₃) ₂ ·4 H ₂ O
3.2	62.8	34.4	30.0	Mg (ClO ₃) ₂ ·6 H ₂ O + Mg (ClO ₃) ₂ ·4 H ₂ O + Ca (ClO ₃) ₂ ·6 H ₂ O

The aim subsequent studies is investigation of novel more effective preparation, which has high defolating activity and “soft” action on cotton based on calcium-magnesium defoliant having the following composition {[40,03%ΣCa (ClO₃)₂+Mg (ClO₃)₂]+ 7,45%Σ [CaCl₂+MgCl₂]+52,52%H₂O} and carbamide.

It is necessary to know the behavior of the physical and chemical properties of the solutions of {[40.03%ΣCa (ClO₃)₂+Mg (ClO₃)₂]+7.45%Σ [CaCl₂+MgCl₂]+52.52%H₂O}-CO (NH₂)₂ for the physico-chemical validation and recommendations for the process of obtaining of a new defoliant.

In this connection, to ascertain the influence of the components on the physico-chemical properties of the solutions of the above indicated system, the dependence

of the crystallization temperature change, pH, refractive index, viscosity and density of the fluids from the composition have been determined. On the basis of the obtained data on physico-chemical properties of the solutions “structure-property” diagram of the system has been constructed (Table 2, Fig. 2). “Composition-temperature of crystallization” of the system is characterized by the presence of two branches of crystallization with a clear break in the solubility curve according to the data chart (Fig. 2, Curve 1). Crystallization of {[84.3%ΣCa (ClO₃)₂+ Mg (ClO₃)₂]+ [15.69%ΣCaCl₂+MgCl₂]} extends to 14.55% of carbamide at -4.3 °C. At this point, the crystallization of {[84.3%ΣCa (ClO₃)₂+Mg (ClO₃)₂]+ [15.69%ΣCaCl₂+MgCl₂]} and the compound of Ca (ClO₃)₂·Mg (ClO₃)₂·8 CO (NH₂)₂·4H₂O take place.

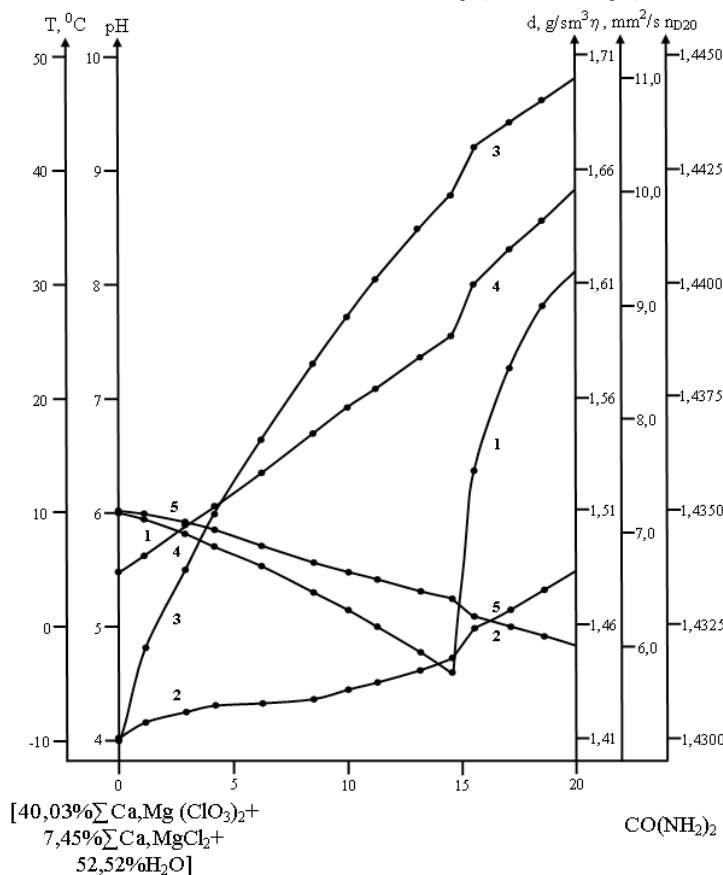


Figure 6. “Composition–property” graph of the system

{[40.03%ΣCa (ClO₃)₂+Mg (ClO₃)₂]+7.45%Σ [CaCl₂+MgCl₂]+52.52%H₂O}-CO (NH₂)₂
1–crystallization temperature, 2–pH, 3–refractive index, 4–viscosity, 5–density

Increasing the concentration of carbamide by more than 14.55% causes crystallization of the compound of $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 8\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Analysis of the diagram of “composition-pH” (Fig.2, curve 2) shows that the pH of the solutions gradually increases by addition of carbamide. In the double point the pH of the solution is 4.71. Further, with increasing the concentration of carbamide over 14.55%, i. e. in the crystallization point of the compound, the pH of the solutions increase sharply from 4.71 to 5.30.

“Composition–property” graph is also characterized by the presence of two branches of crystallization, with fracture index on the curve (Fig. 2, curve 3). Viscosity values of solutions of the studied system are gradually increased from 6.69 mm²/s and reach a value

of 8.75 mm²/s at a double point, i. e. at the content of 14.55% of carbamide (Fig. 2, curve 4). With increasing the concentration of carbamide the viscosity of the newly formed solutions rises and reaches 9.75 mm²/s, due to the change in the field of crystallization of the system.

Analysis of “composition-density” graph of the system (Fig. 2, curve 5) shows that with increasing the concentration of carbamide the densities of the newly formed solutions decrease. There is also a fracture on the curve 5 of the “composition-property” diagram. The crystallization branches of the sum of calcium and magnesium chlorates, and calcium and magnesium chlorides correspond to the densities of solutions of 1.5110÷1.4715 g/cm³ (Table 2).

Table 2. – The relationship of the crystallization temperature change, refractive index, pH, viscosity, density of solutions in the system of {[40.03%ΣCa (ClO₃)₂+Mg (ClO₃)₂]+7.45%Σ [CaCl₂+MgCl₂]+52.52%H₂O}-CO (NH₂)₂

№	Content of components,%		t _{crys} , °C	η, mm ² /s	d, g/sm ³	pH	n _{D20}
	{[40.03%ΣCa (ClO ₃) ₂ +Mg (ClO ₃) ₂]+ +7.45%Σ [CaCl ₂ +MgCl ₂]+52.52%H ₂ O}	CO (NH ₂) ₂					
1	100	-	10	6.69	1.5110	4.01	1.4300
2	98.86	1.14	9.4	6.83	1.5095	4.17	1.4320
3	97.1	2.90	8.2	7.08	1.5060	4.25	1.4337
4	95.8	4.20	7.0	7.25	1.5020	4.30	1.4350
5	93.66	6.34	5.2	7.45	1.4950	4.32	1.4366
6	91.5	8.50	3.0	7.89	1.4875	4.37	1.4383
7	90.0	10.0	1.4	8.14	1.4830	4.45	1.4393
8	88.66	11.34	-0.2	8.29	1.4800	4.50	1.4401
9	86.8	13.20	-2.4	8.56	1.4750	4.60	1.4412
10	85.45	14.55	-4.3	8.75	1.4715	4.71	1.4419
11	84.43	15.57	13.5	9.20	1.4635	4.94	1.4430
12	82.85	17.15	22.7	9.50	1.4590	5.12	1.4435
13	81.43	18.57	28.0	9.75	1.4550	5.30	1.4440

Density values of the solutions of 1.4715÷1.4550 g/cm³ correspond to the crystallization branch of the compound of $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 8\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Compounds formed in the studied system were isolated in the crystalline form and identified by chemical, X-ray and thermal methods of analyses.

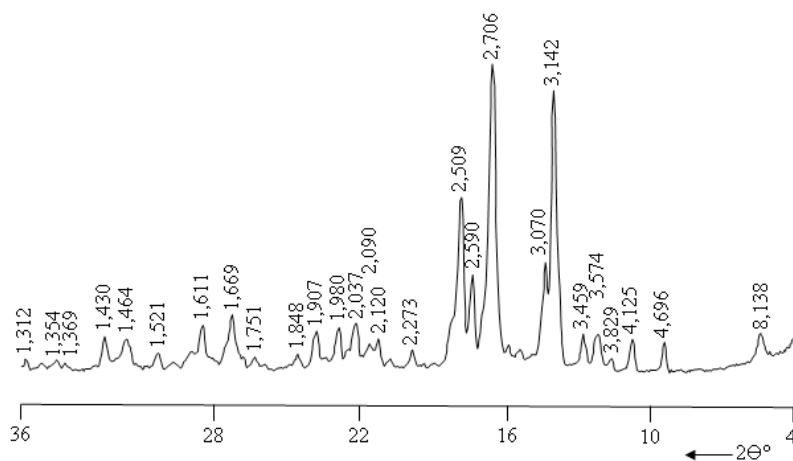
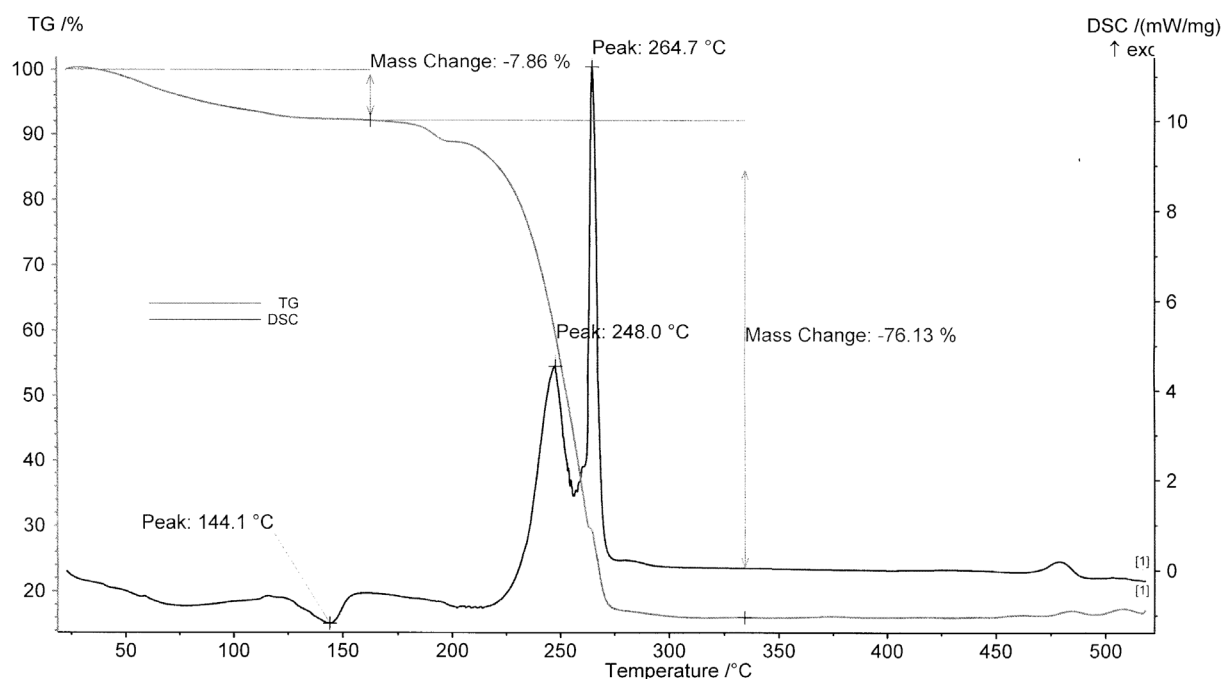
According to chemical analysis, the masses of the compounds found were%: Ca (ClO₃)₂ = 21.55; Mg (ClO₃)₂ = 20.0; CO (NH₂)₂ = 50.7; H₂O = 7.68.

