

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

5 (425)

**ҚЫРКУЙЕК – ҚАЗАН 2017 Ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2017 Г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2017**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Итқулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., академик (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., академик (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www.nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2017

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
д.х.н., проф., академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., академик (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. академик (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., академик (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2017

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l b o a r d:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., academician (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., academician (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2017

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 5 – 8

UDK 541.138 MC,IO

A. Mamyrbekova¹, A. Mamitova¹, A. Tukibayeva¹, A. Mamyrbekova²¹M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent;²A. Yasawi International kazakh-turkish university, Turkestan, Kazakhstan)E-mail: aigul_akm@mail.ru**RESEARCH OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES
OF THE DMSO-Cu(NO₃)₂·3H₂O SYSTEM**

Abstract. Physicochemical properties of the DMSO-Cu(NO₃)₂·3H₂O system are studied in the concentration range of 0,01–2 M at 298 K. The refraction index of a solution of copper(II) nitrate in dimethylsulfoxide (DMSO) is measured at 288–318 K. The excess and partial molar volumes of the solvent and dissolved substance are calculated analytically. In work it is demonstrated the good solubility of copper(II) nitrate trihydrate in DMSO at 288–318 K. In diluted solutions, the copper salt is completely ionized. Ion salvation results in the decomposition of the DMSO eigenstructure. Hydrogen bonding between (CH₃)₂SO molecules and the H₂O molecules in the crystallohydrate results in the formation of heteromolecular associates, the number and importance of which in the rearrangement of the liquid phase structure increase as the concentration of the solution grows. The properties of low concentration (<0,4 M) solutions are defined mainly by the properties of DMSO.

Key words: Copper(II) nitrate crystallohydrate, dimethylsulfoxide, solubility, refraction index of solution, solution density.

Introduction. Dimethylsulfoxide (DMSO) molecules are cationotropic, they form quite strong complexes with copper(II) ions that have coordination numbers from 2 to 4. There are data on the formation of stable [(CH₃)₂SO·NO₃][−] complexes in the presence of water when the nitrogen atom is linked directly with the sulfur atom, although the possibility of such bonding was denied in [1]. The existence of Cu(NO₃)₂·mDMSO complexes where m is 2–4 was mentioned in [2].

In this work, we studied the changes in density, viscosity, and refraction index as a function of the concentration of a dissolved substance at 298 K. The refraction index of the DMSO-Cu(NO₃)₂·3H₂O system was measured over the wide temperature range of 288–318 K.

Experimental

Copper nitrate crystallohydrate was synthesized according to the procedure described in [3] and recrystallized from water. DMSO was distilled in vacuum ($n_D=1,4816$, $\rho_4=1,0764$ г·см³). The refraction indices of the investigated solutions were measured using an URL model 1 multipurpose laboratory refractometer (accuracy, $5 \cdot 10^{-5}$), the density was determined by pycnometry with an accuracy of $\pm 0,5$ kg/m³, and the viscosity was determined using a capillary viscometer with a capillary diameter of 0,59 mm. All measurements were performed at constant temperatures maintained using a UTU-4 multipurpose thermostat with an accuracy of 0,5°C. The content of water in the crystallohydrate rose as the concentration of salt in the DMSO-copper nitrate system grew, and the system was in fact DMSO–Cu(NO₃)₂·H₂O. The presence of small amounts of water (~10 mol %) had no appreciable effect on the physicochemical parameters of dimethylsulfoxide solutions [4] while considerably facilitating the solubility of the salt.

The refraction index and density of a solution of Cu(NO₃)₂·3H₂O in DMSO increase as the salt content therein rises (Fig. 1). The isotherms of dependences of the refraction index on the copper(II) nitrate concentration in DMSO are expressed as a broken line (curves 1–5) described by the equation,

$$n = n_0 + b \cdot \lg C, \tag{1}$$

where n_0 is the standard refraction index of a solution obtained by extrapolating n and $\log c$ with a straight line to $c = 1$ M, and b is the slope of the line.

The n_0 and b values (Table 1) were obtained by the least squares processing of the experimental data on a computer. The correlation coefficient for the values determined is in all cases at least 0,95, and the confidence level is 95%.

The relative refraction index–temperature coefficient,

$$E_{n_0} = (\partial \lg n_0 / \partial T)_c = -2.70 \cdot 10^{-4} K^{-1}, \tag{2}$$

determined from the data from Table 1, lies low in the temperature range of 288–308 K and is close to the E_n of pure DMSO ($-2,62 \times 10^{-4} K^{-1}$). The refraction temperature coefficients of solutions increase in absolute magnitude in the high temperature range (308–318 K) up to $-3,6 \times 10^{-4} K^{-1}$, due obviously to the decomposition of DMSO eigenstructuring. The ionized state of cupric nitrate in solution and the predominant effect of DMSO itself on the optical properties of the system is likely responsible for the slight slope of the n , $\log c$ isotherm ($b = 0,0068$) in the low-concentration range (to 0,4 M).

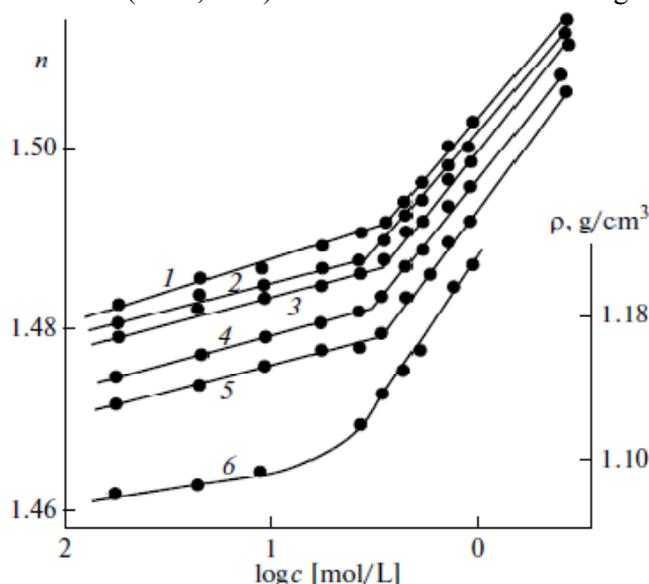


Figure 1 - Refraction index (1–5) and density (6) of solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in DMSO as a function of the copper salt concentration at (1) 288, (2) 293, (3, 6) 298, (4) 308, and (5) 318 K.

Table 1 - n_0 and b constants of Eq. (1) at different temperatures. In the ranges of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ concentration (0,01 - 4 and 0,4 - 2,8 M)

T, K	n_0	$b \cdot 10^3$	n_0	$b \cdot 10^3$
	0,01- 4 M		0,4 -2,8 M	
288	1,4948	7,176	1,5031	25,304
293	1,4915	6,176	1,5012	24,862
298	1,4902	6,375	1,4997	27,063
308	1,4861	6,850	1,4960	26,797
318	1,4811	5,690	1,4929	29,653

As can be seen from the plot, the slope of the n , $\log c$ isotherm increases in more concentrated solutions ($>0,4$ M); this can be explained by the coarsening of the electrolyte particles induced by ionic association, which is likely enhanced as the temperature rises. In diluted solutions, the rise in density with growing concentration of the solution at a constant temperature of 298 K is also slight (Fig. 1, curve 6). Upon moving to more concentrated solutions ($>0,4$ M), the slope of the ρ , $\log c$ line rises more than eightfold. The high increase in solution density seems to be caused by the ionic association of the electrolyte and the formation of the abovementioned heteromolecular associates, due to the stronger concentration of the solution and the accumulation of water molecules in the crystalline hydrate.

The solubility of copper(II) nitrate in water at 15 and 45°C is 4,4 and 5,3 M, respectively [5]. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystallohydrate is very soluble in DMSO. We confine ourselves to studying dimethylsulfoxide solutions with concentrations of 2,0 M. The excess and partial molar volumes of the components of the DMSO- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ system are given in Table 2 and shown in Fig. 2.

Table 2 - Excess volumes of the DMSO- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ system (x_2 is the molar fraction of cupric nitrate)

x_2	$-V_1^E$	$-V_2^E$
0,0013	-0,1200	-0,0704
0,0163	-0,1793	-0,7681
0,0313	-0,3394	-1,2589
0,0462	-0,5955	-1,5442
0,0612	-0,9426	-1,6362
0,0762	-1,3763	-1,5356
0,0912	-1,8917	-1,2471
0,1062	-2,4839	-0,7756
0,1211	-3,1486	-0,1256
0,1361	-3,8804	0,6972
0,1511	-4,6748	1,6888

The partial molar volume of DMSO decreases as the second component is added and curve 1 (Fig. 2) becomes steeper, which can be explained by the transition from one type of the solvent structure to another one. The partial molar volume of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Fig. 2, curve 2) in the investigated concentration range grows linearly as the content of salt in solution rises, due likely to ionization of the dissolved cupric nitrate followed by ionic association.

Conclusion. We have demonstrated the good solubility of copper(II) nitrate trihydrate in DMSO at 288-318 K. In diluted solutions, the copper salt is completely ionized. Ion solvation results in the decomposition of the DMSO eigenstructure. Hydrogen bonding between $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ molecules and the H_2O molecules in the crystallohydrate results in the formation of heteromolecular associates, the number and importance of which in the rearrangement of the liquid phase structure increase as the concentration of the solution grows.

