

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

*На правах рукописи*

УДК 547.362.3.678.052

**ТУРОБЖОНОВ ФАХРИДДИН ХУСНИДДИНОВИЧ**

Специальность: 5А320402 – Химическая технология органических веществ

**СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ  
ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ИЗЫСКАНИЕ ПУТЕЙ ИХ  
ПРИМЕНЕНИЯ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель  
к.т.н., доцент

Х.Э. Кадиров

Рекомендована к защите  
решением заседания кафедры  
органическая химия и ТООС  
№ \_\_\_\_\_ от « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2013 г

Зав. кафедрой «Органическая химия и  
ТООС», д.х.н., профессор

О.С. Максумова

Заведующий отделом магистратуры  
ТКТИ, к.т.н., доцент

К. Мухамедов

Ташкент – 2013

## ОГЛАВЛЕНИЯ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	8
1.1 Синтез, исследование свойств и применение комплексонов и комплексонатов .....	8
1.2 Некоторые предпосылки использования комплексонов и комплексонатов .....	25
<b>ГЛАВА II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	29
2.1 Исходные реагенты .....	29
2.2 Синтез нитрилотриуксусной кислоты .....	30
2.3 Синтез тетракарбоксиметиленмочевины .....	32
2.4 Методика определения жесткости вод .....	33
2.5 Методика определение щелочности .....	35
2.6 Определение содержания растворенного кислорода .....	38
2.7 Определение щелочности сырой и котловой воды .....	40
<b>ГЛАВА III СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ АММИАКА, МОЧЕВИНЫ (ТИОМОЧЕВИНЫ) И АНИЛИНА</b> .....	42
3.1 Синтез нитрилотриуксусной кислоты .....	42
3.2 Синтез карбоксиметиленпроизводных мочевины (тиомочевины) и композиции на их основе .....	45
3.3 Исследование ингибирующей активности синтезированных соединений .....	49
3.4 Технология синтеза карбокисметилен производных мочевины (тиомочевины) .....	54
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	57
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	58
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	62

*Программы целевых проектов по модернизации и техническому обновлению базовых отраслей нашей экономики, дают возможность внедрению современных инновационных технологий, призванных дать мощный толчок по выходу Узбекистана на новые рубежи, обеспечивающие конкурентоспособность нашей страны на мировом рынке.*

*Ислам Каримов*

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность проблемы.** При современном уровне развития хозяйства важная роль среди основных задач отводится энергосбережению, рациональному использованию природных ресурсов и охране окружающей среды.

Комплексоны – полидентатные соединения нашли широкое применение в водоснабжении, энергетике, аналитической химии и др. отраслях народного хозяйства [4]. Стратегия использования комплексонов определяется характером решаемых с их помощью проблем, которые в свою очередь, можно условно подразделить на три группы: а) устранения мешающего действия катиона металла; б) придания катиону посредством комплексообразованием новых нехарактерных для него свойств или необычного сочетания свойств; в) введение металла в определенную систему или часть системы.

В настоящее время химия комплексонов переживает период интенсивного развития. Если в середине XX века было описано и подробно изучено только два класса соединений: нитрилтриуксусная и этилендиаминтетрауксусная кислоты, то уже в наши дни известно несколько десятков хелантов и число упоминаемых в литературе комплексонов превысило 200 наименований и продолжает возрастать. Еще больший динамизм отличает процесс накопления информации о составе, строении и свойствах комплексонов, условиях их существования, потенциальных и реальных сферах практического использования.

Большое внимание уделяется методам получения, технологии

комплексонов, в частности оригинальным способам безотходного производства. Разработаны и выпускаются комплексоны – органические лиганды группы полиаминополиуксусных кислот, содержащих иминодиацетатные фрагменты, связанные с различными алифатическими и ароматическими радикалами. Опираясь на производство комплексонов было синтезировано большое число аналогичных соединений, включающих вместо ацетатных другие кислотные группы – алкилфосфоновые, ариларсоновые и алкилсульфоновые, а место азота(III) – фосфора (III), серу (II), селен (II), теллур (II).

Основными свойствами комплексонов является способность образовывать с большинством ионов металлов в водных растворах комплексоны, устойчивость которых, как правило, столь высоко, что соответствующий катион не обнаруживается при помощи классических аналитических методик. Синтетическая доступность и широкие возможности модифицирования структуры молекул комплексонов и комплексов на их основе открывают большие перспективны создания соединений с заранее заданным набором свойств для решения как теоретических проблем координационной химии, так и конвертных народнохозяйственных задач.

Предприятия химической, нефтехимической, газовой, металлургической и других отраслей промышленности, а также коммуникационные водоподготовительные системы являются мощным потребителями воды. В результате возрастающая минерализация водоисточников, а также многократное использование ограниченных объемов воды и использование сточных вод вызывает загрязнение оборудования систем теплообмена отложениями малорастворимых солей и продуктов коррозии.

Обеспечение чистоты поверхности теплообмена возможно двумя путями: периодической химической очисткой оборудования, заключающейся в растворении отложений, либо стабилизированной обработкой воды химическими реагентами. И тот и другой способы успешно реализуются с

помощью комплексонов.

Использование комплексонов в качестве ингибиторов солеотложения в замкнутых системах основано на уникальной способности фосфорсодержащих органических комплексонов проявлять эффект субстехиометрии, обработка воды такими комплексонами позволяет длительное время вести эксплуатацию водооборотных систем в безотмывочном режиме, сокращая расход топлива, воды, металла.

Интенсификация процессов добычи нефти и подготовки нефти заводнением нефтяных пластов и применением тепловых методов воздействия на нефтяных эмульсии позволяет резко увеличить нефтедобычу и получать товарную нефть высокого качества. Однако наблюдаемое при этом нарушение равновесия в насыщенных солями пластовых водок, связанное с определением их, приводит к образованию отложений во всей технологической цепи оборудования – от нефтяной скважины до установки подготовки нефти. Отложение солей разнообразное по своему составу, но в основном это карбонат кальция, сульфат кальция и сульфат бария. Образующееся отложение резко снижают производительность технологических процессов добычи нефти, вызывают перегрев материала жаровых труб, аварии и простой оборудования и как следствие, происходит загрязнения окружающей среды, а иногда и выход из строя полностью всего оборудования.

Основное внимание в настоящее время зарубежном уделяется ингибиторам солеотложения на основе фосфорсодержащих комплексонов.

В связи с этим разработка новых высокоэффективных, стабильных, экономических средств для предотвращения аномальных явлений и совершенствование систем водоснабжения является весьма актуальной задачей.

Из-за отсутствия производства в Республике ингибиторов аномальных явлений и ионообменных смол последние привозятся из других стран за валюту.

## **Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР**

Настоящее исследование проведено согласно Гранта по фундаментальным исследованиям Комитета по координации и развития техники и технологии при КМ РУз, шифр ОТФ-3-143, на тему: «Исследование закономерностей формирования структур полидентатных соединений с заранее заданным строением, предназначенных для предотвращения аномальных явлений в нефтегазодобывающей промышленности», также по прикладным исследованиям шифр 6-070 на тему: «Синтез и изучение свойств новых ингибиторов отложений минеральных солей на основе местного сырья и отходов промышленности».

### **Цели и задачи исследования:**

- разработка технологии производства новых комплексонов на основе местного сырья, изыскание путей применения полученных комплексонов и комплексонатов;

- изучение, установления закономерностей, сравнения образования нитрилотриметилуксусной кислоты из аммиака, мочевины (тиомочевины), анилина хлоруксусной кислот;

- изучение, установления закономерностей, сравнения образования тетракарбоксиметиленмочевины из мочевины и хлоруксусной кислоты;

- установления оптимальных параметров образования нитрилотриметилуксусной кислоты и тетракарбоксиметиленмочевины;

### **Практическая ценность работы**

- изучена реакция взаимодействия аммиака, мочевины (тиомочевины), анилина с монохлоруксусной кислотой, с образованием нитрилотриметилуксусной кислоты;

- изучена реакция взаимодействия мочевины и тимочевины с монохлоруксусной кислотой, с образованием тетракарбоксиметиленмочевины;

- установления оптимальных параметров образования нитрилотриметилуксусной кислоты и тетракарбоксиметиленмочевины;

- предложено использование полученных продуктов в качестве добавок к стиральным порошкам пользующихся при автоматическом стирании для умягчения воды и в качестве ингибиторов солеотложения.

#### **Научная новизна и результаты работ.**

- в взаимодействии первичных аминов с монохлоруксусной кислотой в сильнощелочной среде и предыдущем получением этилированных эфиров монохлоруксусной кислоты, получен нитрилотриметилуксусной кислоты;

- в взаимодействии первичных амидов – мочевины и тиомочевины с монохлоруксусной кислотой в сильнощелочной среде, а также с предыдущем получением этилированных эфиров монохлоруксусной кислоты, получен тетракарбоксиметиленмочевина и тетракарбоксиметилентиомочевина;

- полученные продукты были испытаны для предотвращения солеотложения, которые эффективно защищает от накипообразования. Установлено, что их эффективность составляет 90 % и выше. Также предлагается использование синтезированных продуктов для использования в качестве смягчителя воды для стиральных порошков.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования доложены и обсуждены на конференциях:

Кадиров Х.И., Кадиров Б.М., Турабжонов Ф.Х. Синтез карбоксиметиленпроизводных мочевины (тиомочевины) и композиции на их основе. Химия и химическая технология. № 39. 2013. С.35.

Туробжонов Ф.М., Кадиров Х.И. Синтез нитрилотриуксусной кислоты изыкание путей применения. Труды XXI-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. «Умидли кимёгарлар-2013». 1 том. С. 213-214.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, указателя литературы из наименований и приложения.

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Синтез, исследование свойств и применение комплексонов и комплексонатов

Полидентатные соединения – комплексоны нашли широкое применение в гидрометаллургии, энергетике, водоподготовке, в нефтегазодобывающей промышленности и др. отраслях в качестве ингибиторов коррозии, ингибиторов отложения минеральных солей, ионообменных смол и др.

Основными свойствами полидентатных соединений является способность образовать с большинством ионов металлов в водных растворах комплексонаты, устойчивость которых, как правила, столь высока, что соответствующий катион не обнаруживается при помощи классических методов. Синтетическая доступность и широкие возможности модифицирования структуры молекул комплексонов и комплексов на их основе открывают большие перспективы создания соединений с заранее заданным набором свойств для решения, как теоретических проблем, так и конкретных народнохозяйственных задач.

Широкое использование полидентатных соединений в различных областях науки и техники обусловило большое внимание к разработке методов их получения [2].

Современные методы получения полидентатных соединений базируется на двух основных направлениях:

- гидроксикалирование и карбоксикалирование аминов;
- введение комплексных фрагментов в молекулу, содержащую подвижные атомы водорода или галогена.

Методы синтеза карбоксилсодержащих комплексонов достаточно разнообразны и широко используются в технологии получения этих практически важных соединений.

Карбоксилсодержащие комплексоны алифатического ряда являются

наиболее распространенными лигандами, пути синтеза которых до настоящего времени привлекают внимание исследователей. В настоящее время синтезированы и изучены более тысячи полидентатных соединений в основном реакцией карбоксилирования аминов галогеналкилкарбоновыми кислотами и цианметилированием с последующим гидролизом полученных нитрилов.

Среди рассматриваемых полидентатных соединений наиболее характерными и обстоятельно изученными являются нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислоты [3].

*Нитрилотриуксусная кислота* (НТА, комплексон I, трилдон А, хелатон 1) кристаллический порошок; плохо растворима в воде: при 5°C в 100 мл воде растворяется 0,1338 г. НТА является трехосновой кислотой, имеющей цвиттер-ионное строение [4].

Типичными методами получения нитрилотриуксусной кислоты заключается в взаимодействии водного раствора аммиака с хлор- или бромуксусными кислотами. Реакция протекает последовательно по S<sub>N</sub>2-механизму, максимальная скорость достигается при pH=10 – 11.



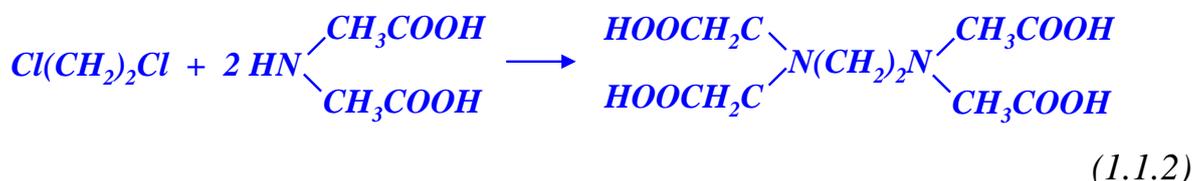
Отмечается, что глицин примерно в 10 раз активнее вступает в реакцию с монохлоруксусной кислотой.

*Этилендиаминтетрауксусная кислота* (ЭДТА, этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота, комплексон II, хелатон II) в следствии удачного сочетания и взаимного расположения в молекуле донорных центров оказался одним из наиболее эффективно действующих универсальных хелатов, нашедших широчайшее применение в различных областях технологии, аналитической химии, медицине [5].

Предлагается метод получения этилендиаминтетрауксусной кислоты является карбоксиалкилирование этилендиамина монохлоруксусной кислотой. Этилендиаминтетрауксусная кислота синтезирована также

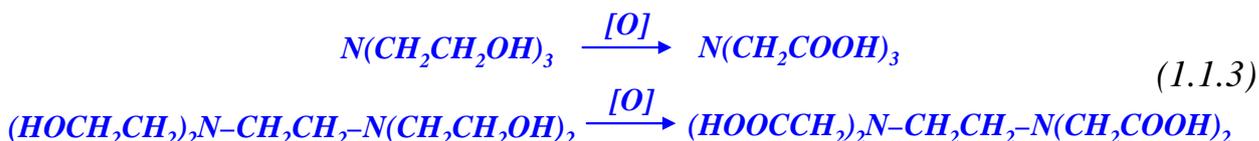
цианметилированием амина в кислой или щелочной средах. Отмечается что, при этом в качестве побочного продукта образуется нитрилотриуксусная кислота.

Описано получение этилендиаминтетрауксусной кислоты введением иминодиуксусной кислоты в реакцию нуклеофильного замещения галогена в дигалогенэтаноле:

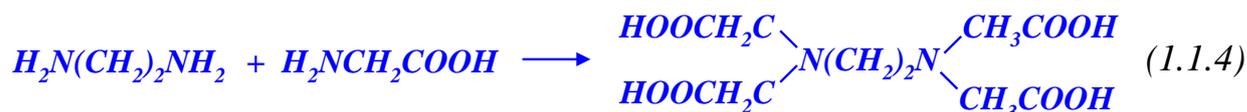


Реакцию проводят в щелочной среде (pH=8,5 – 9) при 80 – 100°C.

НТА, ЭДТА и его аналоги могут быть получены окислением N-гидроксиэтильных производных аминов. Реакцию предлагается провести в присутствии щелочи в достаточно жестких условиях при 200 – 260 °C, под давлением, в течении длительного времени (~90 ч). Использование катализаторов активизирует процесс:



Предлагается получения гомологи ЭДТА взаимодействием α-аминокислот с аминами. Реакция рекомендуется провести в водно - щелочной среде без доступа воздуха, с удалением образующегося аммиака.



Оптически активные полидентатные соединения, такие как диметилэтилендиаминтетрауксусная, дикарбоксиэтиландиаминтетрауксусная кислота и др. получены взаимодействием монохлоруксусной кислоты с соответствующими формами аминов [6].