Formation of compound $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 8\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was confirmed by X-ray diffraction data. Comparison of diffraction lines and corresponding values of the interplanar spacings of the compound and its components showed that the compound is individual, with its inherent structure of the crystal lattice (Fig.3).

TG-DSC investigation of $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 8\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at the temperature range of 20–550 °C is characterized by the presence of an endothermic effect at 144.1 °C and two exothermic effects at 248.0 and 264.7 °C.

The endothermic effect at 144.1 °C corresponds to the removal of water, the weight loss at which is 7.86% on the TG derivatograph. Exoeffect at 248.0 °C corresponds to the decomposition of the compound, the weight loss at which is 39.70% on the TG curve.

In the next exothermic effect at 264.7 °C further decomposition of the compound occurs and the weight loss is TG = 76.13%. At the temperature range of 20–50 °C the total weight loss was 90% (Fig. 4).

Figure 3. X-ray diffraction of $[\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 8\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ Figure 4. TG-DSC of $[\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 8\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

The isolated compound of the $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 8\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is a white crystalline substance. Solubility in water at 0, 10 and 20 °C are 54.4%, 59.0 and 62.8 wt.%, respectively. The compound is slightly soluble in alcohol and acetic acid, and poorly soluble in acetone and benzene.

It is necessary to dissolve carbamide in the solution of calcium-magnesium chlorate defoliant in a mass ratio of 1.0:0.1 to obtain an effective “soft” acting preparation, having defoliating activity based on the results of the “composition-property” study of the above mentioned system and conducted agrochemical tests of the defoliant components. This forms a defoliant so-

lution, with good physicochemical properties, having a temperature of crystallization of 1.4 °C, viscosity is 8.14 mm²/s, density is 1.4830 g/cm³, and the pH is 4.45.

Conclusions

Thus, the mutual influence of the components in the systems $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 25 and 50 °C, $\{ [40.03\% \Sigma \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2] + 7.45\% \Sigma [\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2] + 52.52\% \text{H}_2\text{O} \} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ have been studied.

The results of the studied systems were the basis for the recommendation of the composition of the new liquid chlorate containing preparation for defoliation.

References:

1. List of chemical and biological pest control, plant diseases and weeds, defoliants and plant growth regulators permitted for use in agriculture of the Republic of Uzbekistan for 2002–2006, Tashkent, 2002. P. 96, (in Russian).

2. Hamrakulov Z. A., Askarova M. K., Tukhtaev S., Preparation of calcium-magnesium chlorate defoliant from dolomite, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Volume 50, Issue 1, 2015. P. 65–70.
3. Tukhtaev S., Kucharov Kh., and Yusupov A. Kh. Synthesis of defoliant on the basis of calcium chlorate-chloride and carbamide. XIV All-Union Scientific and Technical Conference on Technology of inorganic substances and fertilizers/Abstracts, Part III. Lvov, 1988, P. 50, (in Russian).
4. Nabiyev M. N., Tukhtaev S., Shammassov R. E., Musayev N. Y., and Burhanov Sh. Investigation of physicochemical properties of defoliants on the basis of magnesium chlorate and components of fertilizers (such as UDM). // *Uzb. chemical. J.*, 1980, 3, P. 48–51, (in Russian).
5. A. S. 1143691 USSR. A method for producing calcium chlorate-chloride defoliant/M. N. Nabiyev, R. Shammassov, S. Tukhtaev, Kh. Kucharov et al. (USSR) – № 3620951/23–26; reported on 23.05.83.; published on 07.03.85//Discovery, invention. – 1985. – № 9, P. 84, (in Russian).
6. Martynov Y. M., Matveev M. A., Yakimenko L. M., Furman A. A. The technology of production and application of magnesium chlorate defoliants. // *Chemical industry*. 1958, 7, pp. 420–423, (in Russian).
7. Trunin A. S., Petrova D. G. Visually polythermal method. *Kuibyshev Polytechnic. Inst./:* – Kuibyshev, 1977. – P. 94./Dep. in VINITI № 584–78, (in Russian).
8. State standard 12257–77, Sodium chlorate, Moscow, Standard agency's publishing house, 1987, P. 19, (in Russian).
9. Dorokhova E. N., Prokhorova G. V. *Analytical chemistry: Physical-chemical methods of analysis*, Moscow, 1991, (in Russian).
10. Khavezov I., Salev D., *Atomic Absorption Analysis*, Sofia, 1980, (in Bulgarian).
11. Klimova V. A. *Basic micro methods of analysis of organic compounds*. Moscow, Chemistry, 1975, P. 224 (in Russian).
12. Anosov V. Y. *Descriptive geometry in application to chemical diagrams of the ternary and quaternary systems*. Moscow-Leningrad: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1949, P. 176, (in Russian).
13. Giller Y. L. *Tables of interplanar spacings*. V.2., M.: Nedra, 1966. – P. 330.
14. Kirgintsev A. N. et al. *The solubility of inorganic substances in the water*. – Leningrad, Chemistry, 1972, P. 248, (in Russian).
15. Tukhtaev S. Shammassov R. E., Kucharov Kh. Solubility polyterm of magnesium chlorate – water system // *Dokl. AN Uz SSR*, 1984, 1, P. 31–32 (in Russian).

*Urinov Ulugbek Komiljonovich,
Tashkent Institute of Chemical Technology,
the assistant*

*Maksumova Oytura Sitdikovna,
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Doktor of Chemistry, Professor
E-mail: omaksumovas@mail.ru*

*Abdumalikova Xusnora Bahodir kizi
Tashkent Chemical
Technological Institute, Bachelor-student*

About the reaction of urea with epichlorohydrin

Abstract: In the paper the reaction of urea with epichlorohydrin in the absence and presence of acid catalysts has been studied. It has been established that in absence of the catalyst the reaction proceeds on amides with the formation of chlorohydrin of urea, and in the presence of acid catalysts there is a formation of cyclic ketals.

Keywords: urea, epichlorohydrin, synthesis, structure.

Уринов Улугбек Комилжонович,

ассистент,

Ташкентского химико-технологического института

Максумова Ойтура Ситдиковна,

Ташкентский химико-технологический институт,

доктор химических наук, профессор

E-mail: otaksumovas@mail.ru

Абдумаликова Хуснора Баходир кизи

студентка Ташкентского

химико-технологического института

О реакции взаимодействия мочевины с эпихлоргидрином

Аннотация: В данной работе изучена реакция взаимодействия мочевины с эпихлоргидрином в отсутствие и присутствии кислотных катализаторов. Установлено, что в отсутствие катализатора реакция протекает по аминной группе с образованием хлоргидринов мочевины, а в присутствии кислотных катализаторов происходит образование циклических кеталей.

Ключевые слова: мочевина, эпихлоргидрин, синтез, строение.

Введение

Производные мочевины встречаются среди представителей алифатических, ароматических, ациклических, гетероциклических соединений и насчитывают многие сотни представителей. Производные мочевины представляют собой наиболее важную и широко применяемую группу современных биологически активных соединений [1, 136–140].

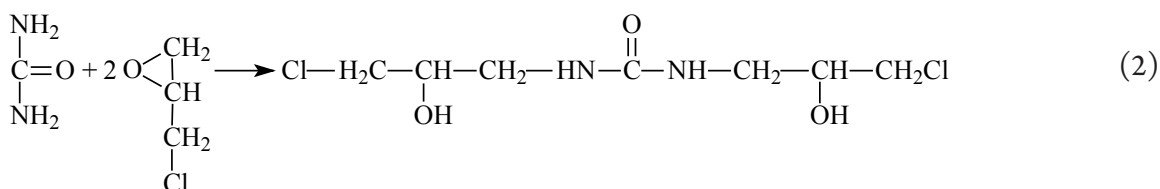
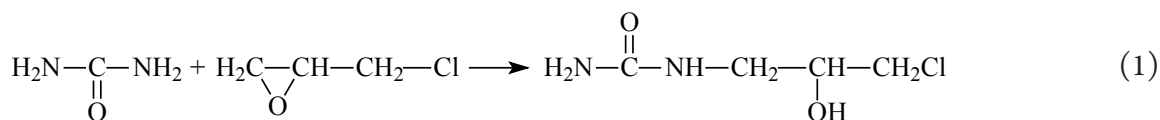
В работе исследован способ получения ациклических и циклических амидов дифеновой кислоты с мочевиной [2, 152–157]. Показано, что природа аминирующего реагента определяет состав продуктов реакции: при аминировании дифеновой кислоты незамещенной мочевиной основным продуктом является имид, а при аминировании замещенными мочевиной и аминами — соответствующие моноамиды.

В работе изучены комплексные соединения на основе морфолинобетаинов с мочевиной [3, 70–75]. Реакция присоединения морфолинобетаина к мочевины при комнатной температуре в среде этанола протекает легко и с образованием белого кристаллического продукта. Строение комплексного соединения определено методом рентгеноструктурного анализа.

Актуальность исследования дополнительно подтверждается доступностью исходных реагентов, как мочевины так и эпихлоргидрина — многотоннажно-го промышленного продукта.

Обсуждение полученных результатов

Изучена реакция взаимодействия мочевины с эпихлоргидрином в среде этанола. При проведении этой реакции в среде этанола при температуре 60 °С получены следующие продукты:



Строение соединений (1–2) подтверждено данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах мочевины валентные колебания >NH₂-группы наблюдается в области 3138 см⁻¹; деформационные колебания δNH₂ при 1352–1401 см⁻¹; валентные колебания N-C=O групп при 1764 см⁻¹.

В ИК-спектрах эпихлоргидрина наблюдаются отчетливые полосы, относящиеся к валентным колебаниям C-Cl связи при 723–760 см⁻¹ присущей CH₂Cl-группе; валентные колебания эпоксигруппы при 1267, 927–853 см⁻¹.

При переходе от исходных реакционных реагентов к продукту реакции, полученному на основе взаимодействия мочевины с эпихлоргидрином (1,2) происходит изменение ИК-спектра. Так, в ИК-спектрах характеристические валентные колебания >NH-группы проявляются в виде двух полос при 3439 и 3469 см⁻¹, а деформационных колебаний при 1456 и 1622 см⁻¹. Асимметричные и симметричные колебания CH₂-групп при 2828–2985 см⁻¹. Наблюдается образование новых интен-

сивных полос поглощения в области 3344 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям –ОН групп. Валентные колебания C=O групп обнаружены при 1682 см⁻¹, CCl-групп в области 778 см⁻¹. В области 760, 848 см⁻¹ характеристические частоты эпоксидного цикла отсутствуют. Это говорит о том, что реакция осуществляется с раскрытием эпоксидного кольца эпихлоргидрина.

Проведены термоаналитические исследования синтезированного кристаллического образца (2).