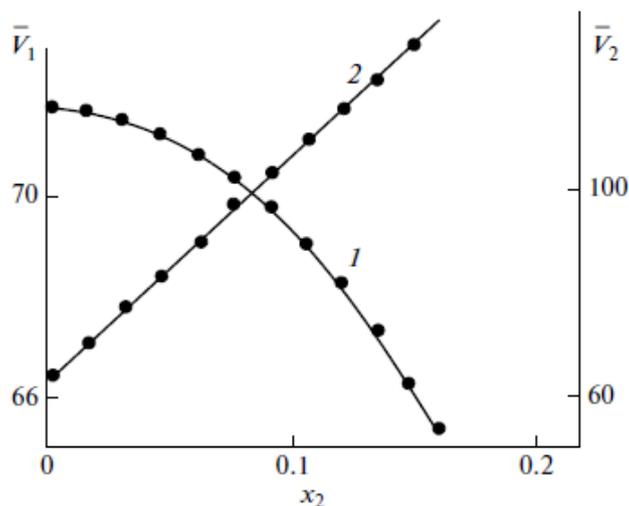


Figure 2 - Partial molar volumes of (1) dimethylsulfoxide and (2) copper(II) nitrate trihydrate as a function of the composition of a solution at 298 K; x_2 is a molar fraction of the dissolved substance

The properties of low concentration (<0,4 M) solutions are defined mainly by the properties of DMSO. When the temperature rises above 35°C, the structure of the organic solvent decomposes in diluted solutions, the mobility of electrolyte ions increases, and the effect of the solutions' concentration on its optical properties weakens; i.e., the low value of coefficient b in Eq. (1) falls further. In solutions

with higher concentrations, the number of heteromolecular associates grows continuously as the salt content in a solution rises, involving the whole system. As a consequence, viscosity increases, ionic association is enhanced, and the effect of concentration on the refraction index of a solution grows.

REFERENCES

- [1] Martin D., Hauthal H. Dimethylsulfoxid. Berlin: Academic-Verlag, 1971. 494 p. (in Russian).
- [2] Kukushkin Yu.N. Achievements of the Chemistry of Coordination Compounds. Naukova Dumka, Kiev, 1975. 248 p. (in Russian).
- [3] Karyakin Yu.V. and Angelov I.I. Pure Chemical Reagents. Khimiya, Moscow, 1974. 408 p. (in Russian).
- [4] Karapetyan Yu. A. and Eichis V. N. Physicochemical Properties of Nonaqueous Electrolyte Solutions. Khimiya, Moscow, 1989. 256 p. (in Russian).
- [5] *Chemist's Manual*/Ed. by B. P. Nikol'skii. Khimiya, Moscow, 1964. Vol. 3. 1006 p. (in Russian).

А. Мамырбекова¹, А. Мамитова¹, А. Тукибаева¹, А. Мамырбекова²

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент;
²Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави, Туркестан, Казахстан)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ДМСО-Cu(NO₃)₂·3H₂O

Аннотация. Изучены физико-химические свойства – плотность, динамическая вязкость и показатель преломления системы ДМСО-Cu(NO₃)₂·3H₂O в интервале концентраций 0,01-2 М при температуре 298 К. Показатель преломления растворов нитрата меди(II) в диметилсульфоксиде (ДМСО) измерен в интервале температур 288-318 К. Аналитическим методом рассчитаны избыточные и парциальные мольные объемы растворителя и растворенного вещества для данной системы. В работе отмечена хорошая растворимость тригидрата нитрата меди(II) в ДМСО в интервале температур 288–318 К. В разбавленных растворах соль меди находится в полностью ионизированном состоянии. Сольватация ионов обуславливает разрушение собственной структуры ДМСО. Вводимые в составе кристаллогидрата молекулы H₂O, взаимодействуя посредством водородной связи с молекулами (CH₃)₂SO, приводят к образованию в системе гетеромолекулярных ассоциатов, количество и значение которых в перестройке структуры жидкой фазы повышаются с ростом концентрации раствора. Свойства растворов низких концентраций (<0,4 М) определяются в основном свойствами ДМСО.

Ключевые слова: кристаллогидрат нитрата меди(II), диметилсульфоксид, растворимость, показатель преломления растворов, плотность растворов.

А. Мамырбекова¹, А. Мамитова¹, А. Тукибаева¹, А. Мамырбекова²

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент;
²Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан)

ДМСО-Cu(NO₃)₂·3H₂O ЖҮЙЕСІНІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. ДМСО-Cu(NO₃)₂·3H₂O жүйесінің температура 298 К 0,01-2 М концентрация интервалында физика-химиялық қасиеттері - тығыздығы, динамикалық тұтқырлығы және сыну көрсеткіші зерттелген. Диметилсульфоксид (ДМСО) - мыс(II) нитраты ерітінділерінің сыну көрсеткіштері 288-318 К температура аралығында өлшенген. Аналитикалық әдісімен жүйенің құрамындағы еріткіш пен еріген заттың артық және парциальды мольдік көлемдері есептелген. 288–318 К температуралар интервалында диметилсульфоксидте мыс(II) нитраты тригидратының жоғары ерігіштігі байқалған. Сұйытылған ерітінділерінде мыстың тұзы толық ионизирленген күйде болады. Иондардың сольватациясы ДМСО құрылымының бұзылуына негізделген. Кристаллогидраттың құрамындағы H₂O молекулалары (CH₃)₂SO молекулаларымен сутектік байланыс арқылы әрекеттесіп, жүйеде гетеромолекулярлы ассоциаттардың түзілуіне әкеліп, олардың мөлшері ерітінді концентрациясының өсуімен жоғарылап, сұйық фаза құрылымының өзгеруіне әкеледі. Төмен концентрациядағы (<0,4 М) ерітінділердің қасиеттері негізінен ДМСО қасиеттерімен анықталады.

Тірек сөздер: Мыс(II) нитратының кристаллогидраты, диметилсульфоксид, ерігіштік, ерітінділердің сыну көрсеткіші, ерітінділердің тығыздығы.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 9 – 13

A.N. Temirgaliyeva, B.T. Lesbayev, D.A. Baiseitov, Z.A. MansurovKazakh National University named after al-Farabi, Almaty
ainura.temirgaliyeva@mail.ru**PROPERTIES OF NANOSIZED TiO₂ BY SYNTHESIZED SONOCHEMICAL METHOD**

Abstract. According to the results of research, was obtained nanosized titanium dioxide synthesized using the sonochemical method, as well as their size of the particle and phase composition. Characteristics of spectra of combinational dispersion of light are defined. These studies are the stage of reception functional nanostructured materials.

Keywords: titanium dioxide, nanopowder, sonochemical method, sensor.

А.Н. Темиргалиева, Б.Т. Лесбаев, Д.А. Байсейтов, З.А. Мансуров

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

СВОЙСТВА И СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО TiO₂ СОНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Аннотация. По результатам исследований был получен наноразмерный диоксид титана, синтезированный с помощью сонохимического метода, а также был исследован их размер частиц и фазовый состав. Определены характеристики спектров комбинационного рассеяния света. Данные проведенные исследования – стадия получения функциональных наноструктурированных материалов.

Ключевые слова: диоксид титана, нанопорошок, сонохимический метод, сенсор.

Дисперсные порошки диоксида титана (TiO₂) является одним из основных крупнотоннажных продуктов химической промышленности. В последние годы объектами пристального внимания исследователей являются сенсорные, адсорбционные, оптические, электрические и каталитические свойства TiO₂. Они находят широкое применение для получения газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей. В основном промышленные порошки представляют собой смесь различных фракций, включающую наряду с субмикронными порошками значительное количество более крупных частиц [1]. Повышенный интерес к TiO₂ стал проявляться после установления его высокой фотокаталитической активности, позволяющей реализовать процессы, в результате которых образуются нетоксичные продукты, повысить эффективность технологических процессов очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей, осуществить синтез водорода с помощью фотолиза воды. Использование наноразмерных частиц TiO₂ приводит к значительному увеличению его фотокаталитической активности. Несомненным преимуществом наночастиц по сравнению с микрочастицами является большая вероятность выхода зарядов на поверхность катализатора. В связи с тем, что глубина проникновения УФ-света в частицы TiO₂ ограничена (~100 нм), то активной является только внешняя поверхность [2,3]. На рисунке 1 представлена схема поглощения нано- и микрочастицами TiO₂.

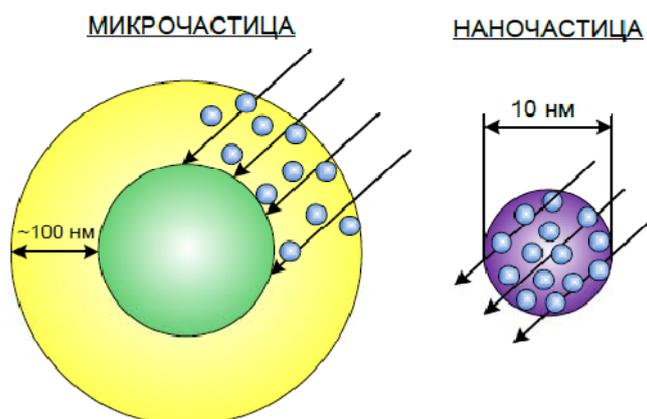


Рисунок 1 – Поглощения квантов света в микро- и наночастицах

Как видно из рисунка 1, уменьшение размеров частиц фотокатализатора до наноразмерных значений способствует поглощению света всем объемом частиц. В связи с этим использование TiO_2 в процессах гетерогенного фотокатализа связано с необходимостью получения наноразмерных частиц. На сегодняшний день наночастицы TiO_2 получают с различной морфологией, в основном это нанотрубки, нанопровода, наностержни и мезопористые структуры [4]. При этом нанопорошки и нанотрубки диоксида титана могут быть использованы и для преобразования солнечной энергии [5]. Между тем хорошо известно, что функциональные характеристики (фотоактивность, реакционная способность) диоксида титана в значительной степени зависят от метода его получения.