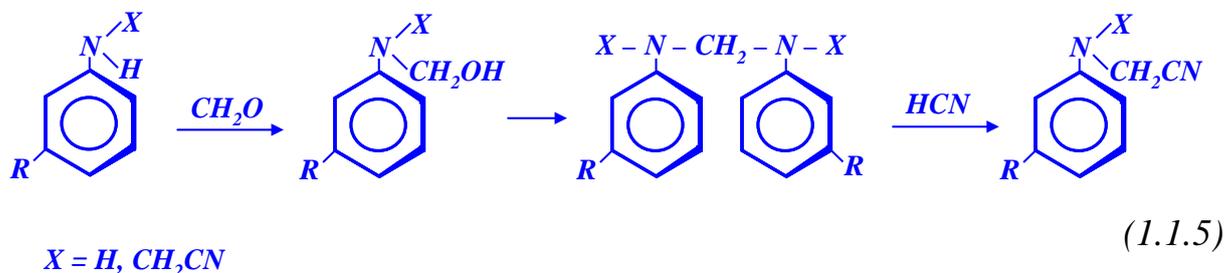
Развитие синтетической химии карбоксилсодержащих комплексонов ароматического ряда в последние годы обусловлено их большим

теоретическим и практическим значением. Свойства этих соединений определили возможность их применение в аналитической химии в качестве металл-индикаторов и реагентов в фотометрическом и люминесцентом анализе, модификаторов активированных углей, стабилизаторов различных объектов.

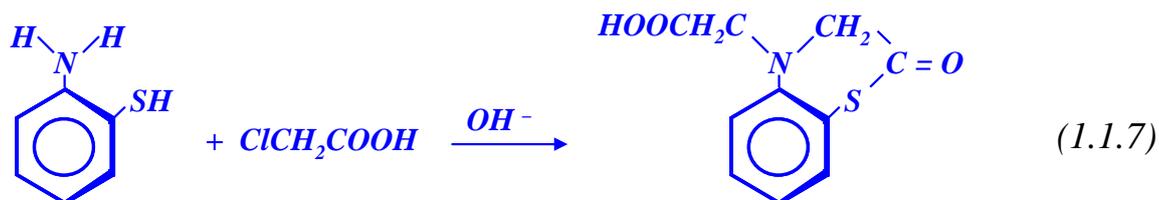
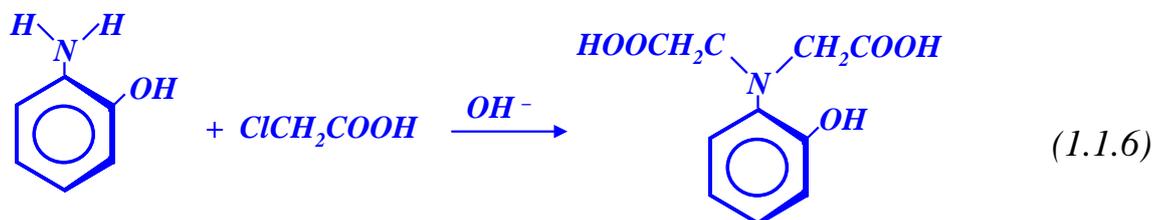
Известно несколько путей синтеза ароматических карбоксилсодержащих комплексонов. Наряду с применением методов карбоксиалкилирования аминов, используемых в синтезе комплексонов алифатического ряда, значительно большее значение уделяется методам введения комплексных групп в соединение, содержащие подвижные атомы водорода или галогена.

Существуют ряд публикации посвященной получению арилиминодиуксусных кислот с различными заместителями в ароматическом кольце, карбоксилированием соответствующих гидроксиаминов монохлоруксусной кислотой [7-11]. Реакция карбоксиалкилирование ариламинов галогенуксусными кислотами проводятся при более низких кислотных щелочных средах  $\text{pH}=8 - 10$  чем алифатические амины.

Аминофенолы как более слабые основания, чем жирные и жирноароматические амины, вступают реакцию цианметилирования с большим трудом [12]. Введения второго цианметильного остатка производных в молекулу заместителей анилина, не содержащих электроотрицательных групп, проводятся в присутствии растворителя (например, ледяная уксусная кислота). При этом место формальдегида предлагается использование – параформальдегида. Обычно этот способ пригоден лишь для производных анилина, не содержащих электроотрицательных заместителей. В противном случае дицианметилирование можно осуществить в присутствии катализатора – хлорида цинка:

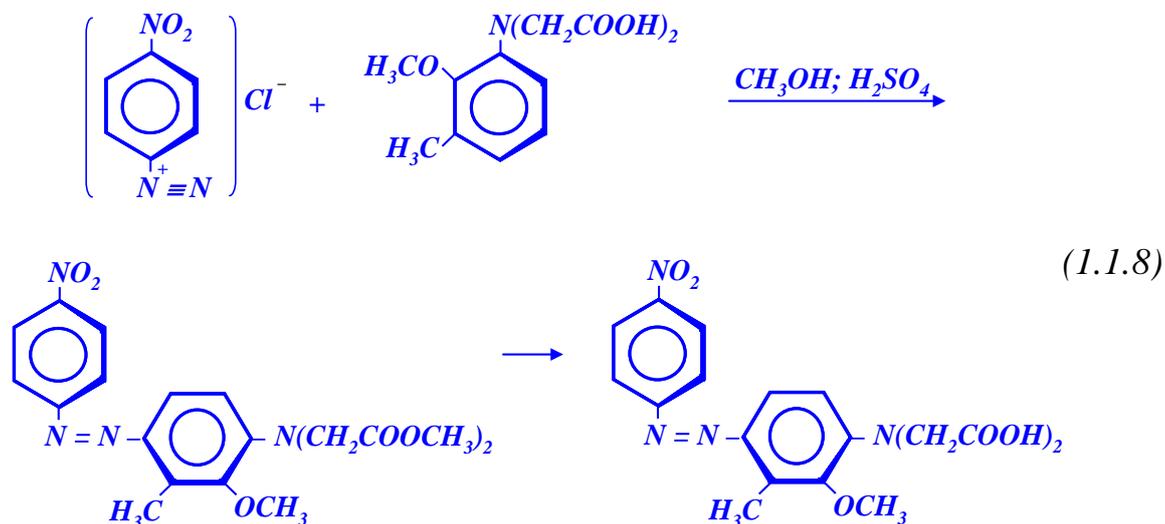


При получении комплексных соединений в ряду фениламинов, содержащих о-гидрокси- или о-меркаптогрупп, протекание реакции карбоксилирования осложняется. Наряду с соответствующими о-замещенными фенилиминоуксусными кислотами при pH=8 – 10 образуются, как и в случае гидроксиэтильных производных алифатического ряда, соответственно  $\delta$ -лактон и  $\delta$ -тиолактон.



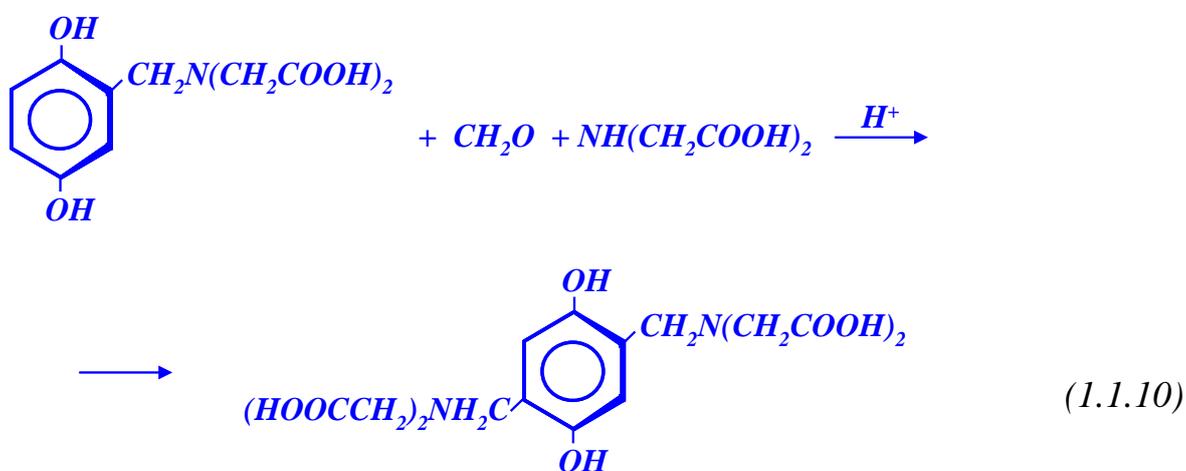
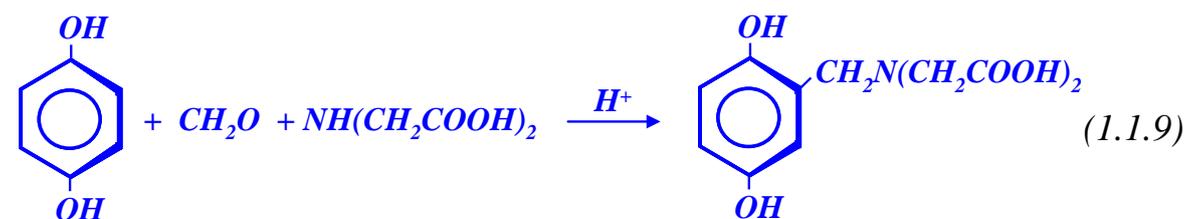
Сочетанием *p*-нитрофенилдиазоний хлорида с 2-метокси-3-метилфенилиминодиуксусной кислоты в среде метилового спирта в присутствии серной кислоты с дальнейшим омылением промежуточного соединения – соответствующего эфира получен комплексон в ряду азосоединений.

В случае взаимодействия монохлоруксусной кислоты с неконденсированными ароматическими аминами - бифенилы, аминотильбена, аминов трифенилметанового ряда, возможно получение продуктов неполного замещения аминогрупп путем варьирования соотношения компонентов реакции [13-17]



На основе фенола и крезола по реакции Манниха получены бис-метилиминоуксусные производные [9].

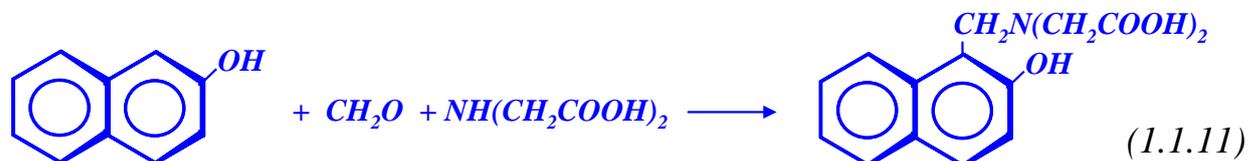
В случае двухатомных фенолов, например гидрохинона, включение второй комплексонной группы затрудняется: в уксуснокислой среде входит лишь одна группа, щелочной происходит окисление гидрохинона. Окисление удается предотвратить осуществляя синтез по схеме:



Наличие одной иминодиацетатной группы обуславливает меньшую склонность соединения к окислению, что позволяет осуществить включение второй группы в щелочной среде. показано, что комплексонные группы в

гидрохиноне расположены в пара-положении относительно друг друга [18-19].

$\beta$ -Нафтол гладко реагирует с иминоуксусной кислотой и формальдегидом, образуя замещенные производное метилиминолдиуксусной кислоты [20].



Существенный интерес представляют алкилдифосфоновые кислоты, проявляющие высокую специфичность взаимодействия с рядом важных катионов. Среди примерно 200 наименований фосфорсодержащих комплексонов, выпускаемых промышленностью разных стран, нитрилтриметиленфосфоновые и оксиэтилиденфосфоновые кислоты - наиболее характерные, хорошо изученные и широко применяемые соединения.

Значительное внимание уделено синтезу и разработке технологии получения нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (НТФ). Способы его получения основаны на взаимодействии формальдегида и производных аммиака с фосфорсодержащими соединениями - трихлоридом фосфора, фосфористой или фосфорной кислотами, диметилфосфитом [21,22].

Предлагается механизм реакции алкилфосфорилирования амина в зависимости от природы исходных продуктов. Так, при использовании уратропина реакция идет через последовательное образования аминометиленфосфоновых и иминодиметиленфосфоновых кислот. В случае хлорида аммония в реакционной массе не остаются продукты неполного алкилфосфорилирования.

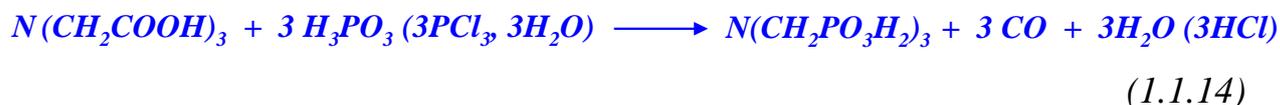


Разработан метод получения НТФ на основе взаимодействия аммиака (гексаметиленатрамина, уратропина или мочевины) с формальдегидом,

диметил- или диэтилфосфитом:



Также выявлено, что при взаимодействии НТА с фосфористой кислотой или трихлоридом фосфора происходит замещение карбоксильных групп на фосфоновые. Реакция идет по схеме:

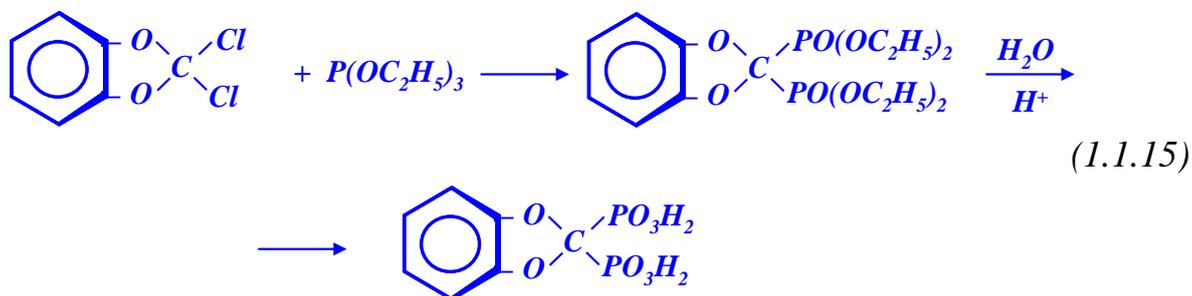


Для решения технических задач предложена использование не индивидуального продукта НТФ, а смеси моноаминов различной степени метилфосфорилирования.

Его одним из наиболее важным представителем оксиалкилидендифосфоновых кислот является оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК), получившая благодаря большой специфике действия широкое применение [23]. Источником сырья для синтеза ОЭДФК могут быть элементный фосфор и его соединения: фосфористая кислота, ее ангидриды, галогенангидриды и эфиры. Ацетилирование фосфористой кислоты уксусным ангидридом или ацетилхлоридом позволяет получить ОЭДФК с выходом 90 %. Одним из перспективных методов синтеза ОЭДФК является взаимодействие  $PCl_3$  с уксусной кислотой. Можно было предположить, что образовавшаяся в процессе реакции фосфористая кислота и ацетилхлорид далее реагируют с образованием ацетилфосфоновой кислоты.

Интересные свойства ОЭДФК побудили ряд исследователей синтезировать ее аналоги. Исходя из  $\alpha$ -окси- $\gamma$ -аминопропилидендифосфоновой кислоты путем алкифосфорилирования получена  $\alpha$ -окси- $\gamma$ -бис-(дигироксифосфонилметил) аминопропилидендифосфоновая кислота, сочетающая фрагменты иминодиметиленфосфоновой и гидроксиэтилидендифосфоновой кислот [24].