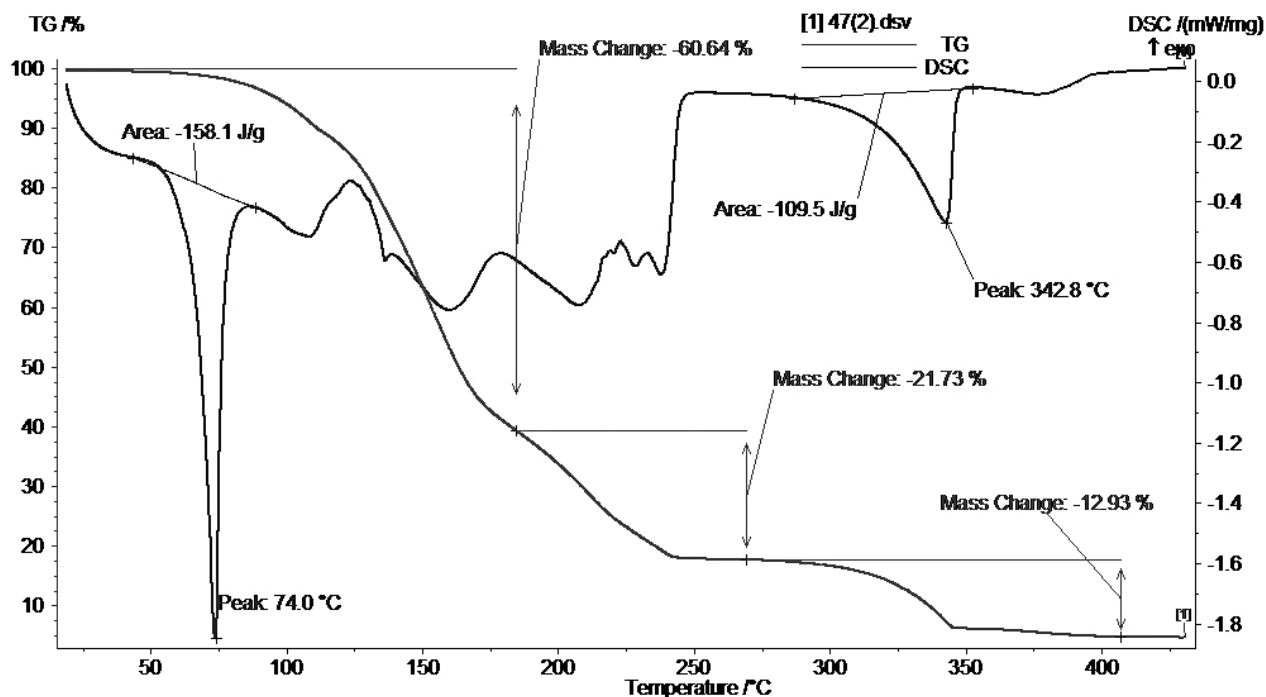
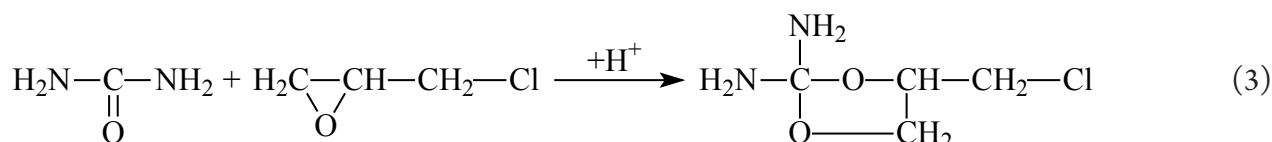


Рис. 1. Термограмма синтезированного продукта (2) на основе мочевины с эпихлоргидрином.

Как видно из термограммы синтезированное соединение (2) стабильно до температуры 55 °С. При температуре 55.4 °С происходит плавление вещества (эндотермический пик с T_{max}=74 °С с последующим разложением образца. В температурном диапазоне 54–185 °С наблюдается первая ступень потери массы Δm=60,64%. (соответствующий эндотермический пик имеет t_{max} при 159.9 °С). Данная потеря массы соответствует выходу летучих компонент CO₂, 2NH₃, H₂O (теоретический расчет дает величину 60%). Вторая ступень потери массы Δm=21.73%, связанная с освобождением

хлористого водорода наблюдается в температурном интервале 183–268 °С (эндотермический пик имеет t_{max} при 207 °С). Общая поглощаемая энергия до коксового остатка составляет 1089 J/g. Третья ступень потери массы в размере 11.54% соответствует возгонке остаточного кокса (теоретическое значение 10%).

Также, реакцию взаимодействия мочевины с эпихлоргидрином проводили в присутствии кислотных катализаторов, в качестве которого выбрана серная кислота. Схему реакции можно представить следующим образом:



Структура синтезированного соединения (3) исследовали ИК-Фурье спектральным анализом. В ИК-спектре синтезированного соединения (3) обнаружены валентные колебания >NH₂-группы при 3416 см⁻¹

и 1445 см⁻¹, N-C-O группы при 1789 см⁻¹; C-O групп при 1644 см⁻¹; C-O-C групп при 1381 см⁻¹; CCl групп при 747 см⁻¹.

Изучено влияние: температуры и соотношения исходных реагентов на скорость реакции. Для выяснения

зависимости выхода и скорости реакции процесс проводили в интервале температур 60–80 °С (рис. 2).

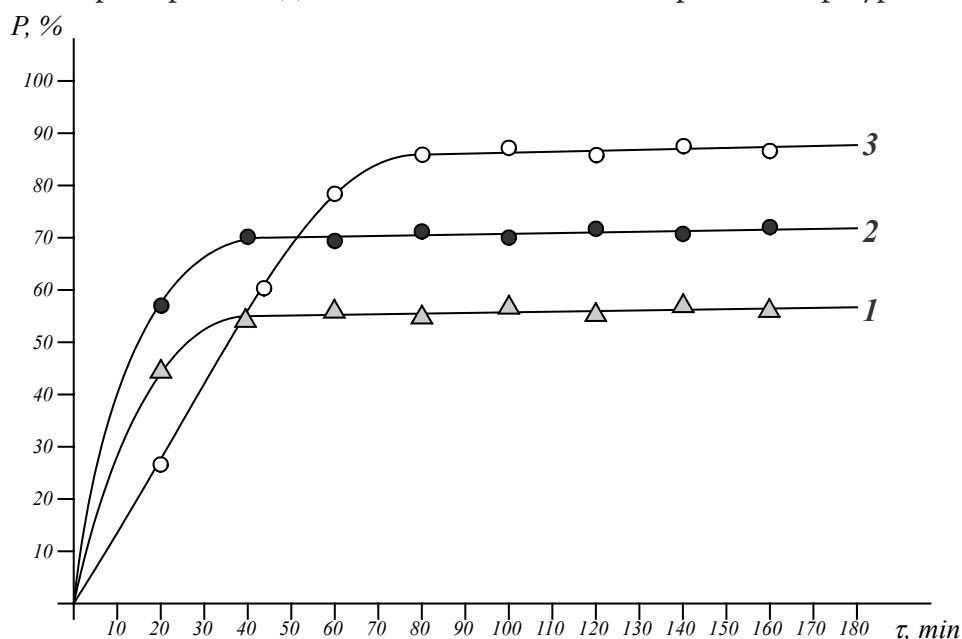


Рис. 2. Зависимость выхода продукта взаимодействия ЭХГ с карбамидом от температуры, °С: 1–60; 2–70; 3–80. Катализатор $[H_2SO_4]=2\%$ от массы исходных реагентов.

Как видно из рисунка с увеличением температуры увеличивается скорость реакции и выход продукта. Также изучено влияние концентрации серной кислоты на скорость реакции и выход конечного продукта (рис. 2). Как видно из рис. при 2%-ной концентрации серной кислоты наблюдается наибольшая скорость реакции и наибольший выход продукта.

Экспериментальная часть

Эпихлоргидрин (1-хлор-2,3-эпоксипропан) — перед использованием перегоняли и отбирали фракцию с температурой кипения 116 °С; $d_4^{20}=1,18$; $n_D^{20}=1,4381$.

Мочевина (диамид угольной к-ты, карбамид) $(NH_2)_2CO$ — бесцветное кристаллическое вещество, температура плавления 132,7 °С; плотность 1,330 г/см³ (25 °С); $n_D^{20} 1,484$; Мочевина хорошо растворяется в воде, метаноле, этаноле, изопропаноле; не растворяется в хлороформе. Этанол (этиловый спирт) — абсолютировали обезвоживанием оксидом кальция, затем перегоняли и отбирали фракцию с температурой кипения 78 °С, $\epsilon=25,7$ (20 °С). Ацетон перегоняли при атмосферном давлении, температура кипения 56 °С.

Структура синтезированных соединений исследована данными ИК-спектрального анализа. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрофотометре СИСТЕМ-200.

Термоаналитические исследования синтезированного кристаллического образца (2). прово-

дились на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG, с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 20–470 °С, скорость нагрева — 5 К/мин. Количество образца на одно измерение варьировалось 4 до 30 мг.

Синтез хлоргидриновых соединений. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и делительной воронкой загружали расчетное количество мочевины, эпихлоргидрина и растворитель этанол. Реакционную смесь кипятили при 60 °С в течение 3 ч. После этого реакционной смеси дали постепенно охладиться до комнатной температуры. Выпавший бесцветный игольчатый осадок отфильтровывали и сушили. Отгоняли из фильтрата этанол, эпихлоргидрин. При этом выделяется осадок. Выпавший осадок промывали на фильтре избытком ацетона и сушили.

Синтез циклических кеталей. В трехгорлую колбу загружали мочевины, этанол, серную кислоту и нагревали на водяной бане до 80 °С при непрерывном перемешивании по каплям приливали эпихлоргидрина. Реакцию продолжали 2–2,5 ч, при этом смесь в колбе приобретает бледно желтый цвет. Атмосферной перегонкой отгоняли этанол, затем выделяли соединение (3). Температура кипения 85 °С. Выход 82–84%.

Таким образом, изучена реакция взаимодействия мочевины с эпихлоргидрином в отсутствие и присутствии кислотных катализаторов при температуре 60–80 °С. Установлено, что в отсутствие катализатора

реакция протекает по аминной группе с образованием хлоргидринов мочевины, а в присутствии кислотных катализаторов происходит образование циклических кеталей.

Список литературы:

1. Калиева С. С., Бакибаев А. А., Ташенов А. К., Любимова О. С. Синтез новых азотсодержащих соединений. XVI Международная научно-практическая конференция имени профессора Л. П. Кулёва. Химия и химическая технология в XXI веке. Томск, 2014. Том II. – С. 136–140.
2. Яновский В. А., Батуринов Д. М., Яговкин А. Ю., Бакибаев А. А. Реакции дифеновой кислоты с мочевиной как путь к ациклическим и циклическим амидам дифеновой кислоты. Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 310. № 1. – С. 152–157.
3. Urinov U. K., Maksumova O. S. Studying of the complex compounds, formed by molecules of morpholine betaine and urea//Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna, 2015. – № 3–4. – P. 70–75.

Usmanova Xilola Umataliyevna,

Ph. D., assistant Professor,

Tashkent Higher Military, Technical School

Jurayev Ilxom Ikromovich, teacher,

Academic lyceum № 2 at the Bukhara Medical Institute

Smanova Zulayxo Asanaliyevna,

Dr., assistant Professor Faculty of Chemistry,

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek

E-mail: smanova. chem @mail.ru; yaxshiyeva 67@mail.ru

Corbtsionno-fluorimetric determination of lead ion polymer immobilized reagents and application in the analysis of natural waters

Abstract: A method of determining the sorption fluorescent plumbum immobilized by c eriochrom red B. The optimal conditions have found for determination of plumbum and optimized conditions for the immobilization. The proposed method tried out on different types of water.

Keywords: Immobilization, luminescence determination, plumbum, eriochrom red B.

Усманова Хилола Уматалиевна, к. х.н., доцент,

Ташкентское высшее военно-техническое училище

Жураев Илхом Икромович, преподаватель,

Академический лицей № 2 при Бухарском Медицинском институте

Сманова Зулайхо Асаналиевна, д. х.н., доцент

химического факультета,

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

E-mail: smanova. chem @mail.ru; yaxshiyeva 67@mail.ru

Сорбционно-флуориметрическое определение ионов свинца полимерными иммобилизованными реагентами и их применение в анализе природных вод

Аннотация: Разработана сорбционно-люминесцентная методика определения свинца иммобилизованной эриохромом красным В. Найдены оптимальные условия люминесцентного определения свинца и оптимизированы условия иммобилизации. Предлагаемая методика опробована на различных типах вод.