Цель проведенного исследования – изучение свойств нанопорошка диоксида титана, синтезированного с использованием сонохимического метода [6]. Синтез нанопорошка проводили для дальнейшего получения на его основе функциональных материалов.

Экспериментальная часть

Применение ультразвука в процессе получения наночастиц TiO_2 оказывает значительное влияние на размер получаемых частиц. Гранулы TiO_2 растворяли в 10 М растворе NaOH при температуре 25°C в условиях интенсивного перемешивания. Затем желтоватый раствор подвергали воздействию ультразвуком (ультразвуковая мойка Elmasonic S) в ванне (40 кГц, 350 Вт) в течение 2 часов при температуре 25°C . Полученный осадок центрифугировали, промывали и сушили при 60°C (рисунок 2).



Рисунок 2 - а) – гранулы TiO_2 ; б) – полученный раствор подвергали воздействию ультразвука (Elmasonic S) в ванне; в) – полученный осадок (наноразмерный TiO_2)

Результаты и обсуждения

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре S3-MICRO в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении. Расшифровку дифрактограмм проводили на основе лицензионной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2. На дифрактограмме наноразмерного TiO_2 зафиксированы только

линии анатаза тетрагональной модификации (PDF Number 21-1272). Рентгеновские характеристики нанопорошка приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Рентгеновские характеристики порошка диоксида титана

Номер пика	Угол 2 θ , град	Полуширина, град	Межплоскостное расстояние d_{hkl} , Å	Интенсивность, % от максимальной	Данные из картотеки PDF 21-1272
1	25,15	0,467	3,427	90,00	3,42 ₁₀₀
2	36,90	0,420	2,330	8,06	2,33 ₁₀
3	37,75	0,374	2,277	25,41	2,27 ₂₀
4	38,30	0,552	2,244	7,72	2,23 ₁₀
5	47,94	0,554	1,794	29,15	1,79 ₃₅
6	53,75	0,537	1,602	18,95	1,59 ₂₀
7	54,95	0,540	1,568	17,42	1,56 ₂₀
8	62,50	0,675	1,384	14,19	1,38 ₁₄

Изучение спектров комбинационного рассеяния света (КР) проводили на многофункциональном спектрометре - UV-3600 комбинационного рассеяния света при длине волны излучающего лазера 532 нм. Известно [7], что в спектре комбинационного рассеяния света (КР-спектре) анатаза можно наблюдать 3 Eg-пики, которые располагаются при 144, 197 и 639 см^{-1} , 2 B1g-пика (399 и 519 см^{-1}) и A1g-пик (513 см^{-1}). Пики, расположенные вблизи 513 и 519 см^{-1} , разрешаются только при низкой температуре, а пик 197 см^{-1} имеет относительно малую интенсивность. На рисунке 3 приведен КР-спектр полученного нанопорошка.

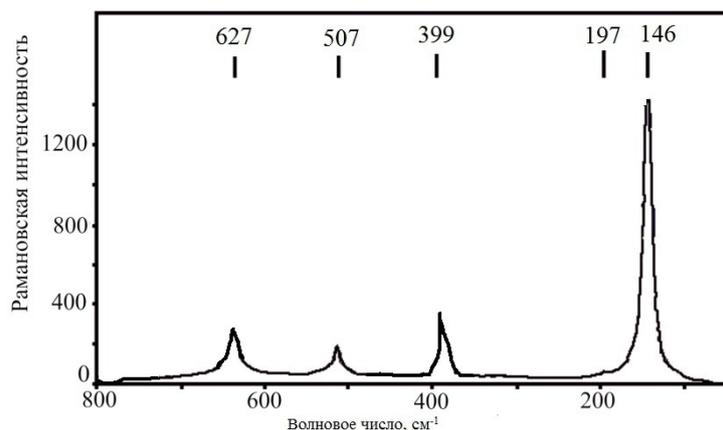


Рисунок 3 - КР-спектр порошка диоксида титана

Полученный наноразмерный порошок значительно хорошо окристаллизован и представляет собой низкотемпературную и наиболее активную (в том числе и каталитически) модификацию диоксида титана - анатаз. Выделяются интенсивный пик 146 см^{-1} (Eg) и слабые пики 197 (Eg), 399 (B1g), 507 (A1g) и 627 (Eg) см^{-1} . Попытки обнаружить корреляцию между результатами оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа предпринимались неоднократно. В работе [8] поставлена цель изучения экспериментальной зависимости положения наиболее интенсивного пика в КР-спектре частиц анатаза от полуширины пика (101) на соответствующей порошковой дифрактограмме - $\delta(2\theta_{101})$. Так же приведенные в работе [8] зависимости позволяют, используя данные таблицы, определить средний размер частиц (около 80 нм) и предполагаемое положение наиболее интенсивного пика в КР-спектре (145–146 см^{-1}). Положение пика в КР-спектре у исследуемого нанопорошка незначительно смещено, что связано, по-видимому, с упоминавшейся ранее существенной зависимостью основных характеристик наноразмерного TiO_2 от метода получения.

На рисунке 4 приведено изображение наноразмерного TiO_2 , полученное на растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI Company, США). Размер частиц, который может быть зафиксирован в этом случае, 60–350 нм.

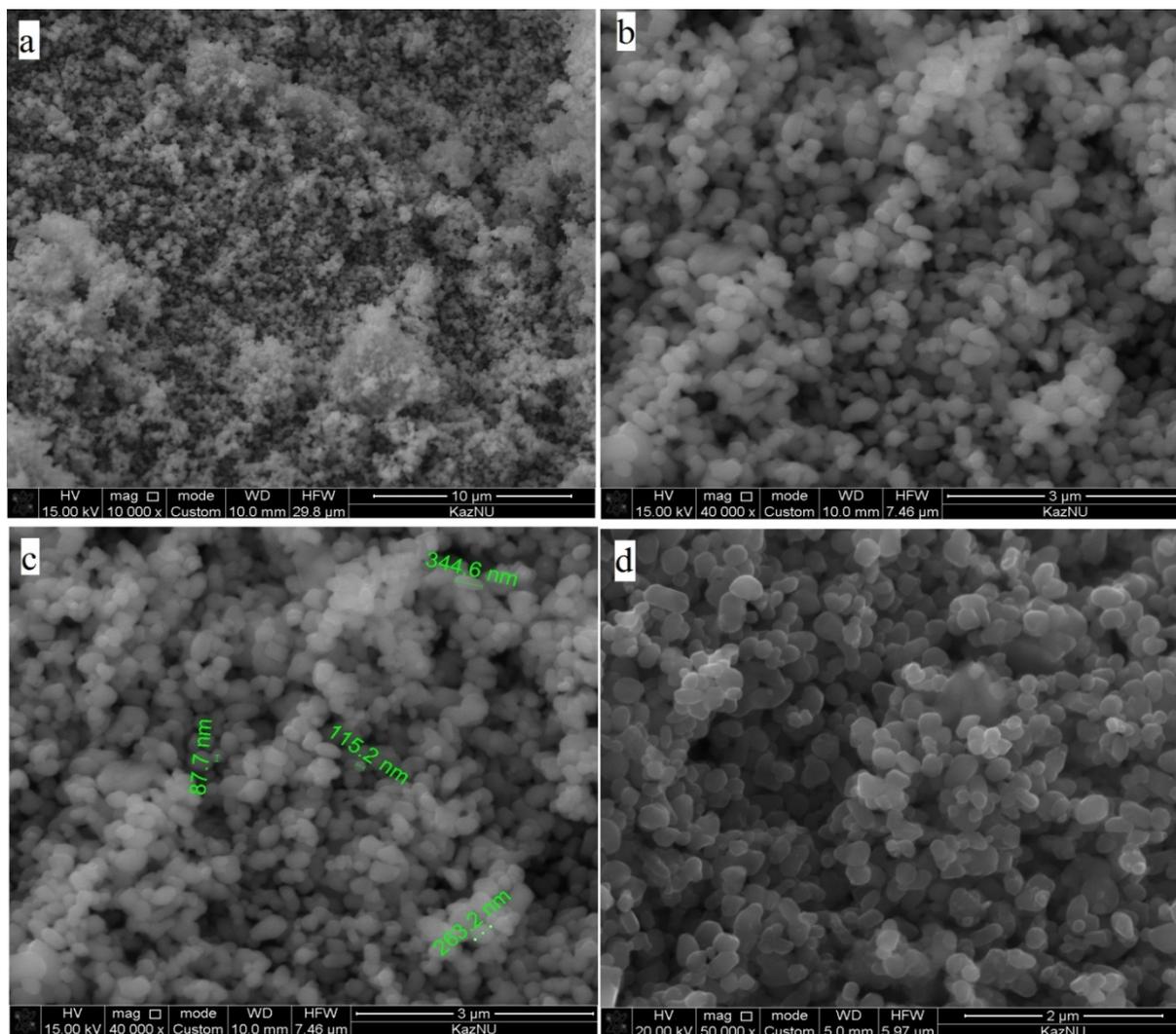


Рисунок 4 - Наноразмерный TiO_2 а) - $\times 10\,000$, б), в) - $\times 40\,000$, д) - $\times 50\,000$

В результате проведенных исследований был синтезирован наноразмерный диоксид титана сонохимическим методом. Таким образом, полученный нанопорошок представляет собой анатаз тетрагональной модификации, хорошо окристаллизован и может быть идентифицирован как рентгеноструктурным, так и оптическими методами анализа. Он так же обладает высокой фотокаталитической активностью, что его можно использовать при очистке воды и воздуха, а на его основе производить функциональные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Юркова Л.Л., Иванов В.К., Лермонтов А.С. Гидротермальный синтез и каталитические свойства суперкислотного сульфатированного диоксида титана // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 713–717.
- [2] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинин В.Т., Беликов М.Л. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // ДАН. – 2012. – Т. 443, № 2. – С. 195–197.
- [3] Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V.108. №1. P. 1-35.
- [4] Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chemical Reviews. 2007. V.107. №7. P. 2891-2959.
- [5] Titania nanotubes go commercial: Potential use in fuel cells, solar panels [Электронный ресурс]. – URL: <http://phys.org/news/2012-11-titania-nanotubescommercial-potential-fuel.html> (дата обращения: 15.01.2014).
- [6] Zhu Y., Li H., Kolytyn Y., Hacoen Y. R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // Chemical Communications. 2001. №24. P. 2616-2617.