Весьма интересным производным метилendifосфоновых кислот является ее 1,2-фенилендигидроксипроизводное. Синтез его осуществлен взаимодействием 1,2-фенилендигидроксидихлорметана с избытком триэтилфосфита и кислотным гидролизом образующегося тетраэтилового эфира 1,2-фенилендигидроксиметилendifосфоновой кислоты [25,26].



Хотя фосфорсодержащие комплексоны нашли широкое применение и эффективно защищают металлическую поверхность от накипаобразования, им присущи следующие недостатки: при получении фосфорсодержащих комплексонов в качестве фосфорилирующего агента используются фосфористая кислота или сильно ядовитое вещество – треххлористый фосфор, которые не производятся в Республике Узбекистан. Использование треххлористого фосфора в качестве компонента при получении ингибиторов отложений минеральных солей усложняет технологию, требуют применения дорогостоящих оборудования, приводит к образованию ядовитых, сильнокоррозирующих соединений – газообразного хлористого водорода и др., что приводит к загрязнению атмосферы и окружающей среды.

Серосодержащие лиганды типа комплексонов представляют значительный практический интерес [27 – 30], в связи с чем их синтезу уделено в последние годы определенное внимание.

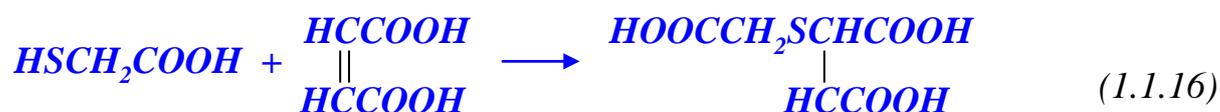
Тиодиакусную кислоту получают с выходом 65% при нагревании тиогликолевой кислоты с монохлоруксусной кислотой в щелочной среде в токе азота. Описано также ее получение при взаимодействии сульфида натрия с монохлоруксусной кислотой в щелочной среде с выходом 27%. Модернизацией описанного метода является реакция Вильямсона, заключающаяся во взаимодействии сульфида с эфиром  $\alpha$ -галогенуксусной

кислоты [31].

На основе тиогликолевой кислоты получают метилнди-(тиоуксусную) кислоту взаимодействием с формальдегидом в присутствии газообразного хлороводорода в среде бензола [32] (выход около 30%). Эта кислота получена с гидросульфитом натрия и формальдегидом (выход 30%).

Этилендитиоуксусная кислота синтезирована взаимодействием тиогликолевой кислоты с 1,2-дихлорэтаном в щелочной среде при кипении [33] с выходом около 79%.

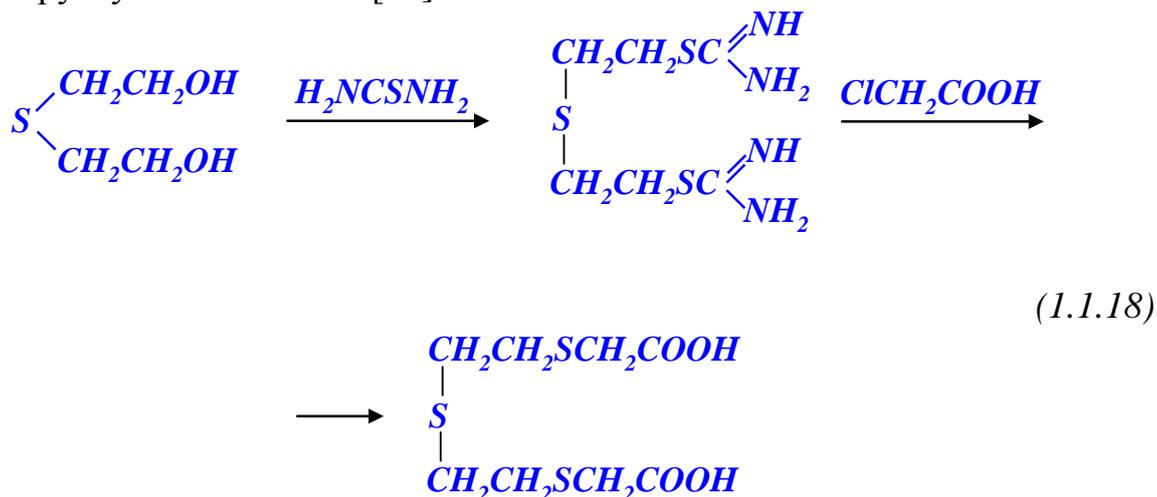
Карбоксиметилтиоантарная кислота получена взаимодействием тиогликолевой кислоты с малеиновой кислотой в присутствии гидроксида натрия [34]:



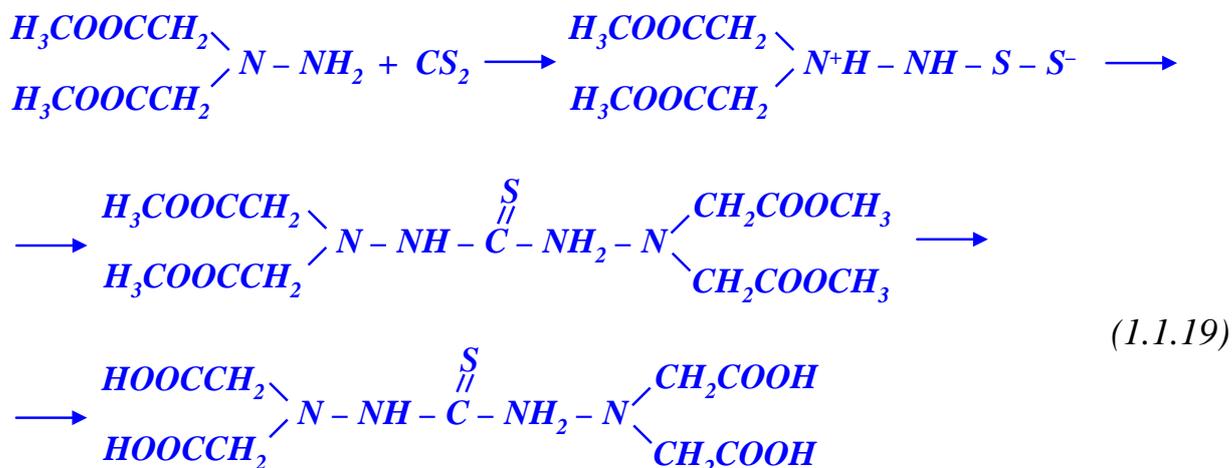
Этилентетра (тиоуксусная) кислота синтезирована взаимодействием тиогликолевой кислоты с тетрахлорэтаном [35]:



Диэтилентритиодиуксусная кислота получена с выходом 58% при взаимодействии тиодигликоля с тиомочевинной через тиурониевую соль с последующей конденсацией 2,2-димеркаптодиэтилсульфида с монохлоруксусной кислотой [36]:

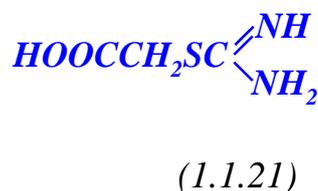
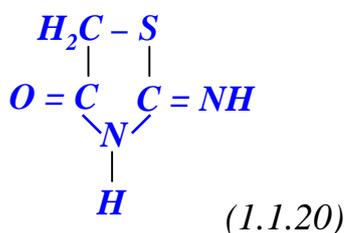


Действием сероуглерода на диметилловый эфир N,N-гидразиндиуксусной кислоты получена [37] дитиокарбазиновая кислота, которая под действием спирта и омыления дает тиокарбодигидразидтетрауксусную кислоту:

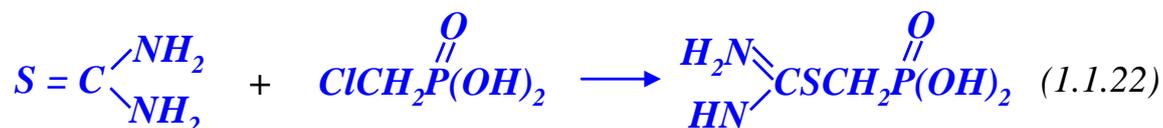


Метилентритиоуксусная кислота получена при взаимодействии тиогликолевой и мурвьинной кислот в токе газообразного хлороводорода [38].

Одним из недостатков рассмотренных выше методов получения серосодержащих комплексонов является использование в качестве исходного реагента тиогликолевой кислоты – соединения высокотоксичного и малоустойчивого, легко окисляющегося с образованием дитиодиуксусной кислоты. Окисление тиогликолевой кислоты является также побочной реакцией при получении комплексонов на ее основе, что затрудняет выделение конечных продуктов из реакционной смеси. Кроме того, известные методы получения тиогликолевой кислоты сложны и трудоемки. В связи с этим представляет интерес показанная возможность замены в синтезе комплексонов тиогликолевой кислоты на стабильные и доступные реакционноспособные серосодержащие соединения – иминотиазолидон и его нециклический аналог – (амидинотио) уксусную кислоту [39].

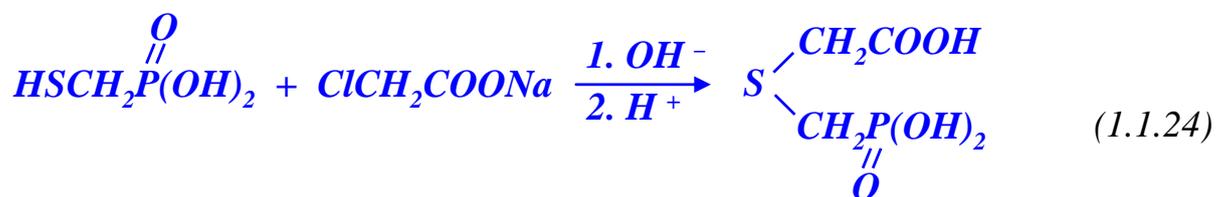
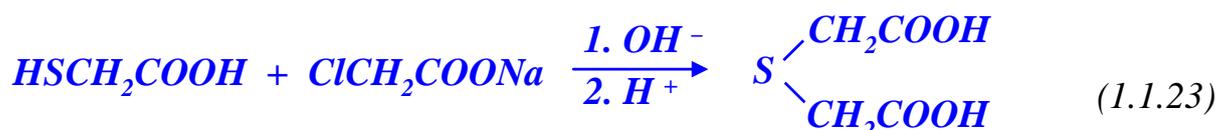


В качестве узлового соединения для получения тиометиленфосфоновых комплексонов предложено использовать (амидинотио)-метиленфосфовую кислоту – устойчивый нетоксичный продукт, который получается с выходом 50 % при взаимодействии тиомочевины с хлорметиленфосфоновой кислотой:



В процессе реакции в щелочной среде иминотиазолидон, (амидинотио)-уксусная кислота и (амидинотио)-метилфосфовая кислота количественно гидролизуется до тиогликолевой кислоты и тиометиленфосфоновой кислоты, которые и вступают в реакцию нуклеофильного замещения.

Изучена [40] реакционная способность тиогликолевой и тиометиленфосфоновой кислот в подобных реакциях на примере их взаимодействия с монохлорацетатом натрия в щелочной среде при различных температурах:

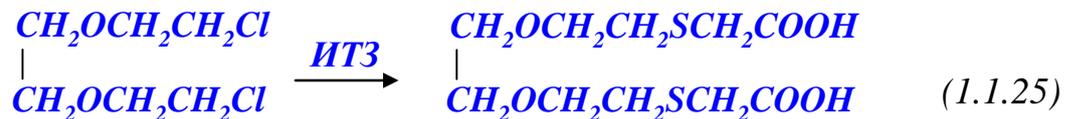


На основании уравнения Аррениуса рассчитаны активационные параметры реакций – энергия активации (E) и предэкспоненциальный множитель (A):

	Е.кДж	А.л/(моль·с)
Тиогликолевая кислота	58,8±2,8	10 <sup>9,3±0,5</sup>
Тиометилфосфовая кислота	82,7±3,6	10 <sup>12,4±0,6</sup>

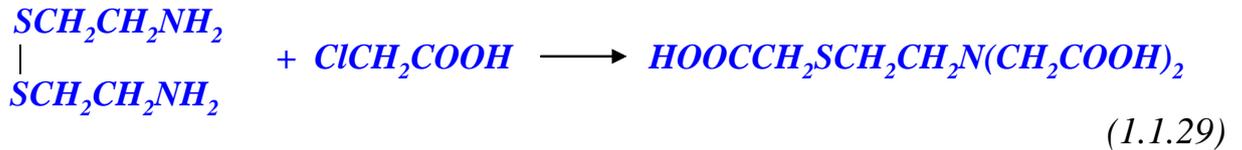
Из этих данных следует, что тиогликолевая кислота обладает повышенной по сравнению с тиометиленфосфоновой кислотой нуклеофильностью в реакции взаимодействия с монохлоруксусной кислотой.

Реакцией нуклеофильного замещения галогена с использованием в качестве серосодержащего реагента иминотиазолидона (ИТЗ) или (амидинотио)-уксусной кислоты синтезирован ряд тиометилденкарбоновых комплексонов [41]:

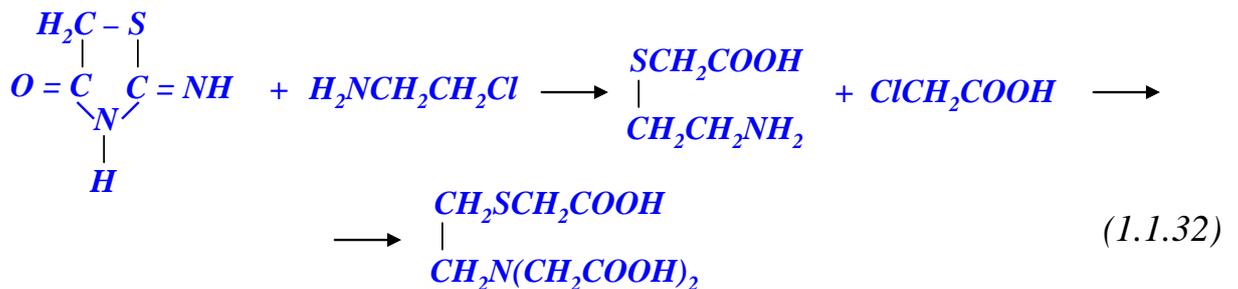
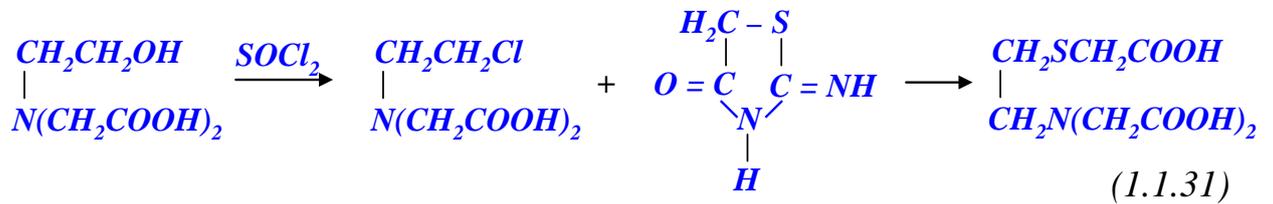


Реакцию проводят в водно-щелочной среде в течение 2-8 ч. Осуществить реакцию иминотиазолидона с метиленхлоридом при получении метиленди (тиоуксусной) кислоты не удалось. Вероятно, низкокипящий метиленхлорид не обеспечивает достаточно высокой температуры реакционной массы. Для получения этого лиганда предложен несколько иной путь синтеза: взаимодействие тиогликолевой кислоты в виде бариевой соли с формальдегидом в кислой среде.