Ключевые слова: Иммобилизация, люминесцентное определение, сорбционная спектроскопия, свинец, эриохром красный В.

Свинец широко используется в самых различных отраслях промышленности. Все это крупные производства, имеющие большие объемы отходов и выбросов, как в атмосферу, так и в воды. В связи с низким значением ПДК (ПДК свинца в питьевой воде составляет 30 мкг/л) требуется постоянный контроль за содержанием свинца в различных объектах окружающей среды и в водах [1–2].

В качестве аналитических методов определения свинца в объектах окружающей среды используются различные оптические методы: атомно-абсорбционные, спектрофотометрические с использованием органических реагентов различных классов, среди которых азореагенты наиболее известны [3–5]. Люминесцентные методы определения свинца немногочисленны, хороших люминесцентных органических реагентов на свинец практически нет [6]. Между тем, преимущества именно люминесцентных методов, в аспекте высокой чувствительности определения различных токсикантов, позволяют считать, что разработка указанных методов определения свинца является наиболее актуальной.

Среди новых подходов к улучшению аналитических характеристик люминесцентных реагентов следует отметить иммобилизацию органических реагентов на твердых носителях, позволяющую сочетать концентрирование с одновременным определением непосредственно на сорбенте [7].

Целью работы явилась разработка экспрессной и чувствительной методики люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения свинца с помощью иммобилизованного на волокнистый носитель органического реагента (ОР) ряда оксиазосоединений эриохром красный В. Благодаря своей селективности, избирательности данный реагент нашёл свое применение при анализе свинца в присутствии других металлов.

Экспериментальная часть

Исходный раствор свинца (1 мг/мл) готовили растворением точной навески металла квалификации ос. ч. по методике [8]. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора.

Стандартные растворы применяемых металлов готовили растворением их точных навесок нитратов или хлоридов по известным методикам [8], с последующим их разбавлением бидистиллированной водой. Титр полученных таким образом растворов составил 1,0 мг/л.

Буферные растворы с рН от 1 до 10 готовили из солей и кислот «х. ч.» по методике [9].

Для выяснения оптимальных условий были проведены эксперименты по определению оптимальной рН среды, выбор оптимального состава буферной смеси, органического растворителя, оптимального количества растворителя, оптимальной концентрации реагента, порядок сливания компонентов, выбор времени образования комплексов и т. д.

В настоящее время широко используют волокнистые материалы в качестве матрицы для иммобилизации ОР. В отличие от других сорбентов полимерные волокна имеют высокоразвитую удельную поверхность, способность к регенерации, улучшенные кинетические характеристики. В качестве носителей для иммобилизации использовали волокнистые сорбенты, модифицированные различными анионообменными группами. Из известных волокон наиболее подходящим выбран сорбент СМА-1, модифицированный гексаметилендиамином, при этом цвет сорбента, иммобилизованного органическим реагентом эриохромом красным В, меняется от бежевого до розового. Предложенный нами механизм иммобилизации органических реагентов на твердых носителях подтвержден данными ИК-спектроскопии. Сравнение спектров иммобилизованного реагента и исходного органического реагента показало, что функционально-аналитические группы ответственные за комплексообразование в иммобилизованном и нативном реагенте аналогичны, что указывает на то, что структура реагента сохраняется и в иммобилизованном состоянии.

Подобраны оптимальные условия реакции комплексообразования свинца с иммобилизованным реагентом эриохромом красным В (ИМЭК), показана возможность сорбционно-люминесцентного определения свинца, при этом установлена зависимость полученных данных от различных факторов (концентрация реагента, время иммобилизации, рН среды и другие), в то же время определены и рассчитаны некоторые физико-химические характеристики полученных комплексов. Максимальная интенсивность люминесценции реагента наблюдается при $\lambda=540$ нм, образованного при рН 3,0–5,0. Интенсивность люминесценции не зависит от изменения температуры в широких пределах. Анализируя связи между органическим реагентом и носителем установлено, что функционально-аналитические группы реагентов,

ответственные за комплексообразование не участвуют в образовании ковалентной связи с полимерным носителем, они лишь только образуют комплексы с ионами свинца.

Методика иммобилизации: к 0,3 г носителя прибавляли 0,2 мл раствора реагента (ИМЭК) и 3,0 мл буферной смеси с оптимальным значением pH. Перемешивали и через 5 минут сливали раствор над сорбентом. Оптимизация условий иммобилизации приведена в таблице 2.

Анализ природной воды. К 500 мл пробы добавляли 3 мл H_2SO_4 (1:1) и 0.5 г $(NH_4)_2S_2O_8$ для разрушения комплексов цинка с органическими веществами природной воды. Пробу кипятят для перевода гидролизованного свинца в катион в течение 10–15 мин и оставляют на 1 ч. Раствор фильтруют, избыток кислоты нейтрализуют аммиаком до pH 1–2. Затем в раствор вносят 50 мг сорбента и устанавливают оптимальный pH добавлением по каплям CH_3COONa . Смесь перемешивают магнитной мешалкой в течение 10–15 мин при комнатной температуре. Затем сорбент отфильтровывают на фильтр «синяя лента»

и промывают 20 мл дистиллированной воды. Свинец десорбируют промыванием концентрата 5 мл 5 М HNO_3 . Параллельно проводят контрольный опыт.

Правильность определения свинца после концентрирования проверяли методом «введено-найдено» на образцах природной воды. Без добавки в природной воде найдено 0.021 ± 0.003 мкг/мл свинца ($Sr=0.03$; $n=5$; $P=0.95$).

Таким образом, предлагаемая новая экспрессная методика включает предварительное концентрирование свинца, позволяет количественно выделять свинец из большого объема пробы со сложным фоновым составом и обеспечивает надежное и правильное определение концентрации с воспроизводимостью ($Sr=0.02-0.04$). Предел обнаружения свинца составляет 0.1 мкг/л.

Разработанные нами методики люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения в водах свинца (II) по чувствительности отвечают требованиям санитарного контроля питьевых вод и могут быть применены к различным объектам, содержащим свинец.

Список литературы:

1. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. – С. 297.
2. Ремезов Т. Б. Медицинская химия элементов // Л.: – 1978. – 95 с.
3. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Волченкова В. А. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1980. 190 с.
4. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
5. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
6. Коростылев П. П. Приготовление растворов. 1962. М.: Химия. 311 с.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия. 1971. – С. 230–238.
8. Ковалёв И. А., Цизин Г. И., Формановский А. А. и др. Динамическое сорбционное концентрирование микроэлементов в неорганическом анализе. // журнал неорг. химии. 1995. Т. 40. № 5 – С. 828–832.

Khamdamova Shokhida Sherzodovna,
candidate of technical science,

Tuxtaev Saiydiaxral,
doctor of chemical science, academician, Institute of General
and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan
E-mail: hamdamova79@mail.ru

Solubility in system calcium chlorate-diethanolamine-water

Abstract: Explored interaction component in triple system calcium chlorate — diethanolamine — water by visual — politermyc method. It Is Built politermyc diagram of solubility of components in system, is delimited field to crystallizations source component and new joining the composition $Ca(ClO_3)_2 \cdot NH(C_2H_4OH)_2$, which is identified by methods chemical and physico-chemical analysis. The certain compositions of equilibrant solutions of the system and corresponding to there temperature of the crystallizations.

Keywords: system, politherma, visual-polithermic method, diagram, solubility, calcium chlorate, diethanolamine, join, identification.

*Хамдамова Шохида Шерзодовна,
кандидат технических наук,
Тухтаев Сайдиохрал,
доктор химических наук, академик,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
E-mail: hamdamova79@mail.ru*

Растворимость в системе хлорат кальция – диэтаноламин – вода

Аннотация: Исследовано взаимодействие компонентов в тройной системе хлорат кальция — диэтаноламин — вода визуально — политермическим методом. Построена политермическая диаграмма растворимости компонентов в системе, разграничены поля кристаллизации исходных компонентов и нового соединения состава $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$, который идентифицирован методами химического и физико-химического анализа. Определены составы равновесных растворов системы и соответствующие им температуры кристаллизации.

Ключевые слова: система, политерма, визуально-политермический метод, диаграмма, растворимость, хлорат кальция, диэтаноламин, соединение, идентификация.

Введение

В современном хлопководстве применяются химические препараты — дефолианты, отобранные из различных классов неорганических и органических соединений. К дефолиантам предъявляются большие требования: высокая эффективность, обеспечивающая опадения листьев более 80% за одну обработку, не вызывая ожогов листьев и коробочек хлопчатника, малая токсичность, низкие нормы расхода. Качественная и своевременная дефолиация сельскохозяйственных культур комплекснодействующими препаратами является залогом получения высокой экономической выгоды. В связи с этим актуально совершенствование и расширение ассортимента хлоратсодержащих препаратов и разработка на их основе мягкодействующих на растения высокоэффективных дефолиантов. В этом аспекте представляет интерес получения дефолиантов на основе хлоратов натрия, магния, кальция и этаноламинов. Присутствие последних в составе хлоратов значительно способствуют повышению эффективности дефолиации, снижают нормы расхода и положительно изменяют характер действия активных компонентов дефолиантов.

Для физико-химического обоснования процесса получения концентрированного по действующему веществу хлоратсодержащего этиленпроизводящего дефолианта необходимо знать поведение компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ в широком температурном и концентрационном интервале.

Экспериментальная часть

Для выполнения исследований хлорат кальция получали на основе обменной реакции плавленого хлористого кальция с хлоратом натрия в ацетоновой среде по методике [1]. В результате обменной реакции получен раствор хлората кальция в ацетоне. После отделения ацетоновой вытяжки от твердой и отгонки ацетона под вакуумом при температуре 30–35 °С из образующейся густой массы охлаждением выделяли белый кристаллический продукт, который очищался перекристаллизацией.

Расчет констант всаливания K в изученных системах проводили по формуле [2]:

$$K = \frac{S - S_0}{S_0 - N}$$

где, S_0 и S — растворимость всаливаемого компонента в воде и равновесной системе, моль, %;

N — концентрация всаливателя в равновесной системе, моль, %.

S_0 и S для систем с всаливающим действием компонентов всегда отрицательны, поэтому K характеризующее относительное увеличение всаливаемого компонента с изменением концентрации всаливателя должны иметь отрицательное значение.

Лиотропный (солевой) эффект рассчитывали по уравнению [3]:

$$\lg \frac{S_0}{S} = K \frac{m}{m_0}$$

где, S_0 , m_0 — растворимость высаливаемого компонента (I) и высаливателя (II) в воде, мас. %;

S, m — концентрация высаливаемого компонента и высаливателя в солевом растворе, масс.%;

K — коэффициент солевого эффекта.

Твердые фазы идентифицировали химическими и различными методами физико-химического анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Дрон — 2,0 при отфильтрованном медном излучении при напряжении 40 кв., силе тока 20 мА, скорости движения диска счетчика — 2 град/мин [4]. Значения межплоскостных расстояний находили по справочнику [5] согласно углу отражения, а интенсивность дифракционных линий оценивали по столбчатой шкале.

Для выяснения характера взаимодействия между составляющими компонентами синтезированных соединений проводили ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры поглощения исходных компонентов и исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре Spесord IR-75 в области частот 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили с помощью прессования таблеток с бромидом калия [6].

Термический анализ исследуемых соединений проводили на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей [7] в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 град/мин., навеска вещества 100 мг, чув-

ствительность гальванометров ДТА 1/5, ДТГ 1/10, T — 900 °С. Эталон — прокаленная окись алюминия.