[7] Шульга Ю.М., Матюшенко Д.В., Голышев А.А. Исследование методом комбинационного рассеяния фазовых превращений наноструктурированного анатаза TiO₂ в результате ударного сжатия // Письма в ЖТФ. –2010. – Т. 36, вып. 18. – С. 26–30.

[8] Шульга Ю.М., Матюшенко Д.В., Кабачков Е.Н. Корреляция частоты колебания Eg(1) и полуширины пика (101) на рентгенограмме наноразмерных частиц анатаза TiO₂ // Журнал техн. физики. – 2010. – Т. 80, вып. 1. – С. 142–144.

REFERENCES

[1] Yurkova L.L., Ivanov V.K., Lermontov A.S. Hydrothermal synthesis and catalytic properties of super-acid sulfated titanium dioxide // Journal inorganic chemistry. **2010**. Т. 55, № 5. С. 713–717.

[2] Sedneva T.A., Lokshin E.P., Kalinnikov B.T., Belikov M.L. Photocatalytic activity of tungsten modified titanium dioxide // DAN. 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.

[3] Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **1997**. V.108. №1. P. 1-35.

[4] Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chemical Reviews. **2007**. V.107. №7. P. 2891-2959.

[5] Titania nanotubes go commercial: Potential use in fuel cells, solar panels [Электронный ресурс]. URL: <http://phys.org/news/2012-11-titania-nanotubescommercial-potential-fuel.html> (дата обращения: 15.01.2014).

[6] Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hacoen Y. R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // Chemical Communications. **2001**. №24. P. 2616-2617.

[7] Shulga Yu.M., Matyushenko D.V., Golyshchev A.A. Raman scattering of phase transformations of nanostructured anatase TiO₂ as a result of shock compression // Letters in ZhTF. **2010**. Т. 36, вып. 18. С. 26–30.

[8] Shulga Yu.M., Matyushenko D.V., Kabachkov E.N. The correlation of the oscillation frequency Eg(1) and the half-width of the peak (101) on the x-ray diffraction pattern of nanosized TiO₂ anatase particles // The journal technic of physics. **2010**. Т. 80, rel. 1. С. 142–144.

А.Н. Темиргалиева, Б.Т. Лесбаев, Д.А. Байсейтов, З.А. Мансуров

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ.

НАНОӨЛШЕМДІ TiO₂ ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ОНЫ СОНОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН СИНТЕЗДЕУ

Аннотация. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде сонохимиялық әдіс арқылы синтезделген наноөлшемді титан диоксиді алынды, сондай-ақ олардың бөлшектерінің өлшемі мен фазалық құрамы зерттелді. Комбинациялық шашырау жарығының ауқымының сипаттамалары анықталды. Бұл зерттеулер наноөлшемді заттар алу үшін жүргізілген.

Тірек сөздер: диоксид титаны, наноұнтақ, сонохимиялық әдіс.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 14 – 19

UDC 664.143

Zh.R.Yelemanova, A.D. Dauylbai, N.G. Asilkhan, D.E. Kudasova,

South Kazakhstan State University M.Auezov, Shymkent, Kazakhstan
dariha_uko@mail.ru

**INVESTIGATION OF THE COMPOSITION
OF SWEETS ENRICHED WITH VITAMINS**

Abstract. For the preparation of confectionery products, various basic and auxiliary products are used, which, depending on their type, structure, and purpose, are subjected to preliminary preparation and processing.

The main types of raw materials in confectionery production are: flour, sugar, butter and eggs. Along with them, dairy products, fruits, eggs, nuts, wine, essences, baking powder, etc. are used.

The quality of raw materials entering production should meet the requirements established by state standards and technical conditions, and dyes meet the requirements of existing sanitary regulations. In this regard, it is very important to properly organize the storage of raw materials and products.

In the storeroom for storing dry foods (flour, sugar, starch), a temperature of about 150 °C and a relative humidity of 60-65% should be maintained. In a room where perishable products are stored, the temperature should not exceed 50 °C. Raw materials, delivered in frozen form, stored at minus temperature. Aromatic substances, as well as wines and compotes are stored in a separate room to avoid the spread of odors to other products. Vegetables and fruits contain many valuable substances for the body, especially vitamins and mineral compounds; They are used as fillings and finishing semi-finished products for the preparation of flour confectionery products.

Keywords: confectionery products, flour, sugar, butter, eggs, vitamins, mineral compounds.

ОӘЖ 664.143

Ж.Р.Елеманова, А.Д. Дауылбай, Н.Г. Асылхан, Д.Е. Қудасова

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан Мемлекеттік Университеті, Шымкент, Қазақстан

**ДӘРУМЕНМЕН БАЙЫТЫЛҒАН КӘМПИТТЕРДІҢ
ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ**

Аннотация. Кондитерлік өнімдер дайындау үшін әр түрлі негізгі және қосалқы өнімдер қолданылады, олардың түріне, құрылымы және мақсаттарына қарай алдын-ала дайындау және қайта өңдеуге жібереді.

Кондитер өнеркәсібінде негізгі шикізат ұн, қант, май және жұмыртқа болып келеді. Олармен қатар сүт өнімдері, жемістер, жұмыртқа, жаңғақтар, шарап, эфир майлары, қопсытқыш және басқалар қолданылады.

Өндіріске жіберілетін шикізаттың сапасы мемлекеттік стандарттар мен техникалық шарттармен орнатылған жағдайларға, ал бояғыштар қолданылатын санитарлық ережелер талаптарына сәйкес болуы тиіс. Осы орайда, шикізат пен өнімді сақтауды дұрыс ұйымдастыру маңызды болып табылады.

Құрғақ өнімдерді (ұн, қант, крахмал) сақтауға арналған шкафта 15⁰С температура және ауаның салыстырмалы ылғалдылығы 60 - 65% сақталуға керек. Тез бұзылатын өнімдер сақталатын бөлме температурасы 5⁰С аспауы тиіс. Мұздатылған түрде алынған шикізаттар нөлдік температурада сақталады. Хош иісті заттар, сондай-ақ шарап пен жеміс сусындар, басқа өнімдер үшін иістерді таратуды болдырмау үшін жеке бөлмеде сақталады. Көкөністер мен жемістер ағза үшін құнды заттардан тұрады, әсіресе дәрумендер мен минералдық қосылыстар; олар ұннан жасалған кондитерлік өнімдерді дайындауға жартылай дайын өнім және әрлеу ретінде пайдаланылады.

Тірек сөздер: кондитерлік өнімдер, ұн, қант, май, жұмыртқа, дәрумендер, минералдық қосылыстар.

Кіріспе. Кэмпиттер бірнеше түрлі кэмпит массаларынан тұрады. Бір кэмпит массасынан тұратын өнімдер - жай, ал бірнеше кэмпит массасынан тұратындар- күрделі деп бөлінеді. Дайындалу әдісіне байланысты олар 3 негізгі топқа бөлінеді: глазурыленген (бір немесе бірнеше кэмпит массасынан тұрады); сыртынан Конфетты немесе басқа глазурымен қапталған; глазурыленбеген бір немесе бірнеше кэмпит массасынан тұрады; ұнтақ - бір немесе бірнеше кэмпит массасынан тұра отырып, сыртынан Конфет, жаңғақ, вафли ұнтағымен қапталған [1-5].

Формаланудан кейін алынған кейбір бөлек өнімдер әрі қарай глазурылену мен ұнтақты себуге бара отырып, кэмпит корпусы, ал бірден қаптауға баратын өнімдер глазурыленбеген кэмпиттер деп аталады. Кэмпит массаларын дайындау үшін әр түрлі шикізаттарды қолданады. Түріне, өндірістің технологиялық үдерісіне байланысты кэмпит массалары: помадалы, жеміс-жел, пралине, сүтті, ликерлы, кремді, грильяжды деп бөлінеді. Помадалы кэмпит массалары помадалана, әр түрлі дәмдеуіш және ароматтандырғыш заттарды қосу арқылы алынады. Сүтті кэмпит массалары қайнатылған сүтті сироптардан дайындалады. Жеміс-желелі кэмпит массалары - жеміс-жидекті пюреге агар немесе агароидты және желелейтін затты қоспай-ақ дайындайды. Ликерлы массалары - сүттің, жеміс пюресінің, дәмдеуіш және ароматтандырғыш заттардың болуымен сахароза ертіндісінің қаныққан түрлері болып табылады. Ликерлы массалардың барлық түріне алкогольды сусындардың (ликер, тұнба, спирт) азғантай мөлшерін қосады. Грильяжды массаны - майдаланған жаңғағы бар қатып қалған қант ертіндісінен дайындайды [6-11].

Кэмпит массаларын формалау.

Кэмпит өндірісінде кэмпит массаларын екі әдіспен формалайды:

1. Кэмпит қабатын дайындап алып, оны белек өнімдерге кеседі.
2. Бөлек өнімдер дайындайды.