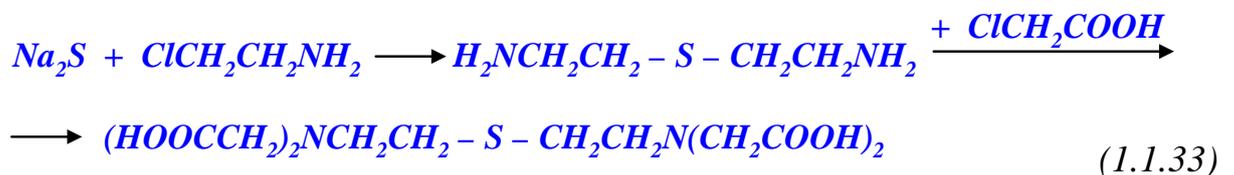
(Карбоксиметилтио)-этилиминодиуксусная кислота впервые получена взаимодействием монохлоруксусной кислоты с дихлоргидратом цистамина [42]. Установлено, что последний претерпевает расщепление по дисульфидной связи с одновременным карбоксиметилированием атомов азота и серы и образованием карбоксиметилированием атомов азота и серы и образованием меркаптоэтиламин-S,N,N-триуксусной кислоты:



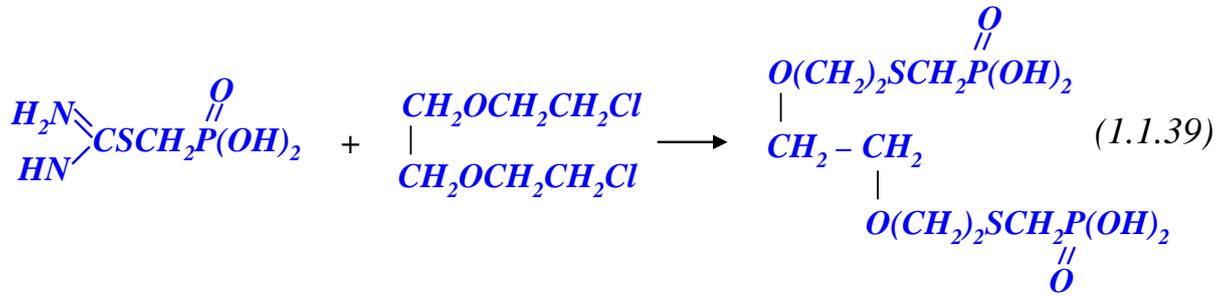
Получение этой кислоты возможно реакцией моноэтаноламина с сероуглеродом с последующим карбоксиметилированием 2-меркаптоэтиламина [43]. Описано ее получение взаимодействием 2-гидроксиэтилиминодиуксусной кислоты с тионилхлоридом в присутствии пиридина с последующим замещением хлора на тиоуксусную группировку, а также реакцией иминотиазолидона образовавшейся 2-аминоэтилтиоуксусной кислоты монохлоруксусной кислотой [44]. Этот процесс осуществляется в одну технологическую стадию путем последовательного введения реагентов в реакционную смесь:



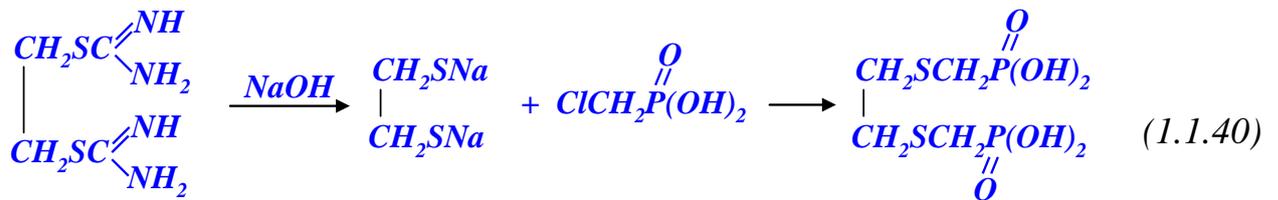
Комплексоны, содержащие атом серы в полиметиленовой цепочке, – тиоди-(2-аминоэтил)-N,N,N',N'-тетрауксусная и тиоди-(2-аминоэтил)тетраметиленфосфоновая кислоты, получены взаимодействием сульфида натрия с хлорэтиламином с последующим карбоксиметилированием или фосфонометилированием образовавшегося диамина в одну технологическую стадию без выделения промежуточного диамина:







Эти соединения получены также реакцией нуклеофильного замещения хлора в хлорметиленфосфоновой кислоте [47]:



Реакции осуществляют при продолжительном кипячении реакционных растворов, трудность синтеза связана с малой подвижностью атома хлора в хлорметиленфосфорной кислоте вследствие отрицательного индукционного эффекта фосфоновой группы. Присутствие каталитических количеств сульфата меди резко сокращает продолжительность взаимодействия (с 50 до 5-6 ч).

Значительный интерес представляет синтез поликомплексонов – полимерных ионитов, содержащих комплексонные группировки, - хелоновых смол [48,49].

Основными путями создания поликомплексонов служат: поликонденсация комплексонов ароматического ряда с формальдегидом; полимеризация комплексонов, содержащих двойную связь; введение комплексонных групп в молекулу полимера (наиболее часто в качестве полимера выступает сополимер стирола и дивинилбензола).

Группа поликомплексонов поликонденсационного типа получена взаимодействием м-фенилендиаминтетрауксусной, антранилдиуксусной кислот с формальдегидом [1].

Создан [50] ряд поликомплдексонов конденсационного типа на основе комплексонов гидроксиарильного ряда, являющихся активными мономерами

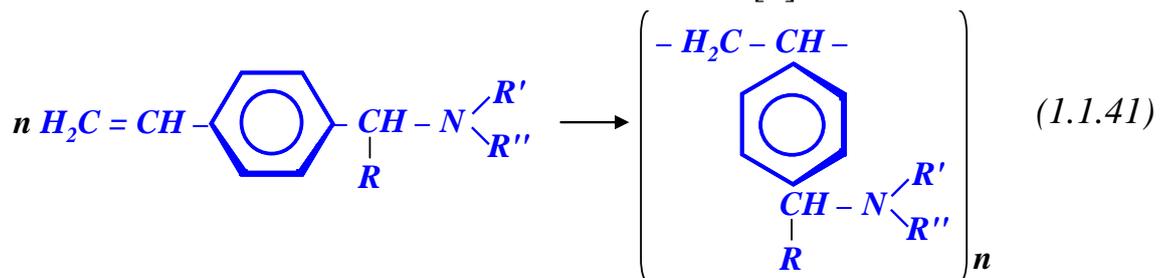
в формальдегидной конденсации. В качестве последних использованы комплексоны, содержащие атом азота, непосредственно сопряженный с ароматическим кольцом (о-, м-, п-изомеры гидроксифенилиминодиуксусных кислот). Методом формальдегидной поликонденсации в щелочной среде с использованием в качестве сшивающего агента резорцина получены поликомплесоны, содержащие звено бензиламинов (резорцинметилениминодиуксусной) пирокатехинметилениминодиуксусной кислот), в которых атом азота связан с ароматическим кольцом метиленовым мостиком [1].

Наиболее реакционноспособной является резорцинметилениминодиуксусная кислота, что связано, вероятно, с согласованной ориентацией обоих гидроксильных групп. Медленнее реагирует производное пирокатехина, еще медленнее – о-гидроксифенилиминодиуксусная кислота.

Конденсация проводится блочным методом либо эмульгированием мономера в инертном растворителе.

Достоинством метода поликонденсации является легкость выполнения, возможность введения в полимер хелатообразующих групп, в том числе и весьма сложных, избирательно взаимодействующих с отдельными катионами. К отрицательным сторонам метода можно отнести недостаточную воспроизводимость синтеза, невысокую химическую стойкость образующегося полимера, а также наличие в нем примесей низкомолекулярных фракций и продуктов их реакций с формальдегидом.

Ряд поликомплесонов получен методом полимеризации мономерных комплексонов на основе ненасыщенных соединений [1]:



где  $\text{R}' = -\text{H}; -\text{COOH}; -\text{CH}_2\text{COOH}; \text{R}'' = -\text{H}; -\text{CH}_2\text{COOH}; -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$



Метод полимеризации позволяет получать функционально однородные иониты, однако является весьма сложным в связи с трудностями синтеза соответствующих ненасыщенных мономеров и проведения процесса полимеризации.

Наиболее распространенными являются полимеризационные поликомплексны на основе сополимера стирола и дивинилбензола, содержащие различные хелатообразующие группы [35, 46].

## **1.2. Некоторые предпосылки использования комплексонов и комплексоноватов**

Фундаментальные исследования закономерностей реакций комплексообразования с участием комплексонов открыли широкие перспективы для решения конкретных практических задач, связанных с управлением процессами, происходящими в сложных многокомпонентных системах. Стратегия использования комплексонов определяется характером решаемых с их помощью проблем, которые, в свою очередь, можно условно подразделить на три группы: а) устранение мешающего действия катиона металла; б) придание катиону посредством комплексообразования новых, нехарактерных для него свойств или необычного сочетания свойств; в) введение металла в определенную систему или часть системы.

Устранение мешающего действия катиона осуществляется двумя принципиально различными способами. Первый из них предполагает выведение металла из сферы действия (в другую фазу) и на практике реализуется при отмывке в мягких условиях теплотехнического оборудования, дезактивации поверхности, травлении поверхности, при выведении из организма радиоактивных изотопов и токсичных металлов. Используемые для этой цели комплексоны должны образовывать хорошо растворимые, высокоустойчивые комплексоноваты, не разрушающиеся при повышении температуры до 90-200°C (отмывка котлов и теплообменных устройств, дезактивация), и быть относительно дешевыми. Требования к

степени чистоты во всех рассматриваемых случаях, кроме использования комплексонов в лекарственных целях, невысоки, что позволяет применять технические продукты и отходы промышленного производства самих хелантов, для создания на их основе эффективных композиций универсального действия.

Выведение катиона металла из раствора за счет образования малорастворимых соединений применяется сравнительно редко. Примером может служить демееталлизация вин при помощи НТФ. Комплексоны аминофосфонового ряда могут также использоваться для гравиметрического анализа, разделения близких по свойствам металлов.

Получаемые в результате отмывки теплоэнергетического оборудования комплексонаты, а также нитрилтриметиленфосфонат железа (отход, получающийся в виноделии при демееталлизации вин) могут служить сырьем для производства микроудобрений – источников таких биологически активных металлов, как железо и медь.

Второй способ устранения нежелательного влияния катиона металла заключается в его маскировании и широко применяется в аналитической химии для определения одних катионов на фоне других, в текстильной и бумажной промышленности для отбеливания тканей и бумаги [связывание ионов железа (III)], в пищевой промышленности при очистке продуктов от катионов, катализирующих процессы окисления и прогорания жиров, в химической промышленности. При этом маскируемый катион остается в рабочем растворе, но благодаря связыванию его в высокоустойчивый комплексонат не может вступать в характерные для него реакции и другие взаимодействия. В качестве маскирующих реагентов используются либо полидентатные комплексоны универсального действия для связывания большой группы катионов, либо высокоселективные хеланты для избирательного воздействия на определенный катион, не затрагивающего ионы других металлов. При выборе хеланта для конкретных условий учитываются относительная устойчивость образуемых им комплексонатов

рассматриваемой группы катионов, их растворимость, кинетика окислительно-восстановительных реакций, кинетика комплексообразования, каталитические свойства.

В определенной мере к маскирующим агентам можно отнести и созданные на основе комплексонов ингибиторы солеотложений. Сорбируясь на гранях зародыщей кристаллов неорганических солей, микродобавки некоторых комплексонов препятствуют дальнейшему росту кристаллов и таким образом предотвращают выпадение солей жесткости или их кристаллизацию на поверхности технологического оборудования.

Модифицирование свойств ионов металлов за счет образования комплексонов открывает весьма важные области их применения. Например, смешанно лигандные комплексоны серебра обладают повышенной устойчивостью к восстановителям и одновременно довольно высокой растворимостью, что делает возможной скоростную обработку фотоматериалов, а также десорбцию серебра с поверхности. Образование смешанно лигандного комплексона золота (I) позволяет стабилизировать этот катион в водном растворе и использовать комплексоны в электролитах золочения в качестве заменителей токсичных цианидов.

Наконец, третье направление прикладных разработок связано с введением комплексонов металлов в систему для регулирования биологических или технологических процессов. Транспортные функции комплексонов используются при излечивании хлороза растений и анемии животных, химической металлизации, в функциональной и декоративной гальванотехнике, при регулировании процесса затвердения полимерных материалов.

Анализ литературных данных по синтезу комплексонов на основе монохлоруксусной кислоты дает возможность сделать следующие выводы.

Основными преимуществами этерифицированного метода по сравнению с щелочным являются: простота оформления; снижение времени

взаимодействия и повышение выхода продукта конверсия монохлоруксусной кислоты, малый расход воды.

Качественное сравнение методов свидетельствует о больших энергетических и капитальных затратах в щелочном способе. Следовательно, определяющими могут стать затраты на сырье.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные реагенты

Мочевина (карбамид) –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  химическое соединение, диамид угольной кислоты. Белые кристаллы, растворимые в полярных растворителях (воде, этаноле, жидком аммиаке).

Бесцветные кристаллы без запаха, кристаллическая решетка тетрагональная ( $a=0,566$  нм,  $b=0,4712$  нм,  $c=2$ ); претерпевает полиморфные превращения.

Мочевина хорошо растворима в полярных растворителях (вода, жидкие аммиак и сернистый ангидрид), при снижении полярности растворителя растворимость падает, нерастворима в неполярных растворителях (алканы, хлороформ).

Тиомочевина –  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  – диамид тиоугольной кислоты, тиокарбамид, белые кристаллы горького вкуса,  $t_{\text{пл}}$  180 – 182 °С (при быстром нагревании; при медленном – разлагается); умеренно растворима в воде, метаноле, пиридине, хорошо – в 50 %-ном водном пиридине.

Тиомочевину применяют в органическом синтезе, для получения лекарственных препаратов (напр., сульфидина).

Монохлоруксусная кислота  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  – бесцветные кристаллы,  $t_{\text{пл}}$  61,2 °С;  $t_{\text{кип}}$  189,3 °С. Растворима в воде, спирте, ацетоне, эфире.

Монохлоруксусная кислота – промежуточный продукт в синтезе индиго и многих др. кубовых красителей; её применяют также при получении карбоксиметилцеллюлозы, снотворного средства барбитала, гербицидов (например, солей и эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты), витамина В6.

Гидрат аммиака (гидроксид аммония, аммиачная вода, едкий аммоний, едкий аммиак) – соединение, образующееся при взаимодействии аммиака с водой и диссоциирующее в воде с образованием катионов аммония и гидроксид-анионов (слабое основание).

Реакция образования гидроксида аммония обратима, поэтому в водных растворах гидроксид аммония находится в равновесии с аммиаком, обуславливающим резкий запах таких растворов.