В количественном анализе применяли общеизвестные методы аналитической химии.

Результаты и их обсуждение

Система хлорат кальция — диэтаноламин — вода изучена визуально-политермическим методом [8] с целью выяснения взаимодействия исходных компонентов при их совместном присутствии в широком температурном и концентрационном интервалах.

Составляющая данную систему бинарная система хлорат кальция — вода и диэтаноламин вода рассмотрена в работах [9,10]. Нами изучена эта система при температурах от –40,3 до 50 °С. Полученные результаты хорошо согласуются с известными.

Система $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ изучена пятью внутренними разрезами от –57,9 до 50 °С. На ее политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, диэтанолamina, шести-, четырех-, двухводного хлората кальция и соединения состава $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ (рис. 1). Установлены четыре тройные точки системы, для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесных растворов (табл. 1).

Таблица 1. – Двойные и тройные точки системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, %			Темп-ра крист., °С	Твердая фаза
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	H_2O		
62,0	–	38,0	–6,8	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8,8	17,4	23,8	–8,0	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
61,6	16,5	21,9	1,6	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
58,2	17,2	24,6	–9,0	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
55,0	–	45,0	–27,2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
53,0	18,0	29,0	–29,5	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
52,5	18,0	29,5	–30,0	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
46,8	19,4	33,8	–42,0	$\text{ЛёД} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
46,0	–	54,0	–40,3	$\text{ЛёД} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
43,7	21,0	35,3	–47,4	$\text{ЛёД} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
9,0	55,2	35,8	–43,6	$\text{ЛёД} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
4,0	63,9	32,1	–57,9	$\text{ЛёД} + \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
4,6	77,6	17,8	–26,8	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
5,6	90,2	4,2	2,6	То же
5,6	91,4	3,0	7,0	То же
5,7	91,9	2,4	8,9	То же
5,8	92,2	2,0	10,2	То же
6,0	93,2	1,0	14,1	То же
–	65,0	35,0	–56,2	$\text{ЛёД} + \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$

Как видно из приведенных данных в изученной системе в качестве новой фазы образуется $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$. Соединение образуется при введении хлората кальция в систему, насыщенную диэтаноломином. Минимальная концентрация хлората кальция, вызывающая образование $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ в системе — 4,0%, а диэтанолamina — 16,5%. Соединение выделено в кристаллическом виде и идентифицировано химическим, рентгенофазовым, термогравиметрическим и ИК-спектроскопическим анализами.

Химический анализ твердой фазы, выделенной из предполагаемой области $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$

$(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ показал следующие результаты: найдено, %: Ca^{2+} — 12,79; ClO_3^- — 53,419; C — 15,410; H — 3,532; N — 4,491.

Для соединения $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ вычислено, %: Ca^{2+} — 12,820; ClO_3^- — 53,526; C — 15,385; H — 3,526; N — 4,487.

По данным рентгенофазового анализа, дифрактограмма выделенного соединения отличается от исходных компонентов, как по значению межплоскостных расстояний, так и по интенсивностям дифракционных линий.

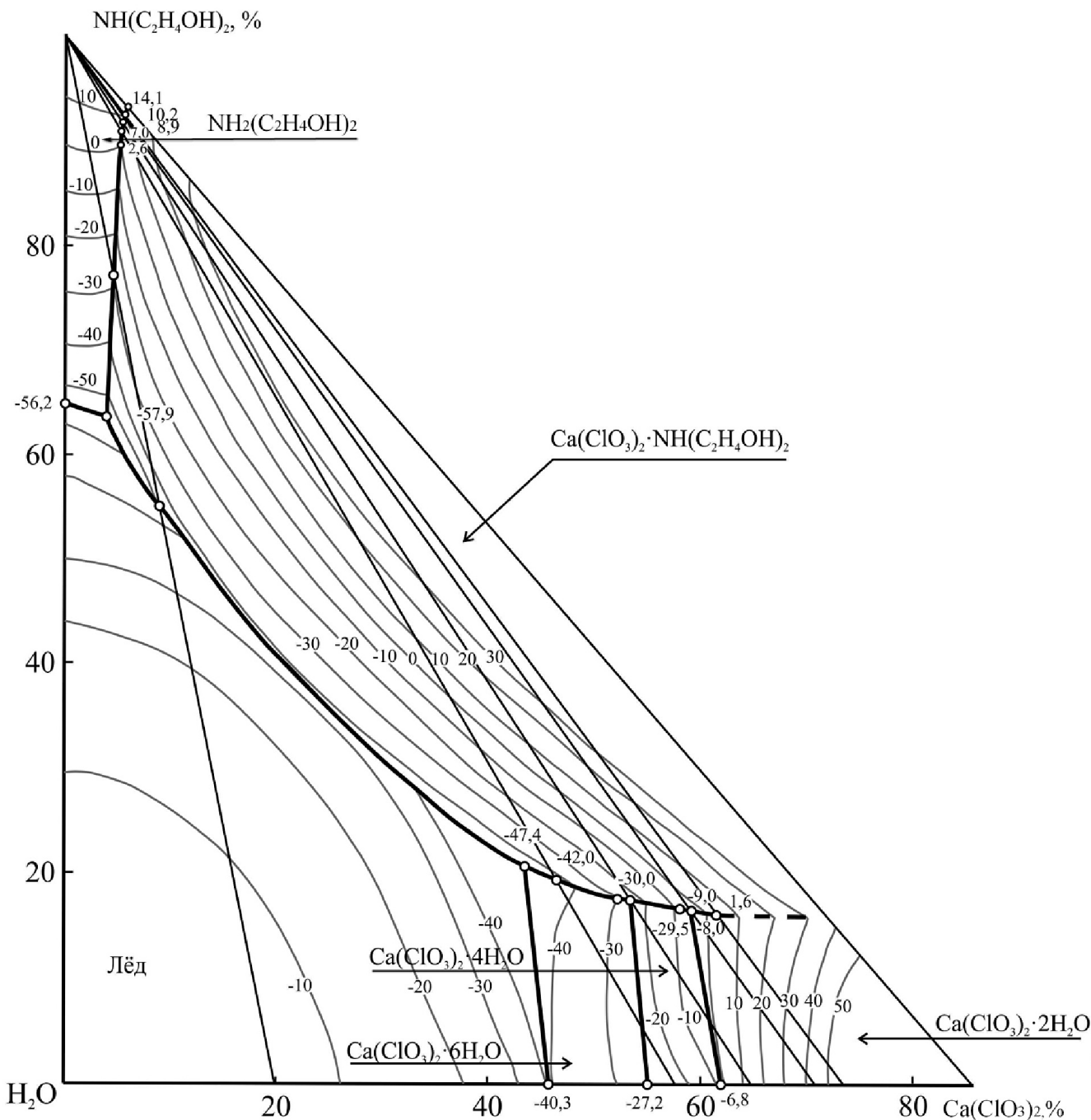


Рисунок 1. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$

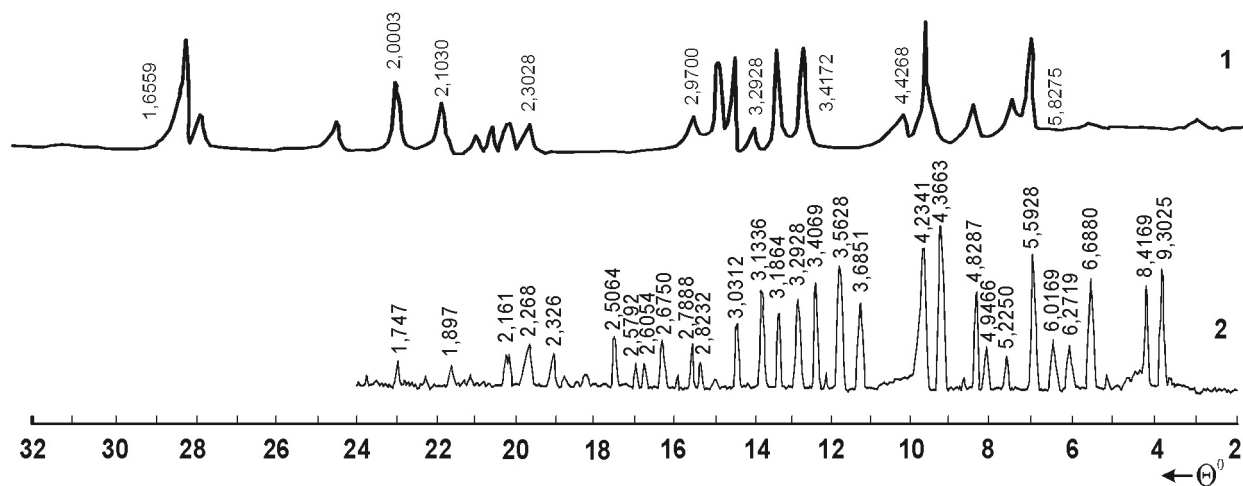


Рисунок 2. Рентгенограммы: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ (2)

На дифрактограмме соединения $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ наиболее интенсивные дифракционные рефлексы проявляются в области углов отражения 4–14°. В то время как для исходного $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ они соответствуют области углов отражения 7–15° (рис. 2).

По данным термогравиметрического анализа $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 98 °С инконгруэнтно плавится в собственной кристаллизационной воде. При 178–180 °С удаляется кристаллизационная вода. Обезвоженный хлорат кальция начинает разлагаться при эндотермическом эффекте 344–346 °С, с переходом в экзотермический эффект с максимумом при 370–375 °С. Кривые нагревания $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ отлича-

ются от дериватограммы хлората кальция. На дифференциальной кривой нагревания $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ наблюдается один экзотермический эффект с максимумом при 250 °С, который характеризуется разложением соединения. По ТГ дериватограммы общая убыль массы составляет 81,96% (рис. 3).

Для установления места и способов координации молекул выделенного соединения изучены его ИК-спектры. ИК-спектр диэтаноламина представлен на рисунке 4, который содержит все присущие ему валентные и деформационные колебания и согласуется с литературными [11]. В области частот валентных колебаний связи NH и OH имеются несколько полос поглощения.

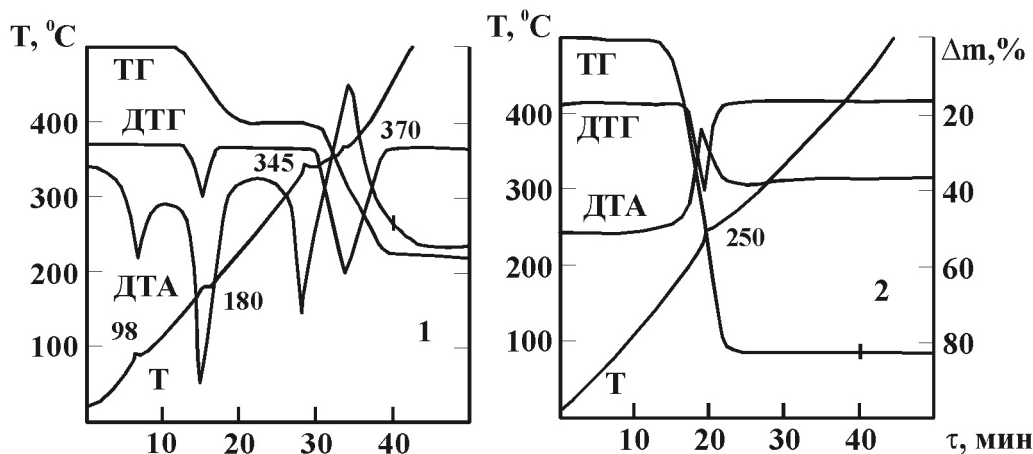


Рисунок 3. Дериватограммы: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ (2)

Высокочастотные колебания в спектре диэтаноламина 3360–3310 cm^{-1} отнесены к валентным колебаниям OH-группы, связанной водородными связями, а частота с максимумом 3215 cm^{-1} валентным колебаниям N-H связей. Полосы 1654 и 875 cm^{-1} обусловлены деформационными и валентными колебаниями N-H связей. Полоса 1280 cm^{-1} принадлежит

валентным колебаниям CN, 1056 cm^{-1} валентным CO и $\beta(\text{OH})$ одновременно.