Кэмпит қабатын жағу немесе айналдыру әдісімен алады. Бұл жағу әдісін - кең түрде көптеген кэмпит массаларын дайындау үшін қолданады: помадалы, жемісті, кремді, пралинді [12-15].

Кондитерлік өнімдер балалардың және жас өспірімдердің тамақтану рационасында басты және ең сүйікті компоненттер санына жатқызылады, бірақ та олардың үлкен бөлігі олардың құрамындағы дәрумендердің, минералды заттардың, тағам талшықтарының төмен болуымен ерекшеленді, бұл жетіспеушілік біздің еліміздің өзекті мәселесі болып табылады [16-20].

Зерттеу әдістері. Кэмпит өндірісін талдау нәтижелерін зерттей келе, кондитер өнімдерін нутриеттермен байыту үшін, драже конфет құрамына қосымша жемістер салмасын немесе сығындыларын қосу арқылы оларды дәрумендермен байыту. Бұл таңдау мынамен шартталған, байытылған қоспаның жақсы сақталуымен және сақталу мерзімі ұзақ, тасымалдауға қолайлы және басқа да кондитер өнімдерімен салыстырғанда бағасы айтарлықтай төмен.

Конфеттің рецептурасын өңдеу үшін, биологиялық активті заттармен конфеттің тағамдық және биологиялық белсенділігін жоғарлату үшін қолданғандар:

- минералдармен: темір, йод, мыс, цинк, магний.
- дәрумендер : В (В1, В2, В3, В5, В6, В7, В9, В12) топтары, С, Д3, А, Е;
- лактобактерия, лактулоза.

Зерттеу нәтижелері мен оларды талдау

Осы зерттеу шеңберінде дәруменге байытылған, алма және лимон шырыны қосылған конфет өңделіп шықты.

Өңделіп шыққан конфеттің рецептурасы 1-ші кестеде келтірілген.

Көрініп тұрғандай, дәруменмен байытылған конфеттің өңделген рецептурасында қант мүлдем жоқ. Қант орнына табиғи қант алмастырғыш фруктоза қолданылған, оның шығу көзі көптеген өсімдік заттары, олар көптген жемістерде, жидектерде, өсімдік тұқымдарында және бал ара құрамында көп мөлшерде кездеседі. Тәттіліктің коэффициенті 1,2-1,7. Ұсынылатын тәуліктік мөлшері – 35-45 г. Фруктозаның пайдалы қасиеттеріне жататындар:

-зиянсыз, ешқандай бөтен дәмдері жоқ;

-фруктозаны қолдану қан құрамындағы гемоглобин мөлшерін лезде жоғарлатпайды, сондықтан да рұқсат етілген мөлшерде қолданылса, диабет ауруымен ауыратын адамдарға қолдануға рұқсат етілген;

-иммунитетті нығайтуға септігін тигізеді;

- қантты фруктозамен алмастыру тіс жегінің болу қатерін төмендетеді, сонымен қатар балаларда және ересек адамдарда диатезді болдырмайды;
- суда жақсы ериді, сондықтанда тағам өнімдірінің өндірісінде қолдануға ыңғайлы;
- жеміс пен жидек дәмін күшейтеді;
- ылғалдылықты сақтап қалу қасиетіне ие, сондықтанда фруктозасы бар өнімдер ұзақ сақталады.

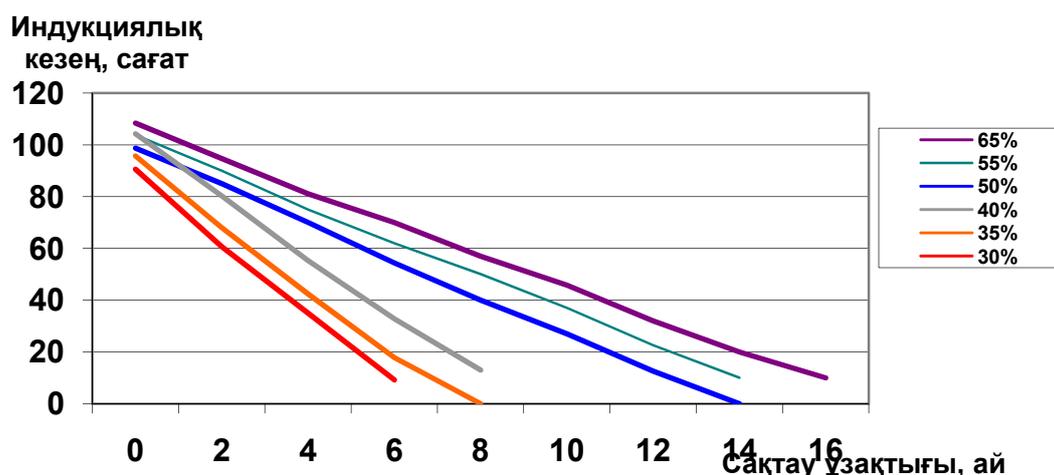
Кесте 1 - Дәруменмен байытылған конфеттің рецептуралық құрамы

Компонент атауы	Мөлшері, мг/1 конфет
Дәрумендер коспасы:	
С дәрумені	20
А дәрумені	6,5
Е дәрумені	0,0715
В ₁ дәрумені	0,00036
В ₂ дәрумені	0,125
В ₃ дәрумені	0,143
В ₅ дәрумені	1,264
В ₆ дәрумені	0,325
В ₇ дәрумені	0,144
В ₉ дәрумені	0,0036
В ₁₂ дәрумені	0,0002
Кристалды фруктоза	90
Алма шырыны	30
Лимон шырыны	20
Какао	5

Мұндағы бір жетіспеушілік, фруктоза – калориялы қант алмастырғыш, сондықтанда артық салмақты адамдарға қолданбау керектігін ескеру.

Өртүрлі жағдайларда сақталған конфеттің, конфеттің жартылай фабрикадтары мен конфетті массалардың индукциялық периодының өзгеруіне жүргізілген зерттеулер, сақтау мерзімінің аяғында шекті мәнге 5-10 сағат жетпейтіндігін және сақтаудың бас кезіндегі бастапқы мәніне өте тәуелді болатындығын көрсетті.

Сақтау кезінде конфеттің қышқылдық тұрақтылығына жүргізілген зерттеулер өнімнің сыртын қаптап тұратын какао құрғақ затының жалпы массалық үлесі артқан сайын май фракциясының индуктивті өзгеріс жылдамдығы төмендейтіндігін анықтады (1 сурет).



Сурет 2 - Какао-өнімдерінің құрғақ зат қалдықтарының массалық үлесі әр түрлі конфеттің "қарқынды қартаю" жағдайында индукциялық кезеңі

Регрессия теңдеуін түрлендіру арқылы, конфет май фракциясының индукциялық периодының какао құрғақ зат қалдығының жалпы массалық үлесіне және сақтау ұзақтығына тәуелділік теңдеуін

аламыз, осы арқылы какао құрғақ зат қалдығының жалпы массалық үлесі к 30-дан 65%-ға дейінгі мөлшерінде конфеттің болжамды сақтау мерзімін алуға болады:

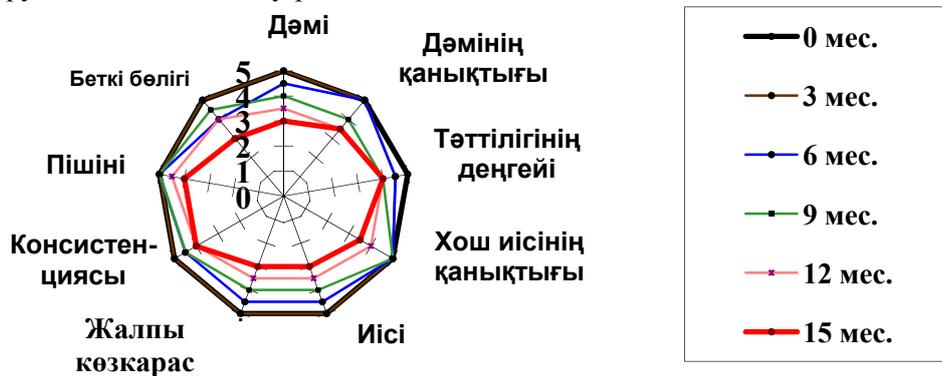
$$x = (T_n - 0,86k - 59,20) / (0,17k - 16,77)$$

Какао-өнімдерінің құрғақ зат қалдықтарының жалпы массалық үлесі әртүрлі Конфеттарды сақтау мерзімін жобалауға мүмкіндік беретін математикалық сипаттама жасалды. Конфеттің зерттеуге дейінгі сақталу мерзімін жобамен бағалауға болады.

Алма және лимон шырының қосып және қоспай дайындалған конфет.