Водные растворы аммиака, в которых он существует преимущественно в форме гидроксида аммония, носят название аммиачная вода (промышленно выпускается 25%-й раствор аммиака, получают насыщением синтетическим газообразным аммиаком воды или аммиаком, образующимся при коксовании каменных углей в коксовых печах). Аммиачная вода применяется для получения солей аммония (азотные удобрения), в производстве соды, красителей и др., слабый (обычно 10%-й) раствор – нашатырный спирт.

Гидразин (диамид)  $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$  – бесцветная, сильно гигроскопическая жидкость с неприятным запахом.

Молекула  $\text{N}_2\text{H}_4$  состоит из двух групп  $\text{NH}_2$ , повернутых друг относительно друга, что обуславливает полярность молекулы гидразина,  $\mu = 0,62 \cdot 10^{-29}$  Кл · м. Смешивается в любых соотношениях с водой, жидким аммиаком, этанолом; в неполярных растворителях растворяется плохо. Гидразин и большинство его производных токсичны.

Термодинамически гидразин значительно менее устойчив, чем аммиак, так как связь N–N не очень прочна: разложение гидразина - экзотермическая реакция, протекающая в отсутствие катализаторов при 200-300 °С:

Оксиэтилдифосфоновая кислота – марки «технический ОЭРФК», с массовой долей – 98% по ТУ6-09-20-174-90.

## **2.2. Синтез нитрилтриуксусной кислоты**

С целью расширения ассортимента полидентатных соединений и получения композиционных материалов на их основе, нами изучен синтез нитрилтриуксусной кислоты из аммиака и глицина с монохлоруксусной кислотой.

Нитрилтриуксусной кислоты является тетрадентатным комплексоном. При  $\text{pH} > 11$  этот комплексон образует с ионами кальция и магния

комплексонаты на порядок более устойчивые, чем аналогичные производные мочевины и тиомочевины.

Процесс конденсации аммиака с монохлоруксусной кислотой изучен в двух условиях: 1) в сильно щелочной среде и 2) с использованием в качестве промежуточного продукта этилового эфира монохлоруксусной кислоты.



1. Синтез проводят на четырехгорловой колбе снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. К 152 гр раствору монохлоруксусной кислоты предварительно нейтрализованной едким натром, прибавляют 53 мл 50 %-ного раствора едкого натра и 32,5 гр 25 %-ной аммиачной воды. реакционную массу нагревают при температуре 50°C в течении 6 часов.

Охлажденный раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 3, обрабатывают при нагревании активированным углем и упаривают на водяной бане до густой кашеобразной массы. При этом выделяется комплексон в смеси с большим количеством хлористого натрия. Последний удаляют многократным промыванием осадка ледяной водой.

Выход нитрилотриуксусной кислоты 62 % от теории.

2. При перемешивании в 46 гр этилового спирта прибавляют 94,5 гр монохлоруксусной кислоты до полного растворения последнего. Этиловый эфир хлоруксусной кислоты нагревают до 50 °C и при интенсивном перемешивании добавляют, по каплям 25 %-ной аммиачной воды. при заданной температуре смесь нагревают в течении 4 часов и продолжают перемешивание.

После проводят капельный анализ на содержание монохлоруксусной кислоты. В случае положительного анализа продолжают перемешивание еще 30 мин. При отсутствии хлоруксусной кислоты продукт нагревают и выделяют соляную кислоту. Затем продукт охлаждают и добавляют 5 %-ного едкого натра и нейтрализуют, перемешивают. После вновь нагревают и выделяют этиловый спирт и нитрилотриуксусную кислоту. Готовый продукт промывают водой и перекристаллизируют.

Выход продукта 86 % от теории.

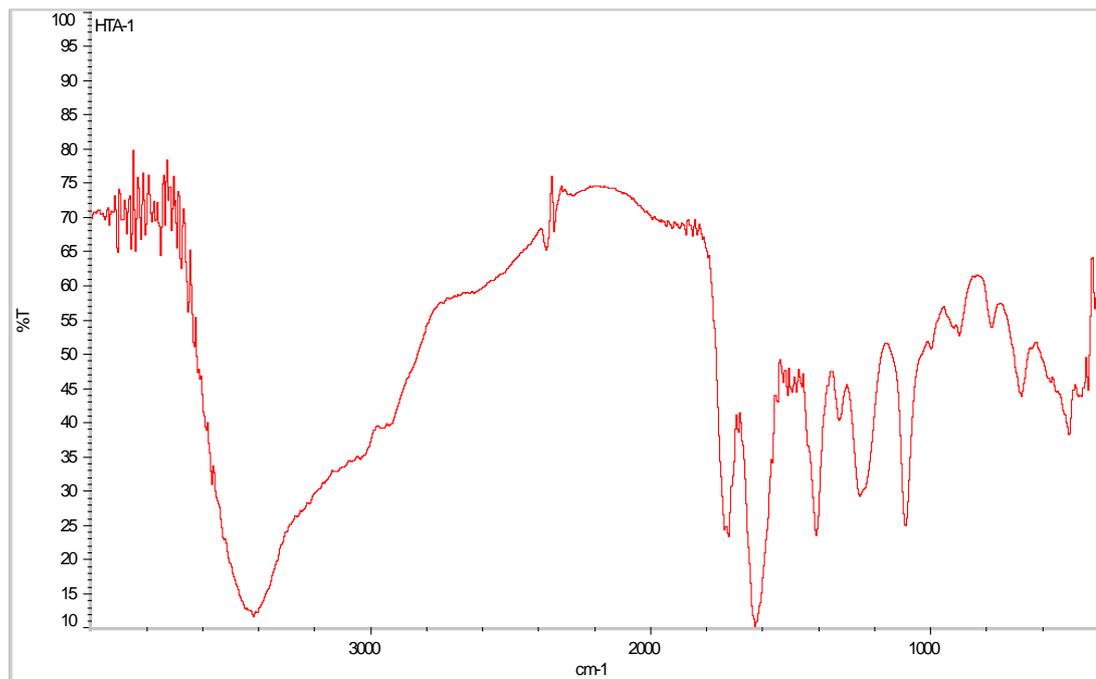


Рис.2.2.1. ИК- спектр продукта конденсации монохлоруксусной кислоты с аммиаком

Аналогичным образом проводя метилкарбосилирование глицина и уротропина.

### 2.3. Синтез тетракарбоксиметиленмочевины

Метод основан на взаимодействии этилового эфира монохлоруксусной кислоты с мочевиной (тиомочевинной). К рассчитанному количеству (108 г) хлоруксусной кислоты добавляли 32 г этилового спирта. Реакция идет с понижением температуры (эндотермическая реакция). После полного растворения монохлоруксусной кислоты и при интенсивном перемешивании

добавляли 3 г мочевины, при этом температуру контролировали в интервале 50-55°C. Время реакции – 5-6 часов. После чего реакцию массу охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали, добавляя 50 %-ный раствор NaOH. Поскольку производные карбоксиметиленмочевины нерастворимы в органических растворителях, в том числе, и в спирте, то во время нейтрализации и охлаждения выпадает белый осадок. Готовый продукт отфильтровывали с помощью Нутч - фильтра и промывали спиртом. Выход продукта составляет более 80% от теоретического.

#### **2.4. Методика определения жесткости воды**

Жесткостью воды называется общее содержание в ней кальциевых и магниевых соединений растворенных в воде.

Метод основан на способности катионов кальция и магния давать с трилоном Б более прочные соединения, чем индикаторные комплексы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с индикаторами разрушает их, восстанавливая цвет свободного индикатора.

*Необходимые химические реактивы и химпосуда для проведения химических анализов. Химреактивы:*

Трилон Б (х.ч. – 18,6 г.) или фиксаналы 1,0Н – 1 кор.

Аммоний хлористый (х.ч. – 200 г.)

Аммиак водный (25% ный 1 л.)

Индикаторы (хромоген черный или хромоген кислотный темно синий – 10 г)

Соль поваренная (NaCl – х.ч. – 200 гр.)

*Химпосуда:* Бюретки для титрования V=25 мл. – 2 шт.

Пипетки V=5 – 10 мл. – 2 шт

Капельницы (Шустера или Мора. – 2 шт.)

Колбы для титрования (коническая V=250 мл. – 2 шт.)

Цилиндр мерный на 100 мл. – 2 шт.

Ареометры для измерения плотности раствора соли = 1,01 – 1,08 – 2 шт.

*Приготовление реактивов для определения жесткости воды*

Для приготовления титрованных растворов выпускается фиксаналы трилона Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) в коробках состоящих из десяти ампул. Каждая ампула рассчитана на приготовление 1 л. 0,1 н раствора.

В мерную литровую колбу вставляют специальную воронку с «бойком» и вложив в воронку ампулу с фиксаналом, разбивают о «боёк» концевые углубления ампулы, затем стеклянной заостренной палочкой разбивают боковое углубление и плотностью переносят содержимое ампулы в мерную колбу. После этого обмывают дистиллированной водой из промывалки стенки ампулы, изнутри воронку и «боёк», смывая все задержавшиеся кристаллики реактива в мерную колбу. Затем перемешивают содержимое колбы до полного растворения кристаллов и доводят объём раствора в колбе до метки. Раствор в колбе снова перемешивают, после чего он становится пригодным к употреблению. При отсутствии фиксаналов берется 18,6 г навески сухого порошка трилона Б и растворяется в 1 л дистиллированной воды, получим 0,1 н. раствор. Титр полученного раствора устанавливается 0,1 н. раствором  $MgSO_4$ .

Аммиачно-буферная смесь используется для трилонометрического определения жесткости с индикатором ХТС (хромтемносиний). Растворяют в дистиллированной воде 20 г. Аммония хлористого ( $NH_4Cl$ ), добавляют 100 мл 25%-ного аммиака ( $NH_4OH$ ) и доводят объём до одного литра дистиллированной воды.

Индикатор ХТС, кислотный хромтемно – синий 0,5 г реактива растворяют в 10 мл аммиачно-буферной смеси с доведением объёма спиртом до 100 мл. переход окраски от розовато – сиреневого в жесткой воде до сине – сиреневой в мягкой воде.

Индикатор, хромоген черный, эриохром черный ЕТ – 00,

0,5 г реактива растворяют в 10 мл аммиачной буферной смеси с доведением объёма спиртом до 100 мл. переход окраски при окончании титрования жесткости от сиренево – красной до сине – голубой.

### *Ход определения*

Отмеряют мерным цилиндром 100 мл пробы, переливают её в коническую колбу ёмкостью 250 мл, добавляют 5 мл аммиачного – буферного раствора, 6 – 7 капель индикатора и титруют окрашенную в розовый цвет жесткость 0,1 н. раствором трилона Б до изменения её цвета в сине – сиреневый или (голубой при малой жесткости) при интенсивном перемешивании пробы.

Расчет производится по формуле:  $J_{об} = a \cdot k$  мг-экв/л

где  $J_{об}$  – общая жесткость анализируемой соды мг – экв/л.

A – расход 0,1 н. трилона Б на титрование, в мл.

K – коэффициент децинормальности расчета трилона Б.

При малых содержаниях жесткости воды (после натрий катионитовых фильтров II ступени) титрование ведут 0,01 н. трилоном Б, при этом расчет производится по формуле:

$$J_{об} = 0,1 \cdot a \cdot k \text{ мг – экв/л}$$

где a – расход 0,01 н. трилона Б.

k – коэффициент нормальности трилона Б.

### **2.5. Методика определение щелочности**

Щелочность воды определяется суммарным содержанием в ней гидроксильных ионов и анионов слабых кислот (карбонатов, бикарбонатов, фосфатов, гуматов, и др.), выраженным в миллиграмм - эквивалентах в литре (мг/экв/л).

Определение щелочности основано на титровании пробы кислотой в присутствии индикаторов, меняющих свою окраску в зависимости от реакции среды.

Общая щелочность ( $Щ_о$ ) определяется титрованием пробы воды соляной или серной кислотой сначала в присутствии фенолфталеина ( $Щ_ф$ ), затем – метилоранжа ( $Щ_м$ ). Такое отдельное титрование позволяет достаточно точно определить наличие отдельных компонентов общей

щелочности (гидратной, карбонатной и бикарбонатной).

<i>Соотношение</i>	<i>Гидраты</i>	<i>Карбонаты</i>	<i>Бикарбонаты</i>
$Щ_{\phi}$ и $Щ_o$	$Щ_z$	$Щ_k$	$Щ_b$
$Щ_{\phi} = Щ_o$	$Щ_{\phi}; Щ_o$	нет	нет
$Щ_{\phi} > 0,5 Щ_o$	$2Щ_{\phi} - Щ_o$	$2(Щ_{\phi} - Щ_o)$	нет
$Щ_{\phi} = 0,5 Щ_o$	$2Щ_{\phi} - Щ_o$	$2Щ_o; Щ_{\phi}$	нет
$2Щ_{\phi} < 0,5 Щ_o$	нет	$2Щ_{\phi}$	$Щ_o - 2Щ_{\phi}$
$Щ_{\phi}=0; Щ_o > 0$	нет	нет	$Щ_o$

Необходимые реактивы. Раствор соляной или серной кислоты.

Для приготовления 0,1н раствора содержимое одной ампулы фиксанала кислоты растворяют в мерной колбе емкостью 1000 и доводят до метки дистиллированной водой.

Для приготовления 0,01 т раствора кислоты 100 мл 0,1 н раствора разбавляют дистиллированной водой до 1 литра.

Фенолфталеин, 1%-ный раствор: 1г фенолфталеина растворяют в 100 мл этилового спирта.

Метилоранж, 0,1-ный раствор: 100 мг метилоранжа растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Смешивают равные объемы спиртовых растворов метилового красного (125 мг в 50 мл спирта) и метиленового голубого (85 мг в 50 мл спирта).

Выполнение определения

Определение щелочности исходной, умягченной, питательной и котловой воды (при щелочности выше 200 мкг-экв/л).

В коническую колбу ёмкостью 250-300 мл отбирают 100 мл анализируемой воды, добавляют 2-3 капли спиртового раствора фенолфталеина и при появлении красного окрашивания титруют 0,1н раствором кислоты до обесцвечивания.

После этого, отметив расход кислоты, вводят 2 капли раствора

метилоранжа и продолжают титрование до перехода окраски от желтой к оранжевой (не красной), вновь отмечая расход (общий, т.е. с самого начала титрования).

В том случае, когда жидкость не окрасилась в красный или розовый цвет после прибавления фенолфталеина, непосредственно за ним вводят 2 капли раствора метилоранжа и титруют до перехода окраски от желтой к оранжевой. Титрование следует вести при интенсивном и частом перемешивании жидкости, а кислоту прибавляют по каплям.

Количество миллилитров 0,1н раствора кислоты, израсходованной на титрование 100 мл воды до обесцвечивания фенолфталеина, дает её щелочность по фенолфталеину ( $Щ_{\phi}$ ) в мг-экв/л.

Количество миллилитров 0,1н раствора кислоты, израсходованной на титрование 100 мл воды с начала титрования до изменения окраски метилоранжа, дает ей общую щелочность ( $Щ_{o}$ ) в мг-экв/л. Вместо метилоранжа удобно применять смешанный индикатор, в особенности при искусственном освещении.

Определение щелочности вод типа конденсата (при щелочности ниже 200 мкг-экв/л).

В две одинаковые колбы отбирают по 100 мл анализируемой воды, добавляют по 3 капли смешанного индикатора и первую титруют 0,01 н раствором кислоты из микробюретки до первого изменения окраски (от зелёного до фиолетового) по сравнению со второй колбой, служащей «свидетелем». Сравнение производят на белом фоне при сильном освещении.