Пирамидальный ClO_3 -ион имеет четыре фундаментальных колебаний активных как в ИК-спектре, так и в спектре КР [11]. Симметричные валентные колебания ClO_3 -иона на ИК-спектре исходного двухводного хлората кальция нами обнаружены в области

частот 985–955 см^{-1} , а антисимметричные валентные колебания этого иона в области 1025 см^{-1} . Деформационным колебаниям ClO_3 -иона соответствуют частоты 630,498 см^{-1} . Полоса поглощения, наблюдаемые

в области частот 3420, 3190 и 1645 см^{-1} обусловлены антисимметричными, симметричными валентными деформационными колебаниями кристаллизационной воды.

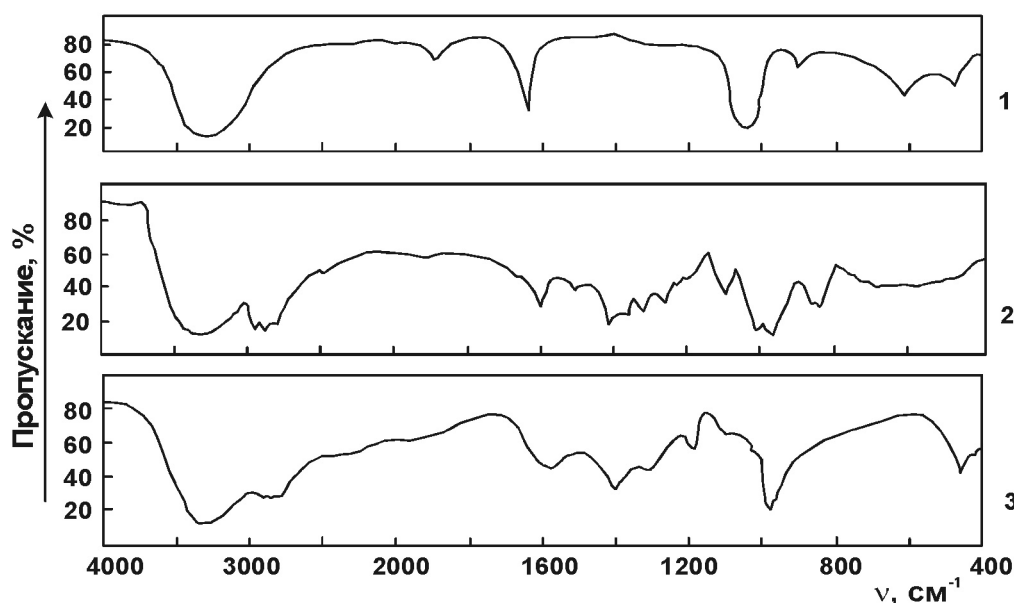


Рисунок 4. ИК-спектры: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ (2), $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ (3)

На ИК-спектре соединения по сравнению со спектром диэтанолamina остаются без изменения полосы, соответствующие валентным колебаниям CH_2 -группы 2930, 2820, 1400 см^{-1} . Полоса поглощения $\nu(\text{OH})$ наблюдается в области частот 3350–3280 см^{-1} . По сравнению ИК-спектров свободного диэтанолamina эта полоса смещена в низкочастотную область на 10–30 см^{-1} , что указывает об участии OH группы на образование координационной связи с ионами кальция.

Колебанию $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CO}) + \beta(\text{OH})$ в спектре соединения отнесены полосы поглощения при 1580, 1100 и 1038 см^{-1} . Полоса поглощения $\nu(\text{CN})$ в спектре соединения смещена на длинноволновую

область на 23 см^{-1} . В ИК-спектре соединения частота колебания $\nu_{\text{as}}(\text{ClO}_3)$, $\nu_s(\text{ClO}_3)$ и $\delta(\text{ClO}_3)$ наблюдается соответственно в области частот 947, 920 и 466 см^{-1} . Относительно ИК-спектров $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эти полосы в спектре соединения смещаются на 32–38 см^{-1} в низкочастотную область. Таким образом, в спектре соединения полосы поглощения $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{ClO}_3)$ смещаются в низкочастотную область по сравнению со спектрами свободных молекул диэтанолamina и хлората кальция (рис. 4).

Такие изменения колебательных частот в ИК-спектрах $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ по-видимому, обусловлены участием в образовании координационных связей атома азота и кислорода CN , OH и ClO_3 групп.

Таблица 2. – Коэффициенты высаливания и константа всаливания компонентов в системе хлорат кальция — диэтанолamin — вода

Темп-ра, °C	Понижение растворимости хлората кальция в присутствии диэтанолamina, %	Повышение растворимости диэтанолamina в присутствии хлората кальция, %	Константа всаливания хлората кальция на диэтанолamin	Коэффициенты высаливания диэтанолamina на хлорат кальция
–30	–	1,8	0,163	–
–20	2,9	1,7	0,157	0,103
–10	2,5	1,6	0,151	0,091
0	2,4	1,5	0,143	0,084
10	1,5	1,4	0,135	0,076
20	0,4	–	–	0,016

Одна из особенностей рассматриваемой системы в том, что в ней наблюдается высаливающее действие

диэтанолamina на хлорат кальция и всаливающее действие последнего на диэтанолamin.

Как видно из вычисленных значений коэффициентов высаливания и констант всаливания в таблице 2 эти эффекты с повышением температуры понижаются.

Соединение обнаруженное в водной системе с участием хлората кальция и диэтанолamina представляет интерес в качестве дефолиантов хлопчатника благодаря наличию в своем составе физиологически активных хлората и этиленпродуцирующего компонентов. Это обуславливает дальнейшую разработку технологии получения комплекснодействующих дефолиантов на основе их диаграмм растворимости.

Согласно политермической диаграмме растворимости тройной системы хлорат кальция — диэтанол-

мин — вода для образования соединения состава $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ оптимальное соотношение компонентов в водной среде является 1:1. В других соотношениях это соединение получается с примесью хлората кальция и диэтанолamina. В водной среде диэтанолamin хлората кальция получают при 50°C из водных растворов, содержащих 58,0% хлората кальция и 29,4% диэтанолamina. После охлаждения полученного раствора до 0°C и фильтрации пульпы с соотношением Т: Ж = 1,0: 0,872 полученные продукты представляют собой белые кристаллические вещества. Выход $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ составляет 61,1%.

Список литературы:

1. А. с. 1143691 СССР. Способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта/М. Н. Набиев, Р. Шаммасов, С. Тухтаев и др. – № 3620951/23–26 Заявл.23.05.83.; опубл. 07.03.85//Открытия. Изобретения. –1985. – № 9. – С. 84.
2. Безуевский Л. С. Удобрения на основе ПФА с использованием фосфатнокислых отходов производства.: Автореф. дис... Канд.хим.наук. – Чимкент. 1989. – 21 с.
3. Нурахметов Н. Синтез, физико-химические свойства соединений амидов с неорганическими кислотами и перспективы их применения: Дис... докт. хим. наук. Алма-Ата, 1985. – 612 с.
4. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Металлургия, 1975, – 423 с.
5. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. – 160 с.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 536 с.
7. Практическое руководство по термографии/Берг. Л. Г., Бурмистрова Н. П., Озерова М. И., Пуринов Г. Г. – Казань: Изд-во Казанского университета, 1976. –222 с.
8. Трунин А. С., Петрова Д. Г. Визуально-политермический метод/Куйбышевский политехнический Институт/ – Куйбышев: 1977: – 94 с./Деп. в ВИНТИ № 584 –78 Деп.
9. Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
10. Хайдаров Г. Ш., Кучаров Х. Исследование тройных водных систем на основе 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и моно-, ди- и триэтанолaminов//Химия природ. соед. Спец. выпуск. – 1998. – С. 114–117.
11. Хайдаров Г. Ш. Разработка дефолиантов на основе хлоратов, 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и этанолaminов.: Автореф.дис... канд.техн. наук. – Ташкент, 1998. 19 с.

*Khamraev Mukhamadi Shirinovich,
Academy of national medicine of Uzbekistan
E-mail: academ_avicenna@yahoo.com*

From the history of development of classic colloid chemistry

(Message One)

Abstract: The historic analysis of the condition of colloid-chemical knowledge at different periods, establishment of their objective critical evaluation and generalization of the research results with practical application of the achievements of science in the national economy is the main task of research of the history of colloid chemistry development.

Keywords: colloids, adsorption, solution, crystalloids, suspension, properties, structure, composition.

Из истории развития классической коллоидной химии

(Сообщение первое)

Аннотация: Основной задачей исследования истории развития коллоидной химии является исторический анализ состояния коллоидно-химических знаний в различные периоды, установление основных научных направлений в этих исследованиях с их объективной критической оценкой, обобщение результатов исследований с практическим использованием достижений науки в народном хозяйстве.

Ключевые слова: коллоиды, адсорбция, раствор, кристаллоиды, суспензия, свойства, строение, состав.

Особенности исторического развития коллоидной химии, по общепринятым в истории любой науки тенденциям, связаны в первую очередь с такими факторами, как:

- социально-экономические, проявляющиеся во взаимосвязи науки и производства;
- прогресс мировой науки;
- внутренние потребности самой науки по накоплению материала и необходимость его теоретического обобщения;
- наличие талантливых ученых, проводящих систематические исследования в данной области.

История развития коллоидной химии в Узбекистане неразрывно связана с общей историей развития коллоидной химии.

В общей истории развития коллоидной химии Н. А. Фигуровским [1] и Т. Орловской [2] выделено формально три основных периода:

- 1) с древности (5000 лет до н.э.) до середины XVIII в.
- 2) период классической коллоидной химии с середины XVIII в. до третьего десятилетия XX в.
- 3) период развития современной коллоидной химии.

Первый период был связан с возникновением химии как дискуссионной категории (науки или искусства). Это можно проследить по возникновению химического ремесла в Египте в попытках превращения металлов в золото, по материалам захоронения и настенным росписям пирамид [3], в Греции — по сочинениям Фалеса, Платона и Аристотеля [4], в Китае — по анализу древних китайских красок и пороха [5], в Индии [6] по изучению истории керамики.

Следует отметить, что в трудах Бухарского врача Авиценны (980–1037 гг.) описано более 800 веществ растительного и животного происхождения, а также приготовление настоек, тинктур, отваров и мазей, связанных с использованием веществ в коллоидном состоянии.

Таким образом, первый период развития коллоидной химии характеризуется началом несистематических исследований по практическому использованию материалов коллоидной природы в различных ремесленных производствах на эмпирическом уровне. Этот период одни историки формально завершают исследованиями М. В. Ломоносова, который изучал твердые коллоидные растворы, разработал ряд методов их получения, основал производство цветных стекол в России на первой Устьрудницкой фабрике [7].

Другие историки [8] считают, что наряду с Джабир ибн Хайяном (721–815) и ар-Рази (865–925) Авиценна был последним крупным ученым арабского мира, после которого на Востоке наступила пора упадка, ускоренного монгольскими набегами. И центр научной мысли переместился в Европу.

Второй период по анализу состояния коллоидно-химических представлений можно разделить на пять этапов:

- 1) середина XVIII — середина XIX вв.;
- 2) 1860–1880 гг.;
- 3) конец XIX в.;
- 4) первое десятилетие XX в.;
- 5) второе и третье десятилетие XX в.