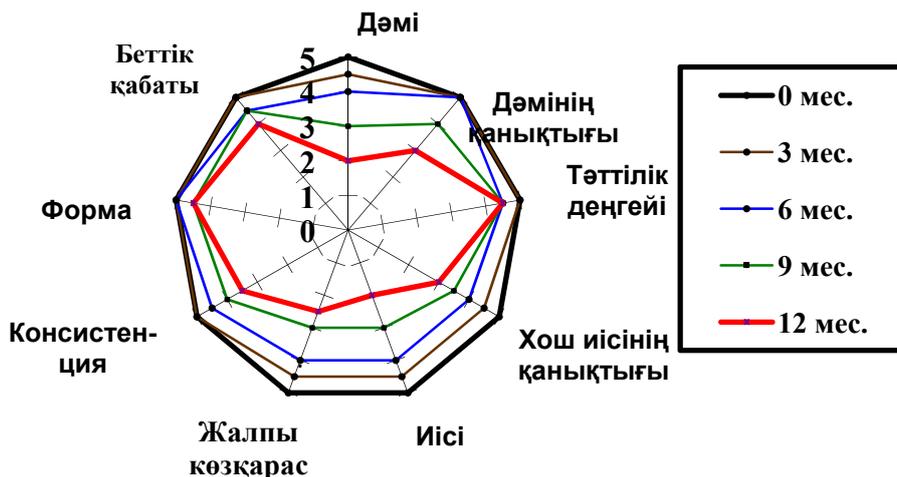
Әртүрлі конфет түрлеріне жүргізілген комплексті зерттеулер майдың, ылғалдың, жалпы қанттың, какаоның майсыздандырылған құрғақ қалдығының жалпы мөлшері, сондай-ақ қышқылдық саны белгілі бір берілген мөлшерде болатындығын анықтады. Майдың массалық үлесінің 25% - 40%, ылғалдың массалық үлесі – 2% аспайды, қанттың массалық үлесі-60% аспайды.

Қоспасы жоқ конфетті сақтау кезінде оның беті өзгереді немесе "отырады", мұны какао майының полиморфизмімен түсіндірілді (3, 4 сурет). Алма мен лимон шырының қосқанда беткі бөлігінің "отыру" жылдамдығы едәуір төмендейді.



Сурет 3 - Қоспасыз конфеттің органолептикалық көрсеткіштерінің профилограммасы

Қоспасы бар конфеттің фруктозаның массалық үлесін арттырғанда қоспасыз конфетке қарағанда иісі мен дәмі тезірек бұзылады, бұл қышқылдану процесіне байланысты болады.



Сурет 4 - Конфеттің органолептикалық көрсеткіштерінің профилограммасы

Сақтау кезінде токоферол құрамының өзгеруін зерттеу нәтижесінде 12 ай сақталған қоспасыз Конфетта токоферолдың аз мөлшері анықталған, бұл оны сақтау мерзімін едәуір ұзартуға мүмкіндік береді.

Қорытынды. Қорыта келгенде, дәруменмен байытылған конфеттің өңделген рецептурасында қант мүлдем жоқ. Қант орнына табиғи қант алмастырғыш фруктоза қолданылған, оның шығу көзі

көптеген өсімдік заттары, олар көптген жемістерде, жидектерде, өсімдік тұқымдарында және бал ара құрамында көп мөлшерде кездеседі. Тәттіліктің коэффициенті 1,2-1,7. Ұсынылатын тәуліктік мөлшері – 35-45 г.

ӘДЕБИЕТ

- [1] МР 2.3.1.1915-04. Рациональное питание. Рекомендуемые уровни потребления пищевых и биологически активных веществ. – М.: Медицина, 2004.
- [2] МР 2.3.1.2432-08 Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации. – М.: Медицина, 2008.
- [3] Новиков, И.Г. Анализ потребительских предпочтений в отношении сахаристых кондитерских изделий специализированного назначения /И.Г. Новиков, В.П. Ермакова // Практический маркетинг. – 2013. – №2. – С. 28-31.
- [4] Основные показатели здоровья населения и здравоохранения Сибирского федерального округа в 2012 году. Сборник статистических и аналитических материалов. Выпуск 12 / под общ. редакцией к.м.н. О.В.Стрельченко – Новосибирск: ЗАО ИПП Офсет, 2013. – 332 с.
- [5] Спиричев В.Б. Дефицит микронутриентов и отечественные продукты лечебно-профилактического питания для его коррекции / В.Б. Спиричев. – М.: Валетек Продимпэкс, 1998. – 32 с.
- [6] Н.Г. Бутейкис, А.А. Жукова. Приготовление мучных кондитерских изделий - М.: Экономика, 1998, 2002.-85с.
- [7] Н.Г. Бутейкис, Р.П. Кенгис. Приготовление мучных кондитерских изделий - М.: Экономика. 1995.-56с.
- [8] Л.С. Кузнецова. М.Б. Сиданова. Технология приготовления мучных кондитерских изделий. - М.: Мастерство. 2002.-56с.
- [9] П.С. Мархель и др. Производство пирожных и тортов. - М.: Пищевая промышленность, 1993.-45с.
- [10] В. Михайлов. Кухня народов России. -С. Г. Квадрат, 1993.
- [11] Сборник технологических нормативов по производству мучных кондитерских и булочных изделий. Сборник рецептур - М.: Легкая промышленность и бытовое обслуживание, 1999.
- [12] Сборник рецептур мучных кондитерских и булочных изделий для предприятий общественного питания.
- [13] Общественное питание. Справочник кондитера - Изд. дом Экономические новости, 2003.
- [14] ГОСТ-10_060_95 Торты и пирожные. Технические условия.
- [15] Драгилев А.И. Производство мучных кондитерских изделий: Учебное пособие. - М.: 2000. - 446 с.
- [16] Лурье И.С. Технохимический контроль сырья в кондитерском производстве: Справ. / И.С. Лурье, А.И. Шаров.- М.: Колос, 2001. - 351 с.: ил.
- [17] Мазепа Е.В. Практикум для кондитера: Учебное пособие / Е.В. Мазепа. - Ростов-н/Д, 2002. - 372 с.
- [18] Общественное питание. Справочник кондитера / Отраслевой центр повышения квалификации работников торговли Министерства экономического развития и торговли Российской Федерации, Межрегиональная Ассоциация кулинаров России. - М.: Экономические новости, 2003. - 640 с.
- [19] Рецептуры для кондитера. / Авт.-сост. В.А. Прохоров. - Ростов-н/Д, 2003. - 316 с.
- [20] Сборник рецептур мучных кондитерских и булочных изделий: для предприятий общественного питания / Сост. А.В. Павлов. Сиб: Профессия, 2001. - 294 с.: ил.

REFERENCES

- [1] MR 2.3.1.1915-04. Racional'noe pitanie.Rekomenduemye urovni potreblenija pishhevyyh i biologicheskii aktivnyh veshhestv. M.: Medicina, 2004.
- [2] MR 2.3.1.2432-08 Normy fiziologicheskikh potrebnostej v jenergii i pishhevyyh veshhestvakh dljarazlichnyh grupp naselenija Rossijskoj Federacii. M.: Medicina, 2008.
- [3] Novikov, I.G. Analiz potrebitel'skih predpochtenij v otnoshenii saharistykh konditerskih izdelij specializirovannogo naznachenija /I.G. Novikov, V.P. Erdakova // Prakticheskij marketing. 2013. №2. S. 28-31.
- [4] Osnovnyye pokazateli zdorov'ja naselenijai zdравooхранения Sibirskogo federal'nogo okruga v 2012 godu. Sbornik statisticheskikh i analiticheskikh materialov. Vypusk 12 / pod obshh. redakciej k.m.n. O.V.Strel'chenko – Novosibirsk: ZAO IPP «Ofset», 2013. 332 s.
- [5] Spirichev V.B. Deficit mikronutrientovi otechestvennyye produkty lechebno-profilakcheskogo pitaniya dlja ego korrrekcii / V.B. Spiritichev. M.: Valetек Prodimpjeks, 1998. 32 s.
- [6] N.G. Butejkis, A.A. Zhukova. Prigotovlenie mучnyh konditerskih izdelij. M.: Jekonomika, 1998, 2002. 85s.
- [7] N.G. Butejkis, R.P. Kengis. Prigotovlenie mучnyh konditerskih izdelij - M.: Jekonomika. 1995. 56s.
- [8] L.S. Kuznecova. M.B. Sidanova. Tehnologija prigotovlenija mучnyh konditerskih izdelij. M.: Masterstvo. 2002. 56s.
- [9] P.S. Marhel' i dr. «Proizvodstvo pirozhnyh i tortov». M.: Pishhevaja promyshlennost', 1993. 45s.
- [10] V. Mihajlov. Kuhnja narodov Rossii. -S. G. Kvadrat, 1993.
- [11] Sbornik tehnologicheskikh normativov po proizvodstvu mучnyh konditerskih i bulochnyh izdelij. Sbornik receptur - M.: Legkaja promyshlennost' i bytovoe obsluzhivanie, 1999.
- [12] Sbornik receptur mучnyh konditerskih i bulochnyh izdelij dlja predpriyatij obshhestvennogo pitaniya.
- [13] Obshhestvennoe pitanie. Spravochnik konditera - Izd. dom Jekonomicheskie novosti, 2003.
- [14] OST-10_060_95 Torty i pirozhnye. Tehnicheskie uslovija.
- [15] Dragilev A.I. Proizvodstvo mучnyh konditerskih izdelij: Uchebnoe posobie. M.: 2000. 446 с.
- [16] Lur'e I.S. Tehnohimicheskij kontrol' syr'ja v konditerskom proizvodstve: Sprav. / I.S. Lur'e, A.I. Sharov.- M.: Kolos, 2001. 351 s.: il.

- [17] Mazepa E.V. Praktikum dlja konditera: Uchebnoe posobie / E.V. Mazepa. - Rostov-n/D, **2002**. 372 s.
- [18] Obshhestvennoe pitanie. Spravochnik konditera / Otrasevoj centr povysheniya kvalifikacii rabotnikov trgovli Ministerstva jekonomicheskogo razvitija i trgovli Rossijskoj Federacii, Mezhregional'naja Associacija kulinarov Rossii. - M.: Jekonomicheskie novosti, **2003**. 640 s.
- [19] Receptury dlja konditera. / Avt.-sost. V.A. Prohorov. - Rostov-n/D, **2003**. 316 s.
- [20] Sbornik receptur muchnyh konditerskih i bulochnyh izdelij: dlja predpriyatij obshhestvennogo pitaniya / Sost. A.V. Pavlov. Sib: Professija, 2001. 294 s.: il.