Количество миллилитров 0,01 н кислоты, израсходованной на титрование пробы, умноженное на 100, численно равно щелочности в микрограмм-эквивалентах на литр (мкг-экв/л).

## 2.6. Определение содержания растворенного кислорода

Общие указания. Растворы метиленового голубого в воде окрашены в интенсивно-синий цвет. Под действием восстановителей окраска исчезает – вещество превращается в бесцветную лейко-форму. При окислении вновь возникает синяя окраска. На этом свойстве метиленового голубого и основано его применение для определения содержания растворенного кислорода.

Для восстановления красителя вводят в раствор метиленового голубого глюкозу и щелочь или применяют редутор, загруженный амальгамированным цинком.

Необходимые реактивы. Раствор метиленового голубого: 125 мг метиленового голубого и 1,2 глюкозы в 50 мл дистиллированной воды. Раствор в мерной колбе ёмкостью 500 мл доводят до метки чистым глицерином квалификации «ч.д.а.». Реактив хорошо перемешивают и хранят в склянке темного стекла, защищенном от прямого освещения солнечными лучами; он устойчив в течение нескольких месяцев.

Щелочной 30%-ный водный раствор КОН. Восстановленный раствор метиленового голубого. Смешивают 50 мл глицеринового раствора с 1 мл 30%-ного раствора щёлочи. Жидкость вливают в бюретку соответствующей ёмкости, имеющую тонкий, хорошо оттянутый кончик. Раствор защищают от доступа воздуха слоем вазелинового масла. Восстановление протекает медленно (в течение часа): ускорить процесс можно нагреванием или повышением количества вводимой в смесь щёлочи. Последнее нежелательно, так как такие растворы мутнеют и, кроме того, при большой щёлочности протекают и процессы восстановления окислившегося метиленового голубого в клориметрируемом растворе.

Стандартный раствор метиленового голубого. В мерную колбу ёмкостью 500 мл вводят 4,7 мл глицеринового раствора метиленового голубого и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный синий раствор по интенсивности окраски соответствует концентрации кислорода

100 мкг/л.

Амальгамированный цинк. Гранулированный цинк промывают 5%-ным раствором азотной кислоты, затем 10%-ным раствором азотнокислой ртути (окисной или закисной) до образования на гранулах слоя блестящей амальгамы. После превращения выделения водорода продолжают перемешивать цинк 3 минуты (раствор должен покрывать цинк все время). Затем амальгамированный цинк промывают дистиллированной водой и переносят в редуктор (бюретка 50 мл с оттянутым концом в виде капилляра). Избегать контакта с воздухом.

Выполнение определения. Стеклообразный сосуд наполняют со всеми предосторожностями анализируемой водой. Для этого помещают в кружку надлежащей ёмкости и, опустив в сосуд конец стеклянной трубки, пропускают анализируемую воду до наполнения кружки. Затем осторожно вынимают стеклянную трубку и сразу же вводят 2 мл щелочного глицеринового раствора восстановленного метиленового голубого. Сосуд закупоривают резиновой пробкой, срезанной бритвой наискось, тщательно перемешивают жидкость и через 1 мин. сравнивают интенсивность её окраски со шкалой стандартов. Эту шкалу готовят разбавлением стандартного раствора метиленового голубого. Для этого в ряд мерных колб ёмкостью до 100 мл каждая вводят: 1, 2, 5, 8, 10, 20, 50 и 80 мл стандартного раствора метиленового голубого и доводят дистиллированной водой до метки. Перемешав растворы, переливают их в сосуды и закрывают.

Полученная шкала отвечает следующим концентрациям кислорода

Количество стандартного раствора, введенного в мерные колбы на 100 мл	10	30	50	80	100
Окраска отвечает содержанию кислорода, мкг/кг	10	30	50	80	100

Шкала устойчива в течении 7 суток при хранении в промежутках между анализами в темном месте.

## 2.7. Определение щелочности сырой и котловой воды

Метод основан на титровании щелочных веществ, содержащихся в сырой и котловой воде, титрованными нормальными растворами кислот.

Щелочность природных вод, как поверхностных, так и глубинных, обычно обуславливается присутствием в ней бикарбонатов и гуматов. Щелочность котловых вод обусловлена присутствием в них щелочей, фосфатов и силикатов, а также гуматов. Щелочность выражается количеством миллиграмм-эквивалентов щелочных веществ в литре анализируемой воды (мг-экв/л).

*Посуда и реактивы:* Цилиндр мерный на 100 мл по ГОСТ 1770-74.

Колба коническая Кн 250 мл по ГОСТ 25336-82.

Бюретка на 25 мл по ГОСТ 20292-74.

0,1 N раствор соляной кислоты.

Индикаторы – фенолфталеин и метилоранж.

*Проведение анализа:* В коническую колбу вместимостью 250-300 мл отбирают 100 мл анализируемой воды, добавляют 2-3 капли спиртового раствора фенолфталеина и при появлении малинового окрашивания титруют 0,1 N кислоты, израсходованной на титрование с индикатором фенолфталеином. Затем добавляют 2 капли раствора индикатора метилоранжа и продолжают титрование до перехода окраски от желтой до оранжевой. Фиксируют расход раствора кислоты, израсходованной на титрование с индикатором метилоранжем. Титрование ведут при непрерывном перемешивании, а кислоту добавляют по каплям.

*Обработка результатов*

Щелочность воды в мг-экв/л вычисляют по следующим формулам:

$$Щ_{\text{фф}} = \frac{a \cdot K \cdot 1000 \cdot N}{V} \quad (2.7.1)$$

$$Щ_{\text{мо}} = \frac{b \cdot K \cdot 1000 \cdot N}{V} \quad (2.7.2)$$

$$Щ_{\text{общ}} = \frac{(a + b) \cdot K \cdot 1000 \cdot N}{V} \quad (2.7.3)$$

Где:  $Щ_{\text{фф}}$ ,  $Щ_{\text{мо}}$  – щелочность воды соответственно при титровании по фенолфталеину и по метилоранжу, мг-экв/л;

$Щ_{\text{общ}}$  общая щелочность воды, мг-экв/л;

$a$  – расход раствора кислоты на титрование по фенолфталеину, мл;

$b$  – расход раствора кислоты на титрование по метилоранжу, мл;

$N$  – нормальность титрованного раствора кислоты;

$K$  – коэффициент титрованного раствора кислоты;

$V$  – объем взятый для анализа пробы воды, мл.

За результат анализа применяют среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допустимое расхождение, равное 20% при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

## ГЛАВА III. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ АММИАКА, МОЧЕВИНЫ (ТИОМОЧЕВИНЫ) И АНИЛИНА

### 3.1. Синтез нитрилотриуксусной кислоты

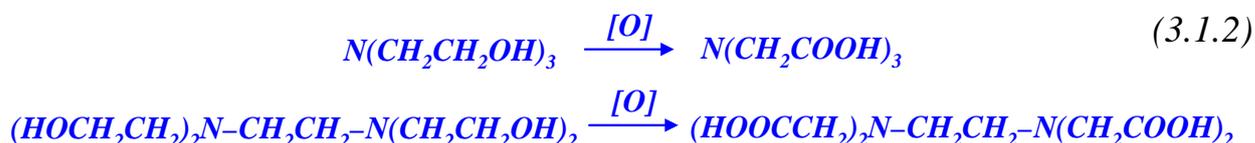
В настоящее время химия комплексонов переживает период интенсивного развития. Большое внимание уделяется методам получения, технологии комплексонов, в частности оригинальным способам безотходного производства. Разработаны и выпускаются комплексоны – органические лиганды группы полиаминополиуксусных кислот, содержащих иминодиацетатные фрагменты, связанные с различными алифатическими и ароматическими радикалами. Опираясь на производство комплексонов было синтезировано большое число аналогичных соединений, включающих вместо ацетатных другие кислотные группы – алкилфосфоновые, ариларсоновые и алкилсульфоновые, а в место азота(III) – фосфора (III), серу (II), селен (II), теллур (II).

Типичный метод получения нитрилотриуксусной кислоты заключается в взаимодействии водного раствора аммиака с хлор- или бромуксусными кислотами. Реакция протекает последовательно по S<sub>N</sub>2-механизму, максимальная скорость достигается при pH=10 – 11.



Отмечается, что глицин примерно в 10 раз активнее вступает в реакцию с монохлоруксусной кислотой.

Нитрилотриуксусной кислоты и его аналоги могут быть получены окислением N-гидроксиэтильных производных аминов. Реакцию предлагается провести в присутствии щелочи в достаточно жестких условиях при 200 – 260 °C, под давлением, в течении длительного времени (~90 ч). Использование катализаторов активизирует процесс:

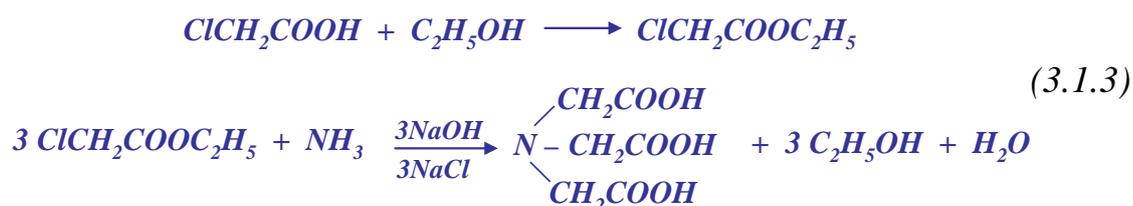


Недостатком вышеуказанных методов синтеза нитрилотриуксусной кислоты и его гомологов является использование большого количества воды, агрессивность среды, образование хлорида натрия.

Перспективным методом получения нитрилотриуксусной кислоты и его гомологов является использование метилового или этиловых эфиров хлоруксусной кислоты в качестве промежуточного продукта. При этом появляется возможность проводить реакцию в безводной среде в отсутствие щелочей. Полученные при этом этерифицированные карбоксипроизводные омылением превращаются в соответствующие комплексоны.

Синтез проводят в четырехгорловой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. К рассчитанному количеству (283,5 г) хлоруксусной кислоты добавляют этиловый спирт (138 г). Реакция идет с понижением температуры (эндотермическая реакция). После полного растворения монохлоруксусной кислоты и при интенсивном перемешивании добавляют 25 %-ный (68 гр) аммиачной воды. При этом температуру контролируют в интервале 50 – 55 °С. Время реакции – 4 – 5 часов. После чего реакцию охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют. Поскольку нитрилотриуксусная кислота плохо растворима в этаноле и других органических растворителях, то во время нейтрализации и охлаждения выпадает белый осадок. Готовый продукт отфильтровывают с помощью Нутч - фильтра и промывают спиртом. Выход продукта составляет более 80 % от теоретического.

Схема реакции:



Установлены и сравнены некоторые закономерности образования нитрилотриуксусной кислоты

## Влияние температуры на выход нитрилтриуксусной кислоты

Таблица 3.1.1

№	Температура, °С	Выход продукта, %	
		Щелочной метод	Этерификационный метод
1	55 – 60	43,0	64,0
2	60 – 65	47,0	70,0
3	65 – 70	51,0	74,0
4	70 – 75	56,0	81,0
5	75 – 80	59,0	76,0
6	80 – 90	64,0	50,0
7	90 – 100	60,0	-

Как видно из данных таблицы оптимальной температурой для синтеза нитрилтриуксусной кислоты является, при щелочном методе 80 – 90 °С и при синтезе из эфиров соответствующих кислот 70 – 75 °С.

## Выход нитрилтриуксусной кислоты в зависимости от продолжительности реакции

Таблица 3.1.2

№	Время реакции, час	Выход продукта, %	
		Щелочной метод	Этерификационный метод
1	2	43,0	64,0
2	3	47,0	70,0
3	4	51,0	74,0
4	5	56,0	81,0
5	6	59,0	76,0
6	7	64,0	50,0

Многочисленными опытами установлено что, продолжительность контактирования исходных реагентов является: при щелочном методе 7

часов, а при этирифицированным методе 5 часов.

Выход нитрилотриуксусной кислоты в зависимости от соотношения  
компонентов

Таблица 3.1.3

№	Соотношение моноклоруксусной кислоты и аммиака	Выход продукта, %	
		Щелочной метод	Этерификационный метод
1	1,0 : 1,0	43,0	64,0
2	1,1 : 1,0	47,0	70,0
3	1,2 : 1,0	51,0	74,0
4	1,3 : 1,0	56,0	81,0

Состав и структура полученных продуктов были установлены с помощью ИК-спектрофотометрии, ПМР и элементным анализом.

### 3.2. Синтез карбоксиметиленпроизводных мочевины (тиомочевины) и композиции на их основе

С целью расширения ассортимента аминополикислот и изыскания областей их практического применения, нами изучена реакция конденсации мочевины с моноклоруксусной кислотой в щелочной среде ( $\text{pH} = 10 - 12$ ), в интервале температур  $80-90^\circ\text{C}$ , приводящая к образованию карбоксиметиленовых производных мочевины.

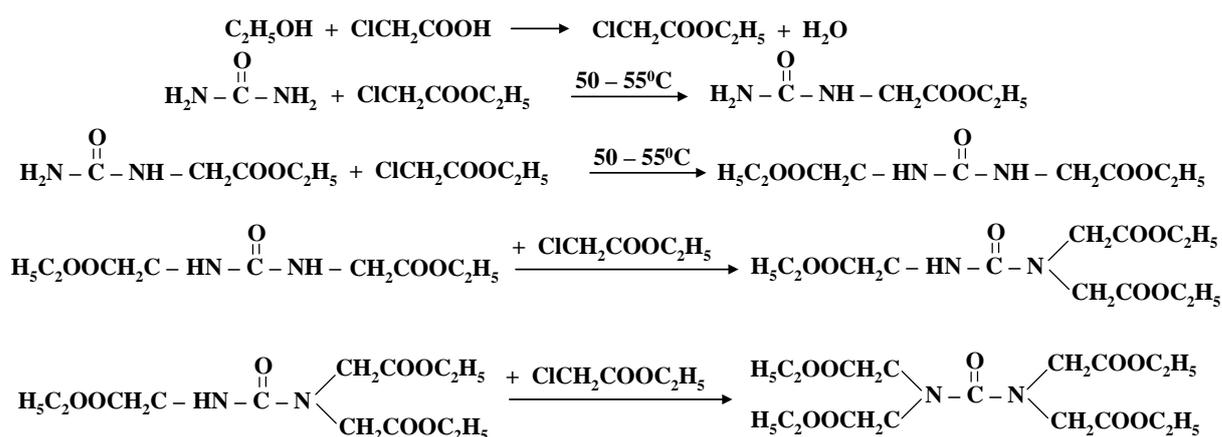
Конденсацию проводили в трехгорловой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и капельной воронкой. 100 г (0,42 моль) моноклоруксусной кислоты растворяли в 50 мл воды и при охлаждении добавляли 20 %-ный едкий натр до установленной среды. При этом температура не должна превышать  $40^\circ\text{C}$ . Затем в реакционную массу добавляли 6 г (0,1 моль) мочевины и при интенсивном перемешивании нагревали до  $90^\circ\text{C}$ . Для поддержания  $\text{pH}$  среды, в определенные промежутки

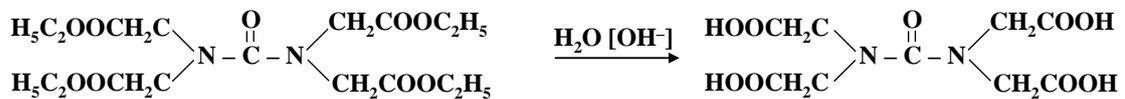
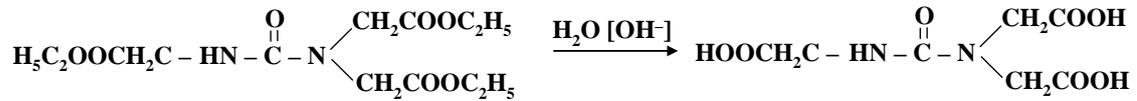
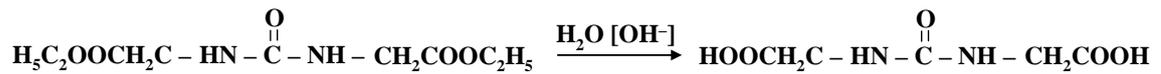
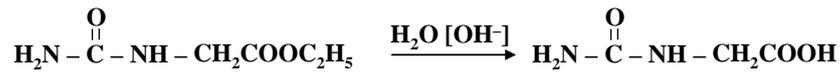
времени в реакционную массу прибавляли 20%-ный NaOH. Охлажденный до 20°C раствор нейтрализовали с концентрированной соляной кислотой. Образовавшийся NaCl, отделяли от готового продукта многократным промыванием холодной водой.