Первый этап (середина XVIII — середина XIX вв.) характеризуется зарождением различных, независимых и, казалось бы, не связанных между собой источников основных разделов будущей коллоидной химии как самостоятельной науки. На этом этапе многие ученые в разных областях химии, физики и биологии впервые описали типичные коллоидно-химические явления.

Приведем несколько примеров, позволяющих проследить, какое развитие получило то или иное открытие этого времени. Например, открытие англичанином Р. Броуном в 1828 г. броуновского движения цветочной пыльцы [9] некоторыми современниками воспринималось как ошибка эксперимента. И только

через 60 лет в 1888 г. Гуи, а затем в 1900 г. Экслер впервые предположили молекулярно-кинетическую природу броуновского движения.

Через 80 лет в 1906 г. Смолуховским [11–13] и Эйнштейном [10, 14–16] впервые было дано теоретическое обоснование броуновскому движению и доказана реальность молекулярно-кинетического движения как следствия безостановочного и хаотичного теплового движения микрочастиц со среднеквадратичным смещением.

Это произошло задолго до того, как была доказана реальность существования самой молекулы, что ставилось под сомнение школой энергетиков во главе с Махом и Оствальдом.

В 1908 г. Перрен [17] и в 1912 г. Сведберг [18] провели всестороннюю экспериментальную проверку теории Эйнштейна — Смолуховского, впервые определив независимыми путями число Авогадро.

Все эти работы привели к торжеству материалистического молекулярного учения. Кроме того, рассчитанное Смолуховским и Эйнштейном соотношение устанавливает связь между среднеквадратичным смещением частицы и коэффициентом диффузии, макроскопическое описание которой было дано Фиком в 1855 г. в «двух законах диффузии Фика». Это, в свою очередь, объединило макро- и микроскопические описания диффузии, давая основу современной теории флуктуации и статистической физики.

Эйнштейн, Перрен и Сведберг считали, что не только коллоидный раствор, но и грубые суспензии и эмульсии не отличаются существенно от истинных растворов, кроме как величиной частиц, поведение которых подчиняется законам молекулярно-кинетической теории.

Следует отметить, что некоторыми историками оспаривается вопрос о приоритете Эйнштейна и Смолуховского в установлении зависимости между скоростью диффузии и размерами частиц в коллоидных растворах. Так, Е. С. Роскин в статье «К вопросу о приоритете русского ученого И. Г. Борщова в установлении зависимости между скоростью диффузии в коллоидных растворах и размерами их частиц» [19] отмечает, что И. Г. Борщов опубликовал эти расчеты в 1869 г. [20], хотя во всей научной литературе, в учебниках по коллоидной химии и учебных программах вузов приоритет отдается Эйнштейну и Смолуховскому.

Открытие Ф. Ф. Рейссом в 1808 г. явления электрофореза и электроосмоса [21–22] только в 1852 г. получило достойную интерпретацию в работах Видемана

[23] и Квинке [24], а также в трудах Пиктона и Линдера [25], что составило основу крупного раздела коллоидной химии — «Электрокинетические явления и теория строения двойного электрического слоя».

Открытие Т. Е. Ловицем в 1789 г. адсорбции из растворов [26] и Шееле в 1770 г. адсорбции газов углем [27–28] привело к развитию исследований в одной из важнейших областей коллоидной химии — адсорбции.

Термодинамические основы процесса адсорбции были впервые рассчитаны в 1878 г. Дж. В. Гиббсом [29]. Они положили начало теории поверхностных явлений и исследованию их роли в коллоидно-химических процессах, позволили рассчитать площадь и длину молекул ПАВ (спиртов, органических кислот и др.), толщину адсорбционных слоев, доказать строение молекул ПАВ задолго до того, как это было сделано методами ИКС, ДТР, ЭПР и т. д.

Развитию основных разделов классической коллоидной химии способствовали также исследования Шульца (1882 г.) [30–31], Гарди (1900 г.) [32], Шведова (1889 г.) [33], теория светорассеяния Рэлея (1890 г.) [34], теория капиллярности Лапласа (1806 г.), открытие Цвета (1903 г.) и другие работы [35].

Но становление коллоидной химии как самостоятельной науки начинается, по мнению историков, с работ Т. Грэма, т. е. со второго этапа.

Второй этап (1860–1880 гг.) охватывает работы англичанина Т. Грэма [36–37], историческая заслуга которого заключается в том, что он первым попытался обобщить имеющиеся к тому времени разрозненные коллоидно-химические сведения и классифицировать растворы по их диффузионной способности, осмосу и диализу на кристаллоидные и коллоидные. Кристаллоидными Грэм считал растворы неорганических солей, а коллоидными он называл растворы «особой формы» и необычных свойств, способные опалесцировать, диализировать, коагулировать, иметь малую диффузию и осмос и т. д.

Типичными представителями коллоидных растворов, по мнению Грэма, являлись клееподобные растворы. Так, впервые в истории химии был введен термин «коллоид» (греч. «colla» — клей, «eidos» — вид), который остался до сих пор, хотя значение современной коллоидной химии кардинально изменилось.

Будущее покажет, что классификация Грэма на коллоиды и кристаллоиды неверна, но она подтвердила его представление о специфичности коллоидных растворов и надолго определила развитие коллоид-

ной химии. Это открытие снискало Грэму мировую известность и официально в учебной и научной литературе определило начало развития классической коллоидной химии с его работ в 1860 г.

Появление работ Грэма, его первая классификация веществ на коллоиды и кристаллоиды, его первая гипотеза о сложном строении коллоидных частиц как агрегатов молекул стимулировали развитие исследований по получению коллоидных растворов и изучению природы коллоидных частиц.

Следует отметить, что до Грэма в 1845 г. Сельми обнаружил [38], что промывание хлорида серебра приводит к пептизации осадка и получению особых растворов, названных им «псевдорастворами». Им были получены «псевдорастворы» серы, берлинской лазури, крахмала и др. веществ. Из-за систематических исследований «псевдорастворов» Итальянская школа долгое время считала Сельми основателем коллоидной химии.

В 1857 г. Фарадей описал методы получения золей золота высокой степени дисперсности [39].

Грэмом были получены золи кремниевой, вольфрамовой, фосфорной кислот, гидроокисей алюминия, железа, хрома [37].

В 1898 г. Бредиг получил ряд золей благородных металлов методом распыления электродов, в 1903 г. Лоттермозер — золи неорганических веществ [40].

В 1903 г. Сведберг предложил систематизировать методы получения золей и классифицировать их на конденсационные и диспергационные [41].

Развитие работ по получению коллоидных растворов и изучению их природы сопровождалось дискуссией между представителями «суспензидной» и «растворной» теорий в свете существующей в то время классификации растворов на истинные растворы и суспензии.

Основываясь на работах Шерера [42], Эбелла [44], Бодлендера [43] и др. по осаждению суспензий электролитами, Барус и Шнайдер выдвинули важное положение об отсутствии различий между суспензиями и их полной аналогии. Так возникла «суспензидная» теория коллоидов, которая встретила бурный

отпор со стороны представителей «растворной» теории — Пиктона и Линдера [25], обнаруживших заряд коллоидных частиц и поддержавших точку зрения Грэма о сложном строении коллоидных частиц и однородности коллоидного раствора.

Спор между сторонниками «растворной» и «суспензидной» теорий строения коллоидных растворов втягивал все большее количество исследователей в новую область науки и способствовал формированию основ коллоидной химии как самостоятельной области знаний.

Этот этап классифицируется как третий этап второго периода развития классической коллоидной химии (конец XIX в.), для которого наиболее характерным является систематическое целенаправленное изучение коллоидного состояния вещества.

Томас Грэм считал, что коллоидные частицы представляют собой агрегаты микрочастиц или аллотропические модификации [27].

В 1869 г. И. Борщов в работе «О свойствах и строении коллоидов, участвующих в образовании растительных и животных организмов» [20] указывал на возможность кристаллического строения коллоидных частиц.

Работы Любавина [46] и Сабанеева [45] в 1889 г. позволили по криоскопии определить вес коллоидных частиц.

В 1890 г. Д. И. Менделеев писал, что коллоиды являются аморфными и сложными по химическому составу [47].

В 1904 г. П. П. Веймарн показал, что одно и то же вещество в зависимости от условий может обладать свойствами и коллоидов, и кристаллоидов, например хлористый натрий в бензоле и в воде [48].

По Веймарну, правильнее говорить не о коллоидном веществе, а о коллоидном состоянии вещества.

Установив на сотнях объектов условия перехода любого кристаллического вещества в самом процессе его образования в предельно дисперсное состояние в соответствующей среде, Веймарн продемонстрировал всеобщность коллоидного состояния в природе и технике.

Список литературы:

1. Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии. I (от древнейших времен до начала XIX в.). М.: Наука, 1969.
2. Орловская Т.Т. «История возникновения и развития основных направлений классической коллоидной химии». Автореф. дис. канд. хим. наук. М., 1975.
3. Лукос А. Материалы и ремесленные производства древнего Египта: пер. с англ. М., 1958.
4. О практических знаниях древних народов, // F. Stranz. Naturbetrachtung und Naturerkenntnis in Altertum. Hamburg, Leipzig, 1904.