УДК 664.143

Ж.Р. Елеманова, А.Д. Дауылбай, Н.Ф. Асылхан, Д.Е. Қудасова,

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, Шымкент, Казахстан

Исследование состава конфет, обогащенных витаминами

Аннотация. Для приготовления кондитерских изделий используются различные основные и вспомогательные продукты, которые в зависимости от их вида, структуры, а также назначения подвергаются предварительной подготовке и обработке.

Основными видами сырья в кондитерском производстве являются мука, сахар, сливочное масло и яйца. Наряду с ними применяются молочные продукты, фрукты, яйца, орехи, вино, эссенции, разрыхлители и др.

Качество сырья, поступающего в производство, должно отвечать требованиям, установленным государственными стандартами и техническими условиями, а красители - требованиям действующих санитарных правил. В связи с этим очень важно правильно организовать хранения сырья и продуктов.

В кладовой для хранения сухих продуктов (муки, сахара, крахмала) должна поддерживаться температура около 15⁰С и относительная влажность воздуха – 60 – 65%. В помещении, где хранятся скоропортящиеся продукты, температура не должна превышать 5⁰С. Сырье, поступившее в замороженном виде, хранится при минусовой температуре. Ароматические вещества, а также вина и компоты хранятся в отдельном помещении, чтобы избежать распространения запахов на другие продукты. Овощи и фрукты содержат много ценных для организма веществ, особенно витаминов и минеральных соединений; используются как начинки и отделочные полуфабрикаты при приготовлении мучных кондитерских изделий.

Ключевые слова: кондитерские изделия, мука, сахар, сливочное масло, яйца, витамины, минеральные соединения.

Авторлар туралы мәлімет:

Елеманова Жанар Рахманбердіқызы - ауылшаруашылығы ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы, М.Әуезов атындағы ОҚМУ, «Химиялық инженерия және Биотехнология» жоғарғы мектебі, «Биотехнология» кафедрасы

Дауылбай Амина Дүйсенханқызы – ауылшаруашылығы ғылымдарының кандидаты, доцент, М.Әуезов атындағы ОҚМУ, «Химиялық инженерия және Биотехнология» жоғарғы мектебі, «Биотехнология» кафедрасы

Құдасова Дариха Ерәділқызы- магистр-оқытушы, М.Әуезов атындағы ОҚМУ, «Химиялық инженерия және Биотехнология» жоғарғы мектебі, «Биотехнология» кафедрасы

Асылхан Назерке - студент, М.Әуезов атындағы ОҚМУ, «Химиялық инженерия және Биотехнология» жоғарғы мектебі, «Биотехнология» кафедрасы.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 20 – 27

UDC 541.13

A.B. Bayesov, A.A. Adaibekova, T.E. Gaipov, N.B. Sarsenbaev, M.Zh. Zhurinov

Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsk, Almaty, Kazakhstan
E-mail: bayeshov@mail.ru, tolya77784@mail.ru, 777altin@mail.ru, nurjan_s_b@mail.ru

**INFLUENCE OF ULTRASOUND FIELD ON CATHODE RECOVERY
RHODIUM IONS ON THE TITANIUM ELECTRODE AT
POLARIZATION BY PULSE CURRENT**

Abstract. In the article the results for the study of the reduction of rhodium ions in polarization by stationary and non-stationary currents in an acid medium are presented for the first time. Potentiodynamical polarization curves in an acidic solution containing rhodium ions were withdrawn at the cathode and anode. It is established that in the range of potentials "minus" 0,15 - 0,20В ions of rhodium are reduced to a metal state. The influence of the sulfuric acid concentration, the current density on the titanium electrode, and the duration of electrolysis on the formation of rhodium powder under polarization by the cathode pulse current in the ultrasonic field were studied.

Influence of density of current on a titanium electrode on current efficiency (CE) of formation of powder of rhodium it was investigated in the presence of ultrasonic fields and at his absence. With increasing current density in studies conducted without an ultrasound field, it was shown that CE decreases from 22,1 to 10,0%. With increasing current density on titanium, the application of the US field also increases CE. With a current density of 5000 A / m² on titanium, BT is 30%. This phenomenon can be explained by the diffusion of rhodium ions on the electrode surface.

The rhodium-forming powders are analyzed electron microscopically by means of an electron microscope and elemental analysis. The results of the analysis show that, depending on the conditions of electrolysis, rhodium powders of the dendrite form are formed. It is shown that when using a US field, the powders have a rounded dendrites shape, in the absence of an ultrasound field, needle dendrites forms are formed. The results obtained from an electron microscope show that the powder size in the presence of an ultrasonic field varies in the range 0,225-0,648 μm, when there in absence ultrasonic field, the powder size is 1,117-4,602 μm.

Key words: electrode, rhodium, titanium, sulfuric acid, rhodium chloride, pulse current, ultrasonic field, polarization, electrolyte, electrolyte.

ӘОЖ 541.13

А.Б. Баяшов, А.А. Адайбекова, Т.Е. Гаипов, Н.Б. Сарсенбаев, М.Ж. Журинов

«Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ
және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

**ИМПУЛЬСТІ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТИТАН
ЭЛЕКТРОДЫНДА РОДИЙ ИОНДАРЫНЫҢ КАТОДТЫ
ТОТЫҚСЫЗДАНУЫНА УЛЬТРАДЫБЫС ӨРІСІНІҢ ӘСЕРІ**

Аннотация. Алғаш рет стационарлы және стационарлы емес токтармен поляризациялау кезінде родий иондарының тотықсыздануы зерттелді. Құрамында родий иондары бар сулы күкіртқышқылды ерітінділерде катодты және анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары түсірілді. Потенциал мәндерінің "минус" 0,15 - 0,20В аралығында родий иондарының металл күйіне дейін тотықсызданатыны анықталды.

Катодты импульсті токпен поляризациялау барысында родий ұнтақтарының түзілу процесіне титан электродындағы ток тығыздығының, күкірт қышқылының концентрациясының, электролиз ұзақтығының әсері ультрадыбыстық (УД) өрістің қатысында және қатысынсыз зерттелді.

УД өрісі жоқ кезде титан электродындағы ток тығыздығы артқан сайын ток бойынша шығымы (ТШ) біртіндеп 22,1%-тен 10,0%-ға дейін төмендейтіндігі анықталды. УД өріс бар кезде титан электродындағы ток тығыздығы артқан сайын ТШ біртіндеп артатыны көрсетілді. Титан электродындағы ток тығыздығы 5000 А/м²-ге тең болғанда, ТШ мәні 30 %-ды құрады. Бұл құбылысты родий иондарының диффузиясының қозғалысы нәтижесінде электрод бетінде көбеюімен байланыстыруға болады.

Түзілген родий ұнтақтарына электронды микроскоп аспабымен талдау жүргізілді. Бұл талдаудың нәтижелері электролиз жағдайына байланысты родий ұнтақтары дендритті пішінде түзілетіндігі көрсетілді. УД өріс қатысында ұнтақ бөлшектерінің пішіндері домалақ кеуекті дендритті болатыны, ал УД өріс қатысынсыз ине тәріздес дендритті пішінге ие болатыны көрсетілді. Электрондық микроскоптың көрсеткіштері бойынша УД өрісі бар кезде алынған ұнтақтардың бөлшектерінің өлшемі 0,225 – 0,648 мкм аралығында, ал бұл өріс жоқ кезде – 1,117 – 4,602 мкм аралығында болатындығы анықталды.

Тірек сөздер: электрод, родий, титан, күкірт қышқылы, родий хлориді, импульсті ток, ультрадыбыстық өріс, поляризация, электролизер, электролит.

Ғылым мен техниканың осы заманғы қарқынды дамуына ғылымның электрохимия саласы өз үлесін қосып отырғаны белгілі. Электрохимиялық әдістер – таза өнім алуға, әртүрлі қалдықсыз технологиялар жасауға мүмкіндік береді. Электрохимия ғылымы уақыт өте келе біртіндеп өркендеп – химия, металлургия өндірістерінде және экология проблемаларын шешуде, жоғары деңгейдегі жетістіктерімен ерекшеленуде.

Кейінгі кезде стационарлы емес токтардың әр түрлі формалары – металдарды ерітуге және оның қосылыстарын синтездеуге және металл иондарын тотықсыздандыруда кеңінен қолданыс тауып жүр. Стационарлы емес ток түрлерін тиімді пайдалану, көп жағдайларда электродтың пассивтелуін жойып, металдың еру үрдісін активтендіретіндігі белгілі [1-16]. Стационарлы емес ток түрлерінің бірі болып табылатын импульсті ток – электрод поляризациясына және ток бойынша шығымына, сондай-ақ электролиттік тұнбалардың түзілуіне және құрылымына елеулі әсер ететіндігі де әдеби ғылыми мәліметтерде келтірілген.

Катодты импульс токтың берілу уақыты қысқа, ал импульстер арасындағы үзіліс уақыты ұзактау болуы, металл ұнтақтарының сапасын жақсартуға мүмкіндік беретіндігі [17-20], жұмыстарда көрсетілген.

Бұл ұсынылып отырған жұмыста алғаш рет родий иондарының катодты импульсті токпен поляризациялау кезінде тотықсыздануына ультрадыбыстық (УД) өрістердің әсері зерттелді.

Родий иондары бар күкірт қышқылы ерітіндісінде титан және родий электродтарында потенциалдинамиканың поляризациялық қисықтар түсірілді.