Применение соответствующих эфиров взамен галогеналкилкарбоновых кислот открывает новые возможности в области синтеза комплексонов, что позволяет проводить реакцию в безводной среде в отсутствие щелочей. Полученные при этом этерифицированные карбоксипроизводные мочевины (тиомочевины) омылением превращаются в соответствующие комплексоны.

Метод основан на взаимодействии этилового эфира монохлоруксусной кислоты с мочевиной (тиомочевинной). К рассчитанному количеству (108 г) хлоруксусной кислоты добавляли 32 г этилового спирта. Реакция идет с понижением температуры (эндотермическая реакция). После полного растворения монохлоруксусной кислоты и при интенсивном перемешивании добавляли 3 г мочевины, при этом температуру контролировали в интервале 50-55°C. Время реакции – 5-6 часов. После чего реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали, добавляя 50 %-ный раствор NaOH. Поскольку производные карбоксиметиленмочевины нерастворимы в органических растворителях, в том числе, и в спирте, то во время нейтрализации и охлаждения выпадает белый осадок. Готовый продукт отфильтровывали с помощью Нутч – фильтра и промывали спиртом. Выход продукта составляет более 80% от теоретического.

Реакция идет по схеме (3.1.1) и (3.1.2):





Качество готового продукта характеризуется следующими технологическими показателями:

1. Внешний вид – порошок белого цвета.
2. Содержание основного вещества – не менее 98 %.
3. Содержание нерастворимых в воде веществ не более 0,1 %.

Влияние температуры на выход карбоксиметиленпроизводных мочевины  
(тиомочевины)

Таблица 3.4

№	Температура, °С	Выход продукта, %	
		Щелочной метод	Этерификационный метод
1	55 – 60	40,0	63,0
2	60 – 65	44,0	67,0
3	65 – 70	47,0	71,0
4	70 – 75	53,0	78,0
5	75 – 80	56,0	73,0
6	80 – 90	61,0	47,0
7	90 – 100	57,0	-

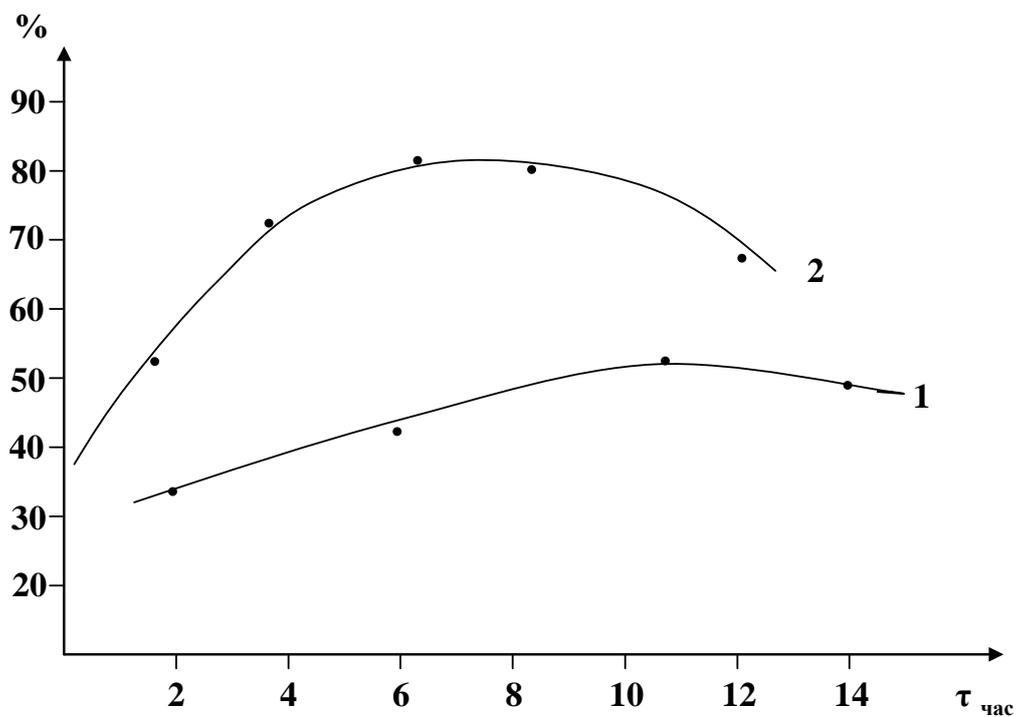


Рис.3.2.1. Зависимость выхода карбоксиметиленпроизводных- мочевины от продолжительности реакции:

1- Щелочной метод;      2- Этерификационный метод;

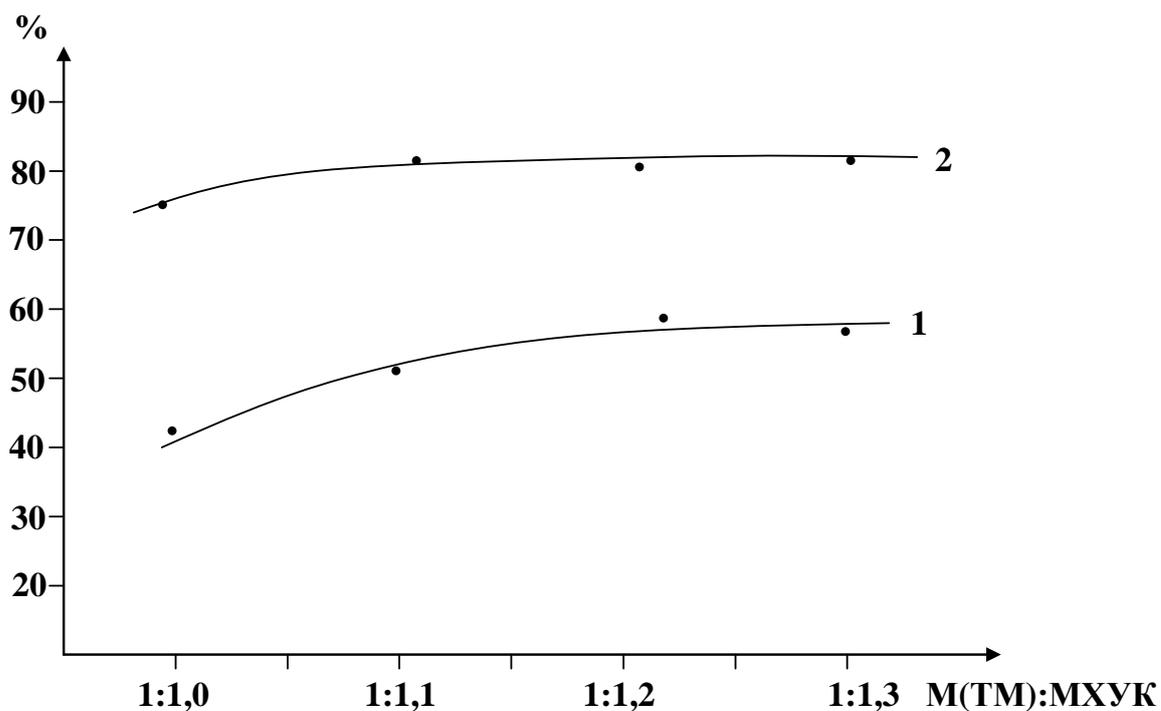


Рис.3.2.2. Зависимость выход карбоксиметиленпроизводных -мочевины от соотношения компонентов:

1-щелочной метод;      2-этерификационный метод

Предприятия химической, нефтехимической, газовой, металлургической и других отраслей промышленности, а также коммуникационные водоподготовительные системы являются основными потребителями воды. В результате возрастающая минерализация водоисточников, а также многократное использование ограниченных объемов воды и использование сточных вод вызывает загрязнение оборудования систем теплообмена отложениями малорастворимых солей и продуктов коррозии.

### **3.3. Исследование ингибирующей активности синтезированных соединений**

В настоящее время в развитых странах нашли широкое применение для предупреждения солеотложения с различными соединениями, таких как ИОМС-1, ОЭДФК, НТФ, СК-100 и др. [51-53]. Потребность Республики к ингибиторам отложения составляет более 10 тыс. тонн в год.

Изучены ингибирующие свойства синтезированного НТА в водах городов Коканда, Янгиюля, Навои и Нукуса. В качестве эталона использовали промышленные ингибиторы отложения минеральных солей- (ИОМС-1) и оксиэтилидендифосфовая кислота-(ОЭДФК) (табл.6).

Показано, что с увеличением концентрации ингибитора его селективность и воздействие увеличиваются. В воде Нукуса, имеющей самую высокую жесткость, при концентрации НТА 1,0 мг/л эффективность ингибирования 71,4 %, а при концентрации 7,0 мг/л - 91,4%. Это характерно и для других исследованных типов воды.

Зависимость ингибирующей активности КММ и КМТМ от концентрации  
ингибитора (Т=80°С)

Таблица 3.3.1

Концентрация ингибитора, мг/л	Эффективность ингибирования, %			
	Жесткость воды, мг-экв/л			
	г. Коканд 4-5	г. Янгиюль 6-7	г. Навои 8-11	г. Нукус 13-15
1,0	77,4	72,5	69,2	71,4
2,0	83,7	79,5	72,7	73,6
3,0	89,5	87,4	85,0	86,1
4,0	90,5	89,1	85,6	86,9
5,0	91,3	90,7	88,5	89,0
6,0	92,1	91,5	89,4	91,3
7,0	92,3	91,6	89,7	91,4
ИОМС-1, 4,0	93,0	92,0	91,0	90,0
ОЭДФК, 4,0	90,0	88,0	87,0	86,0

В целях получения высокоэффективных ингибиторов отложения минеральных солей приготовлены композиции на основе полученных нами карбоксиметиленпроизводных мочевины (тиомочевины) с добавлением экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) производства ОАО «Аммофос-Максам» (соотношение продуктов 1 : 1) и испытаны реальных водах – Коканда, Янгиюля, Навои, Ферганы (полученные результаты приведены в табл. 3.3.2).

Эффективность ингибиторов отложения минеральных солей  
(температура – 85 – 90°C)

Таблица 3.3.2

Компоненты	Доза ингибитора мг/л	Эффективность		
		Жесткость исследуемой воды, мг/л		
		Коканд 4-5	Янгиюль 7-8	Навои 8-11
КММ + ЭФК (условное название ДЮ-1)	1,0	88	82	81
	2,0	91	89	84
	3,0	99	98	96
	4,0	98	95	91
КМТМ + ЭФК (условное название ДЮ-2)	1,0	85	81	76
	2,0	89	84	79
	3,0	91	90	91
	4,0	98	97	96
ИОМС-1	4,0	93	92	90
ОЭДФК	4,0	90	88	90

Как видно из данных таблицы 3.6, эффективность приготовленных композиций значительно выше, чем исходные продукты и достигает до 98 – 99 %.

Для возможности приготовления растворов на пластовой воде, изучено совместимость синтезированных ингибиторов солеотложений. Как известно, совместимость ингибиторов в основном зависит от содержания ионов  $Ca^{2+}$  в пластовой воде. В ходе определения совместимости в пробирках готовили пробы, смешивая пластовую воду с дистиллированной для получения воды с заданным содержанием ионов  $Ca^{2+}$ . При анализе совместимости ингибиторов ДЮ-1 при максимально допустимых концентрациях, никаких помутнений и осадков не наблюдался.

При добыче нефти сырую нефть для того, чтобы освободить от минеральных солей, промывают водой. Вода после отстоя и разделения

используется для системы поддержания пластовых давлений. Для промывания нефти обычно используют пластовую или арычную воду, сильно загрязненную минеральными солями. Среди минеральных солей преобладают хлориды натрия и кальция. В таблице 3.3.3 приведены данные анализа воды ОАО «Андижаннефть» (вода – хозтоварная).

Данные анализа воды для ППД ОАО «Андижаннефть»

Содержание сероводорода 56,5 мг/л. Удельный вес 1,035 г/см<sup>3</sup> при 20°C по Боте – 48,5 г/л, рН=5.

Таблица 3.3.3

Данные анализа	г/кг	Мг\эквив	Проц.эквив	Характеристика по Пальмеру	Соотношения
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	17,9877	779,026	46,8713	Первичная соленость	$\frac{r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{r\text{Cl}^-} = 0,9406$
Ca <sup>++</sup>	0,6012	30,0	1,8049	S <sub>1</sub> =93,7426	$\frac{r\text{Ca}^{++}}{r\text{Mg}^{++}} = 1,3636$
Mg <sup>++</sup>	0,2675	22,0	1,3236	Вторичная соленость	$\frac{r\text{Cl}^- - r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{r\text{Mg}^{++}} = 2,2362$
Cl <sup>-</sup>	29,363	828,223	49,8313	S <sub>2</sub> =5,9204	
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,0001	0,0029	0,0002	Первичная щелочность	Анионы сильных кислот: 49,8313
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1708	2,8	0,1685	A <sub>1</sub> =0	Анионы слабых кислот: 0,1685
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				Вторичная щелочность	Катионы щелочных метал: 46,8713
				A <sub>2</sub> =0,3366	Катионы щелочно-земельн. металл: 3,1285
Сумма	48,3903	1662,05	100,0	Сумма 100	

Установлено, что приготовленные композиции по своим

ингибирующим свойствам не уступают промышленным ингибиторам, таким как ИОМС-1, ОЭДФК, НТФ и др.

Химический состав воды месторождения Кокдумалак (анализ выполнен в ОАО «Нефтегазисследования»)

Таблица 3.3.4

Данные анализа	мг-экв/л	мг/л	% мг-экв/л	Содерж. микропримесей	Мг/л	Хар-ка по Пальмеру	Хар-ка по Сулину
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	410,5	9441,5	42,9	$\text{Fe}^{2+}$	8,4	$S_1=83,8$	$\frac{\text{Na}}{\text{Cl}} = 1$
$\text{Ca}^{2+}$	58,8	1178,1	6,1	$\text{Fe}^{2+}$	61,6	$S_2=13$	
$\text{Mg}^{2+}$	9,8	119,2	1			$A_1=0$	$\frac{\text{Na} - \text{Cl}}{\text{SO}_4} < 0$
Cl	439,2	15991,6	45,8			$A_2=1,2$	
$\text{HCO}_3$	5,7	347,8	0,6				$\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}} = 1$
$\text{CO}_3^{2-}$	0	0	0				
$\text{SO}_4^{2-}$	34,2	1642,7	3,6				
$\Sigma$	958,2	28320,3	100				

На основе КММ и КМТМ и ЭФК приготовлены композиции с добавлением и были испытаны в качестве ингибитора отложения минеральных солей (табл. 3.3.5).