5. Фигуровский Н.А. Химия в древнем Китае и ее влияние на развитие химических знаний в других странах // Из истории науки и техники Китая. М., 1955. С. 110.
6. Ray P.C. History of hindi chemistry. Calcutta, 1903.
7. Данилевский В.В. Ломоносов и художественное стекло. М.Л.: Наука, 1964.
8. Азимов А. Краткая история химии: пер. с англ. М.: Мир, 1983. С. 22.
9. Farmer J.B. Robert Brown // Oliver F.W. Makers of British botany. Cambridge, 1913. P. 108–125.
10. Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение // Сб. статей: пер. с нем. М.Л., 1936.
11. Smoluchowski M. // Ann. Phys. 1906. Vol. 21. P. 756–780.
12. Smoluchowski M. // Ann. Phys. 1908. Vol. 25. P. 205.
13. Smoluchowski M. // Koll. Zeit, 18, 190. 1916.
14. Einstein A. // Ann. Phys. 1905. Vol. 17. P. 547–560.
15. Einstein A. // Ann. Phys. 1906. Vol. 19. P. 371–381.
16. Einstein A. / Ann. Phys. 1911. Vol. 34. P. 590.
17. Перрен Ж. Броуновское движение и действительность молекул. Общественная польза, 1912.
18. Сведберг. Коллоидная химия. М.: Гостехиздат, 1927.
19. Роскин Е.С. К вопросу о приоритете русского ученого И.Г. Борщова в установлении зависимости между скоростью диффузии в коллоидных растворах и размерами их частиц // Коллоид. журн. 1953. Т. 15, №2. С. 152–154.
20. Борщов И.Г. О свойствах и частичном строении некоторых коллоидных веществ, участвующих в образовании растительных и животных организмов // Журн. Русского химич. Общества. 1869. Т. 1, С. 194,
21. Рейсс Ф.Ф. Natices sur un nouvel effect de Electricite golvanique // Memoires de la Soc. Imp. des natur. de Moscou. 1809. Vol. 2. P. 327.
22. Reuss F.F. Effectum chemicorum // Electricitatis Galvanical Historia commentationes Socitatis physico-medical, apud Universitatis Ziterarum Caesaream mosquensem institutal. Т. 1. М., 1808, Livraison. P. 141–192.
23. Wiedemann G. // Ann. Phys. Chem. 1852. Vol. 87. P. 312,
24. Quincke G. // Ann. Phys. Chem. 1861. Vol. 113. 8. P. 513.
25. Picton H. Linder E. // Y. Chem. Soc. 1897. Vol. 71, 568.
26. Ловиц Т.Е. // Chem. Ann. v. Grell. 1786. Vol. 1. P. 293.
27. Фигуровский Н.А. Жизнь и научная деятельность Т.Е. Ловица // Избр. труды по химии и химической технологии. Серия классики науки. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 403–514.
28. Scheele K. Sterlemnade dretoch antookhinger utd. of Nordon rulold. Stockolm, 1770. P. 416, 443,
29. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М. Л., 1950. С. 288; Gibbs J.W., Collected works of J.W. Gibbs. New York: Longmans, 1931. Vol. P. 219; Gibbs J.W. // Trans. Connect. Acad. 1877. Vol. 3. P. 398.
30. Schulse H. // Z. prakt. Chem. 1882. Vol. 25. P. 431.
31. Schulse H. // Z. prakt Chem. 1883. Vol. 27. P. 320.
32. Hardy W. // Z. Phys. Chem. 1900. Vol. 46. P. 235.
33. Шведов Ф.Н. // J. Phys. 1889. Vol. 8 (2). P. 341.
34. Lord Rayleigh // Proc. Roy. Soc. 1890. Vol. 47. P. 364–367.
35. Цвет М.С. // Труды Варшавского общества естествоиспытателей. Отд. биол. 1903. Vol. 14. P. 20.
36. Greham Th. // Philos. Trans. Rog. Soc. London. Ser. A. 1861. Vol. 151. P. 183–224.
37. Greham Th. // Ann. 1862. Vol. 121. P. 1–77; Greham Th. // Journ. Chem. Soc. 1864. Vol. 17. P. 318–327.
38. Selmi F. // Nuovi Ann. d. Scieinse Naturali d Bologna. Ser. II. 1845. Т. IV. P. 146; Serie II. 1847. Т. VIII. P. 401.
39. Faraday M. The Bakerian lecture – Experimental polatlona of gold (and. after metals) to light // Phil. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A. 1857. Vol. 147. P. 145–181.
40. Lottermoser A. // J. Phys. Chem. 1903. Vol. 88. P. 341.
41. Svedberg T. // Koll. Zeit. 1906. Vol. 1. P. 161.
42. Scherer T. // Ann. Phys. 1851. Vol. 82. P. 419.
43. Bodlender C. // N. Jahsb. Min. 1839. Vol. II. P. 147.
44. Ebele P. // Ber. 1883. Vol. 16. P. 2429.
45. Сабанев А.П. Определение молекулярного веса коллоидов по способу Рауля // Журнал русского физико-химического общества. 1889. Т. 21, № 1 С. 515.

46. Любавин Н.Н. О замерзании некоторых коллоидных растворов // Журнал русского физико-химического общества. 1889. Т. 21. С. 397.
47. Менделеев Д.И. // Журнал русского физико-химического общества. Часть хим. 1890. Т. 11. С. 74.
48. Веймарн П.П. Кристаллизационный метод получения дисперсных систем и факторы их устойчивости в связи с теорией растворов твердых веществ в жидкостях. Успехи коллоидной химии за 50 лет. СПб.: Экономическая типолитография. 1913. С. 5–114.

Contents

Section 1. Biology	3
<i>Jafarova Shafiga Maharram</i> Population — level impact of regional anthropogenic factors on birds.....	3
<i>Mamedov Chingiz Agamusa</i> Changes of brain serotonergic system activity in the brains of Persian (Kura) sturgeon fingerlings (<i>Acipenser persicus</i>) in ontogeny.....	6
<i>Mamedova Aybeniz Gara</i> Fauna of infusoria in Hovsan and Sahil water purification plants of Absheron peninsula	11
Section 2. Mathematics	16
<i>Borisovskiy Ivan Petrovich</i> Über einige Eigenschaften der Räume der Bootby-Wang-Zerlegung.....	16
<i>Drushinin Victor Vladimirovich</i> Single-degree of the sums of integers with stiping sings.....	18
Section 3. Materials Science	20
<i>Dosmukhamedov Nurlan Kalievich, Zholdasbai Erzhan Esenbaiuly</i> Optimization of the width and speed of molten zone in the conditions of purifying copper of impurities by zone melting	20
<i>Martirosyan Vilena Hakobovna, Sasuntsyan Marine Eduard</i> A morphological investigation of formation of iron monosilicide and slags produced at high- temperature synthesis of preliminarily mechano-activated burden	22
Section 4. Machinery construction	28
<i>Marchenko Andrii Petrovych, Ali Adel Hamzah, Omar Adel Hamzah</i> Parameter optimization of heat recovery steam generation for hyundai engine H25/33	28
<i>Vasenin Valery Ivanovich, Bogomyagkov Aleksey Vasilievich</i> Research of the filling of a casting mould with liquid metal through step gate	32
Section 5. Mechanics	35
<i>Karimov Kamolxon Abbasovitch, Akhmedov Azamat Xaitovitch, Habibullaeva Hudzhasta Nadzhibullaevna</i> Statement and the analytical decision of the problem about free fluctuations of constructions of the bearing two concentrated weights	35
Section 6. Food processing industry	38
<i>Mannanov Ulug'bek, Mamatov Sherzod, Shamsutdinov Bakhadir</i> Research and study mode vacuum infrared drying vegetables.....	38
Section 7. Agricultural sciences	42
<i>Badakhova Galina Khamzatovna, Verevkina Svetlana Ivanovna, Kravchenko Nelly Anatolievna</i> The dynamic of conditions of winter cereals autumn growth in Stavropol region against the background of region climate changes.....	42
<i>Nagiyev Polad Yusif, Asadova Naida Mail, Ibadova Sevda Mahyaddin, Agayev Amil Tofik</i> Compilation of map of soils salinization on basis of processing of space images and measures of struggle with salinization	45
Section 8. Technical sciences	51
<i>Turobjonov Sadridin Mahamaddinovich, Abdutalipova Nellya Mudarisovna, Nazirova Rano Agzamovna</i> Synthesis of new aminocarboxylic ampholytes with predetermined properties.....	51

<i>Akramova Rano Ramizitdinovna, Saidakbar Abdurahmonovich Abdurahimov</i>	
Stereospecies composition of triacylglycerols safflower oils derived from seeds cultivation in rainfad and irrigated lands	55
<i>Akramova Rano Ramizitdinovna</i>	
Research of unsaponifiable components of oils obtained from peeled and unpeeled safflower seeds	59
<i>Hafizov Qarib Kerim oglu</i>	
Overview of recent advances in technology, applied to persimmon fruit in order to preservetheir quality after harvest	61
<i>Jumaeva Dilnoza Jurayevna, Toirov Olimjon Zuvurovich</i>	
The obtainment of carbon adsorbents and their compositions for cleaning industrial wastewater	67
<i>Zatuchny Dmitry Aleksandrovich</i>	
Verwendung des verallgemeinerten ausgewogenen Verlustenbewertung für Flugsicherung des Flugschiffes	70
<i>Kustov Maksim Vladimirovich, Kalugin Vladimir Dmitrievich, Levterov Alexander Antonovich</i>	
Rain scavenging of a radioactive aerosol atmospheric precipitation.	73
<i>Madenov Berdimurat Dauletmuratovich, Namazov Shafoat Sattarovich, Seytnazarov Atanazar Reypnazarovich, Reymov Ahmed Mambetkarimovich, Beglov Boris Mihaylovich</i>	
Nitrogen-phosphate fertilizers based on ammonium nitrate melt and nodule phosphorite from Kara-Kalpakistan.	76
<i>Osipov Gennady Sergeevich</i>	
Multi-criteria analysis of systems at fuzzy criteria	82
<i>Rakhmanov Hoshim Erdanovich, Boynazarov Ilhom Maxmudovich, Fattaeva Dilafruz Abdumanonovna</i>	
The review of methods of identification of a personality on the basis of a man's iris	84
<i>Samadiy Murodjon Abdusalimzoda, Lutfullaev Sa'dulla Shukurovich, Mirzakulov Kholtura Chorievich</i>	
Physical and chemical characteristics of the insoluble rests in water and their influence on process deslurrying sylvinites of Tyubegatan	87
<i>Teshabayeva Elmira, Seydabdullayev Yakhyo, Ibodullayev Akhmadzhon</i>	
Influence research phosphate coating alkilolamids of fatty acids on formation of structure of the cross-linking grid and properties of composites.	92
<i>Kharatyan Armen Gerasim</i>	
Synthesis of reconfigurable manipulation mechanisms for generation of regulated controlled screw and revolute displacements	97
Section 9. Transport.	101
<i>Omarov Kazbek Altynsarovich, Shayahmetova Anar, Bulatov Nurzhan Kazhmuratovich, Bulatova Zhadyra Tolembaikyzy</i>	
Researches and calculation method of pneumatic vibrosupport of an car concrete mixers.	101
Section 10. Physics.	105
<i>Askarova Aliya, Saltanat Bolegenova, Valery Maximov, Shynar Ospanova, Symbat Bolegenova</i>	
CFD simulation of production of NOx in coal-fired furnaces	105
<i>Vorotyntseva Irina, Martsenyuk Nataliya</i>	
Autophase microwave-convertoir with multiple energy input	109
Section 11. Chemistry.	112
<i>Allamuratov Makhmud Omarovich, Saidov Amin Halim-o`g`li, Mukhamedgaliev Bakhtier Abdukadirovich</i>	
Syntheses and possibility of the using phosphor containing polymers for decisions of the Aral crisis.	112

<i>Gaibnazarov Sunnatilla Bohodirjonovich</i>	
The prospects of the using secondary resource in development efficient bore solution	114
<i>Gulamova Iroda Botirjonovna, Mukhamediyev Mukhtarjan Ganiyevich</i>	
Synthesis of polymers on the basis of citric acid	117
<i>Khazratkulova Sevara Musinovna, Gulomova Iroda Botirjonovna</i>	
Synthesis of N-sabstuted acrylamides on the base natural oxiacids	120
<i>Inatova Maksuda, Alimova Dilnoza, Smanova Zulayxo</i>	
Immobilized reagents for determination of metal ions.	123
<i>Teshabayeva Elmira, Vapayev Murodjon, Akhmadzhon Ibadullayev</i>	
Modification of mineral fillers and their influence on properties of rubbers	125
<i>Islamova Saida Turg'unovna, Ubaydullayev Obid Kaxromon ug'li, Ibraximov Temur Tulqin ug'li</i>	
Identification of paints gas chromatography	129
<i>Eshmatatova Nodira Baxromovna, Akbarov Khamdam Ikromovich</i>	
Quantitive value of effectivity of nitrogen and phosphor-containing ingibitors by the results electrochemical and gravimetical investigations	132
<i>Ergashev Dilmurod Adiljonovich, Askarova Mamura Komilovna, Saiydiaxral Tuxtaev</i>	
Investigation of the mutual effect of the components in systems substantiating the process of obtaining a new defoliant	135
<i>Urinov Ulugbek Komiljonovich, Maksumova Oytura Sitdikovna, Abdumalikova Xusnora Bahodir kizi</i>	
About the reaction of urea with epichlorohydrin.	141
<i>Usmanova Xilola Umataliyevna, Jurayev Ilxom Ikromovich, Smanova Zulayxo Asanaliyevna</i>	
Corbtsionno-fluorimetric determination of lead ion polymer immobilized reagents and application in the analysis of natural waters.	145
<i>Khamdamova Shokhida Sherzodovna, Tuxtaev Saiydiaxral</i>	
Solubility in system calcium chlorate-diethanolamine-water.	147
<i>Khamraev Mukhamadi Shirinovich</i>	
From the history of development of classic colloid chemistry.	153