Основные результаты ингибирующей активности продуктов II и III и композиций на их основе

Таблица 3.3.5

№	Компоненты ингибитора	Концентрация ингибитора, мг/л	Жесткость исследуемое воды, мг/л			
			Коканд, 4-5	Янгиюль, 6-7	Навои, 8-11	Карши, 9-12
			Эффективность, %			
I	КММ	0,5	52,0	48,0	32,0	35,0

		1,0	55,0	51,0	46,0	42,0
		2,0	70,0	56,0	53,0	52,0
		3,0	83,0	67,0	62,0	60,0
		4,0	91,0	82,0	78,0	69,0
		5,0	93,0	91,0	89,0	88,0
II	КМТМ	1,0	58,0	55,0	38,0	36,0
		2,0	85,0	72,0	60,0	61,0
		3,0	92,0	90,0	85,0	86,0
III	КММ:ЭФК = 1:1	2,0	86,0	78,0	70,0	72,0
		3,0	92,0	91,0	83,0	88,0
		4,0	95,0	93,0	91,0	90,0
IV	КМТМ:ЭФК = 1:1	2,0	88,0	82,0	80,0	81,0
		3,0	94,0	93,0	91,0	89,0
		4,0	96,0	94,0	93,0	92,0

Как видно из данных таблиц, среди испытанных продуктов наибольшей активностью обладают композиции на основе продуктов III и ТНПФ. При концентрации добавки 4 мг/л эффективность составляет 90,0 – 95,0 % в зависимости от жесткости воды.

### **3.4. Технология синтеза карбоксиметилен производных мочевины (тиомочевины)**

На основании полученных результатов предложена технология производства карбоксиметилен производных мочевины.

Технологическая схема производства карбоксиметилен производных мочевины приведена на рис. 3.4.1.

#### *Описание технологического процесса*

В реактор в поз.5 снабженный механической мешалкой подают из емкости поз.1 и 4 определенное количество монохлоруксусной кислоты и

этилового спирта. Смесь перемешивают до полного растворения монохлоруксусной кислоты. Затем к раствору добавляют из емкости поз. 2 (3) рассчитанное количество карбамида (тиокарбамида). При этом контролируют температуру и pH реакционной среды. Для поддержания температуры в заданном режиме в реактор можно подавать холодную или горячую воду. Перемешивание продолжают в течении 5 – 7 часов при температуре 55-60°C. По истечению времени из реакционной смеси отбирают пробу на количество готового продукта. Выход продукта должно быть не менее 70,0 %.

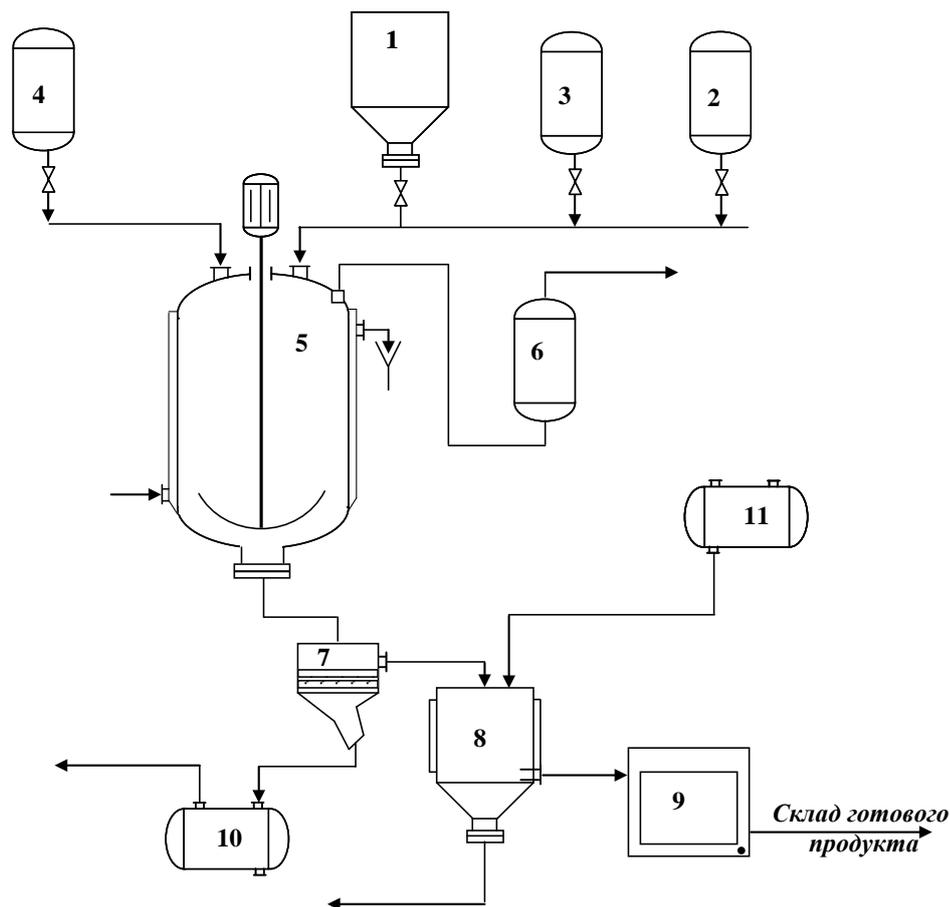


Рис. 3.4.1. Технология синтеза карбоксиметил производных мочевины (тиомочевины)

1 – бункер монохлоруксусной кислоты; 2 (3), 4 – емкости карбамида (тиокарбамида) и этилового спирта; 5 – реактор; 6 – колонна с хлоркальциевой трубкой; 7 – фильтр; 8 – кристаллизатор; 9 – сушильный шкаф; 10 – емкость для воды; 11 – емкость для уксусной кислоты.

После реакциюнную массу направляют в фильтр поз.7. Кристаллы карбокисметилена производных мочевины (тиомочевины) перекристаллизуют. Для этого в технологической линии предусмотрен кристаллизатор поз. 8. И емкость для уксусной кислоты. Готовый продукт после перекристаллизации сушат в сушильном шкафу (поз. 9) при 60°С и отправляют на склад готового продукта.

Таблица 3.4.1

Материальный баланс исходного сырья и вторичных реагентов для производства 1 тонны готового продукта

№	Наименование компонентов	Загружено, кг	Получено, кг
1.	Монохлоруксусная кислота	784	24,3
2.	Этиловый спирт	2653	2612
3.	Мочевина	761	744
4.	Вода	324	9,7
6.	Технологические потери	-	132
	Итого	4522	4522

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены целенаправленные исследования по разработке, исследованию свойств новых усовершенствованных методов получения комплексонов на основе аминов и амидов с монохлоруксусной кислотой в щелочной среде и методом этерификации.

2. Изучена реакция карбоксиметилирования аммиака при интервале температур 50-95°C. Сопоставлены методы синтеза нитрилтриуксусной кислоты: установлено, что оптимальной температурой для синтеза нитрилтриуксусной кислоты является, при щелочном методе 80 – 90 °С и при синтезе из эфиров соответствующих кислот 70 – 75 °С; продолжительность контактирования исходных реагентов при щелочном методе 7 часов, а при этирифицированным методе 5 часов.

3. Изучена реакция карбоксиметилирования мочевины (тиомочевины) и анилина при интервале температур 50-95°C. Установлено, что при синтезе карбоксиметилпроизводных мочевины (тиомочевины) и аммиака оптимальной температурой является, при щелочном методе 75 – 80 °С и при синтезе из эфиров соответствующих кислот 50 – 65 °С.

3. Состав и структура полученных продуктов были установлены с помощью ИК-спектрофотометрии, ПМР- и элементным анализом.

4. Изучены ингибирующие свойства синтезированного НТА и КММ (КМТМ) в водах городов Коканда, Янгиюля, Навои и Нукуса. Показано, что с увеличением концентрации ингибитора его селективность и воздействие увеличиваются. В воде Нукуса, имеющей самую высокую жесткость, при концентрации НТА 1,0 мг/л эффективность ингибирования 71,4 %, а при концентрации 7,0 мг/л - 91,4 %.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. И.А. Каримов. «Наша главная задача – дальнейшее развитие страны и повышение благосостояния народа» // Народное слово. 30 января. 2010. № 21.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970, С. 417
3. Яшунский В.Г., Самойлова О.И. Успехи химии. 1976. Т.45. С.1537. 3. Кобачник М.И., Медведь Т.Я., Рудомино М.В. и др. Успехи химии. 1968. Т.37. С.116. 4. Темкина В.Я., Цирульникова Н.В., Ластовский Р.П. ЖВХО. 1984. Т.29. С.293.
4. Пришбил Р. Аналитическое применение этилидендиамин-тетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975. 531 с.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. С.360. // Спицина В.И., Мартиненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. М. МГУ, 1979, 254 с.
6. Belcher R., Hoyle W., West T. /Talanta. 1959. V. 3. P.201 /
7. Яшунский В.Г., Самойлова А.И. //ДАН. 1967. Т.172. С.94
8. Хиля В., Лезенко Г. А.//Ж. орг. Хим. 1970. Т. 6. С. 2048.
9. Темкина В. Я., Дятлова Н. М., Жданов Б. В. и др.//Ж.орг. хим. 1968. Т. 13. С. 2187.
10. Ярошенко Г.Ф., Темкина В. Я., Ластовский Р. П. и др.//Ж. орг. хим. 1968. Т. 4. С. 1570.
11. Kirkbright G., Stephen W.// Anal. Chem. Acta. 1965. V. 32. P. 545.
12. Okaku R., Toyoda K., Moriguchi Y. e a.//Bull.Chem.Soc. Japan. 1967. V. 40. P. 2326.
13. Dimroth K., Aurich H. G.//Chem. Ber. 1965. Bd. 98. S. 3902.
14. Темкина В. Я., Ластовский Р. П.//ЖВХО. 1968. Т. 13. С. 510.
15. Schroeder K. A. Hamm R. H. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 139.
16. Kirgbright G. Stephen W.// Anal. Chim. Acta. 1963. V. 28. P. 327.
17. Macarovici C. G., Chis E.//Rev. Roqum. Chim. 1980. V. 25. P. 95; C. A. 1980.

V. 93. 60138f.

18. Макарова С. Б., Темкина В. Я. Синтез и применение селективных комплексонов и сорбентов. М: НИИТЭХИМ, 1978. 28 с.
19. Комплексоны и хелатообразующие сорбенты. М. ИРЕА, 1982. 160 с.
20. Темкина В. Я., Цирульникова Н. В., Ярошенко Г. Ф. и др. // Ж. общ. хим. 1971. Т. 41. С. 1334.
21. Дытюк Л. Т., Самакаев Р. Х. и др. // Применение комплексонов в нефтедобывающей промышленности. М. НИИТЭХИМ, 1983. 47 с.
22. Рудомино М. В., Каслина Н. А., Чурилина Н. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2768.
23. Кабачник М. И., Дятлова Н. М., Медведь Т. Я. и др. // Хим. пром. 1975. С. 254.
24. Щербаков Б. К., Белский Ф. И., Комарова Н. П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 560.
25. Гроос Г., Медведь Т. Я., Новак О и др. // Ж. общ. хим. 1985. Т. 55. С. 734.
26. Gross H., Keitel I., Costisella V. // Acta chim. Hungar. 1984. V. 116/ P. 345.
27. Budesinsky., Naas R. // Coll. Chem. Comm. 1964. V. 29. P. 1006.
28. Медведь Т. Я., Рудомино М. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 815.
29. Медведь Т. Я., Рудомино М. В., Дятлова Н. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1211.
30. Петров К. А., Макляев Ф. А., Близнюк Н. К. // Ж. общ. Хим. 1959. Т. 29. С. 591.
31. Szezeraniak W., Kuezyski. // Phosph. Sulfur. 1979. V. 7. P. 333.
32. Барсуков А. В., Матковская Т. А., Ярошенко Г. Ф. и др. // Ж. общ. Хим. 1984. Т. 54. С. 1045.
33. Wagenknecht Y. H. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1982. V. 12. P. I.
34. Butvin P., Valaskova I., Kotoucek M. e. a. // Chem. Zvesti/ 1984. V. 38. P. 341.
35. Rao B., Palta N., Dubey S. N. // Transit. Met. Chem. 1985. V. 10. P. 60.
36. Цветков Е. Н., Бондаренко Н. А., Малахова И. Г. и др. // Ж. общ. Хим. 1984.

Т. 54. С. 11.

37. Basinger V., Casas J.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 1419.

38. Дзинтарниекс М.Е., Рудзит Г.П., Бусев А.И.//Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим. 1980. Т. 1. С.66.

39. Даниелян Д.Г., Цирульникова Н.В., Темкина В.Я.//Реактивы и особочистые вещества. 1984. Вып. 46. С.2.

40. Цирульникова Н.В., Даниелян Д.Г., Темкина В.Я.//Ж. общ. Хим. 1986. Т. 56. С. 1377.

41. Takeda K.//React. Polym. Ion E[ch. Sorbent. 1985. V. 4. P. 11.

42. Smirnov A.V., Makarova S.B.//Przem. Chem. 1984. V. 63. P. 121.

43. Макарова С.Б., Ярошенко Г.Ф., Розен К.М.//ВМС.1984. Т. 26.Сер. Б.С. 227.

44. Воронежева Н.И., Рудяк Ю.В., Дятлова Н.М., Григорьева А.И.//Корд. Хим. 1980. Т. 6. С. 991.

45. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.

46. Васильев В.П.//ЖВХО. 1984. Т. 29. С. 68.

47. Gans P., Sabatini A., Vacca A.//J.N. Chem. Sos. Dalton Trans. 1985. P. 1195.

48. Николаева Л.С., Евсеев А.Н., Авгитов Д.Л. и др.//Ж. физ.хим. 1986. Т. 60. С. 2462; Матковская Т.А., Дятлова Н.М.//в [70 с/ 103].

49. Nancolls G.H., Tomson M.B.//Pure a. Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 2676.

50. Строение аминополикарбоновых и аминополифосфоновых комплексонов. Роль водородных связей. Л. М. Школьникова, М.А. Порай-Кошиц, Н.М. Дятлова//Проблемы кристаллохимии. М.: Наука. 1986. С. 32-87.

51. Дирай П.А., Абаликина Т.А., Сильванская Г.А. Ингибирование аномальных процессов в системах водоснабжения. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. Обзорная информация. М, НИИТЭХИМ, 1988, вып. 1 (74), 41 с.

52. Однорог Д.С., Пагуба А.И. Применение ингибиторов отложения солей на нефтяных месторождениях Мангышлака // Нефт. хоз-во. 1980. № 3.

С. 67-68.

53. Маричев Ф.Н., Ким В.К., Глазков А.А. Метод прогноза отложения карбонатных солей на нефтепромысловом оборудовании. Нефтепромысловое дело, 1980, №10, с.23-26.

# ПРИЛОЖЕНИЕ