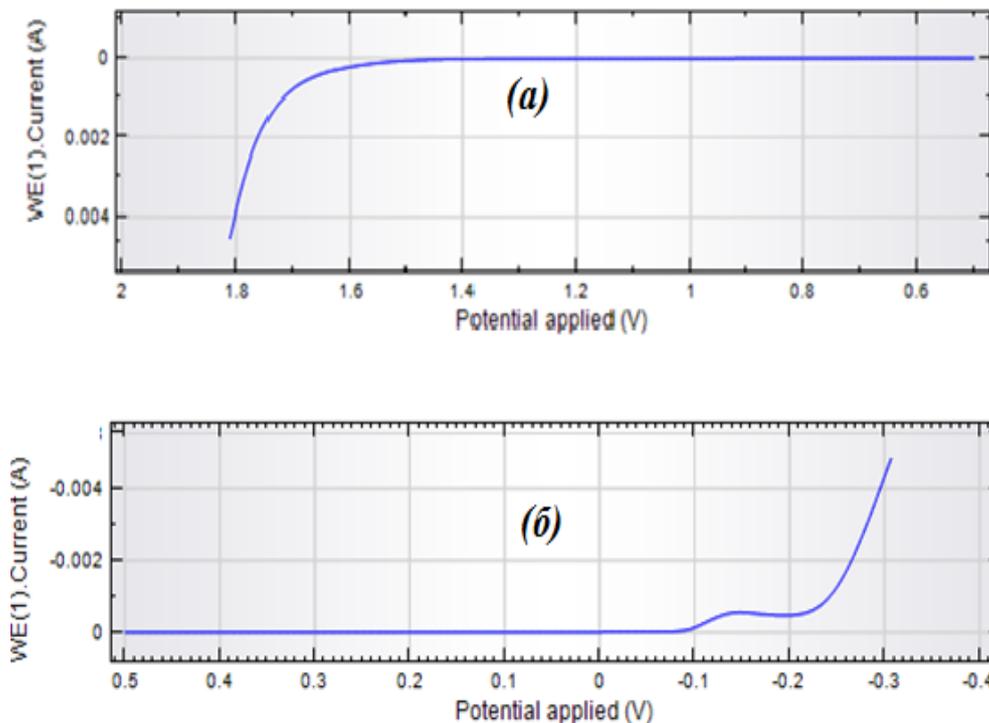
Родий электродында түсірген анодты поляризациялық қисықтарда родий электродының тотығу тогы полярограммада тіркелді, тек "плюс" 1,7В потенциалдар аумағында оттегі газының түзілуі тогы айқын байқалады (1а-сурет). Ал катодта потенциалдинамиканың қисықтарда "минус" 0,1В потенциалынан бастап родий иондарының металға дейін тотықсыздану тогы полярограммада тіркелді, "минус" 0,23В потенциалынан бастап, сутек иондарының тотықсыздану тогы орын алады (1б-сурет).

Ультрадыбыстық өріс қатысындағы электролиз процестері арнайы Proskit SS-803F маркалы ультрадыбыстық қондырғыны қолдану арқылы жүргізілді.

Титан электродында родий иондарының катодты тотықсыздануы жоғары аса кернеулікпен "минус" 0,15-0,20В потенциалдарында іске асады және "минус" 0,30-0,35В потенциалдарында сутек иондарының разрядталу тогы полярограммада тіркелді. Фонды күкіртқышқылды ерітіндіде родий иондары жоқ кезде титан электродында сутек иондарының разрядталуы "минус" 1,1В потенциалдар аумағында тіркеледі. Ерітіндіде родий иондары бар кезде титан электродында сутек иондарының өте төмен аса кернеулікпен бөлінуі электрод бетінің родий металымен қапталуымен түсіндіруге болады.

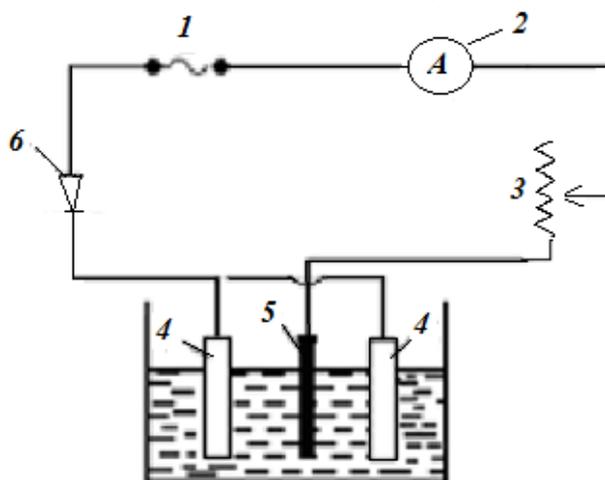
Родий ұнтағын алу бағытындағы тәжірибелер көлемі 20 мл-ге тең электролизерде жүргізілді. Жиілігі 50 Гц импульсті токпен поляризациялау тізбекке ЕД214А маркалы диодты тізбектеп қосу арқылы іске асырылды (2-сурет). Катодты импульсті токпен поляризациялау кезінде родий

иондарының тотықсызданып, металл ұнтағының түзілуінің ТШ-на, титан электродындағы ток тығыздығының, күкірт қышқылының концентрациясының, электролиз ұзақтығының әсері УД өрісі жоқ және бар кезде зерттелді. Түзілген ұнтақтың элементті анализдік талдаулары мен электрондық-микроскопиялық зерттеулер нәтижесінде ұнтақтардың бөлшектерінің өлшемдері анықталды. Анод ретінде розмірі 3 см² родий электродтары, ал катод ретінде титан электроды сым ретінде қолданылды.



60 г/лH₂SO₄ + 2 г/л RhCl₃·4H₂O; v= 50мВ/с; t=25⁰С

1-сурет – Родий электродының родий иондары бар күкірт қышқылы ерітіндісінде анодты (а) және катодты (б) потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары

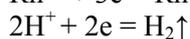


1 – ток көзі; 2 – амперметр; 3 – реостат; 4 – родий электродтары; 5 – титан электроды; 6 – диод

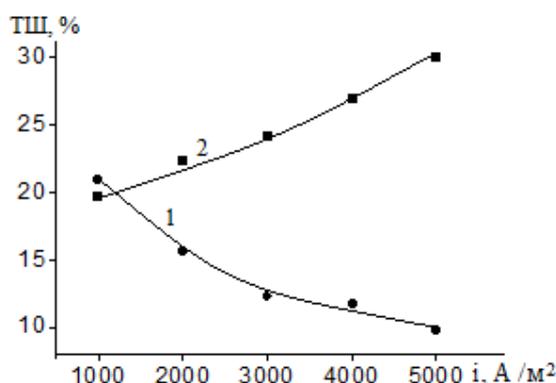
2-сурет – Катодты импульсті токпен поляризациялау арқылы родий ұнтақтарын алуға арналған электролизердің принципіалды схемасы

Келесі суреттерде родий ұнтағының түзілуінің ТШ-на, титан электродындағы ток тығызды-

ғының әсері УД өрісі жоқ және бар кезде зерттелді (3-сурет). УД өрісі жоқ кезде титандағы ток тығыздығы артқан сайын ТШ біртіндеп 22,1%-тен 10,0%-ға дейін төмендейтіндігі анықталды. Әдебиетте [19] көрсетілгендей, родий иондарын катодты импульсті токпен поляризациялау кезінде жоғары ток тығыздықтарында электродта сутек иондарының тотықсыздану реакциясы қосарлана жүреді, демек катодта төмендегі реакциялар орын ала алады:



Ал, УД өрісі бар кезде титан электродындағы ток тығыздығы артқан сайын ТШ біртіндеп артатындығы байқалады. Титан электродындағы ток тығыздығы 5000 А/м²-ге тең болғанда, ТШ 30 %-ды құрады. Бұл құбылысты родий иондарының электрод бетіндегі диффузиясының артуымен түсіндіруге болады.



$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 60$ г/л; $C(\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 2$ г/л; $\tau = 15$ мин; $t = 20$ °С

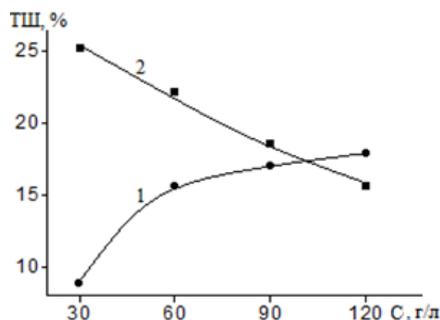
3 - сурет – Катодты импульсті токпен поляризацияланған титан электродындағы ток тығыздығының родий ұнтағының түзілуінің ТШ-на әсері 1) УД өрісі жоқ; 2) жиілігі 32 кГц УД өрісінде

Родий ұнтағының түзілуінің ТШ-на, күкірт қышқылы концентрациясының әсері 30 –120 г/л аралығында УД өрісі жоқ және бар кезде зерттелді (4-сурет), ал бұл кезде $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ концентрациясының мөлшері тұрақты - 2 г/л болды. УД өрісі жоқ кезде күкірт қышқылы концентрациясы артқан сайын ТШ артатындығы анықталды, ал УД өрісі бар кезде, төмендейтіндігі байқалды. Бұл құбылысты түсіндіру алынған ғылыми нәтижелер негізінде қиыншылық туғызып отыр.

Электролиз ұзақтығының әсері 5-30 мин аралығында қарастырылды. Зерттеу жұмыстарында УД өрісі жоқ және бар кезде де электролиз уақыты өскен сайын, родий иондарының металл ұнтақтарын түзе тотықсыздануының ток бойынша шығымы төмендейтіндігі 5-суреттен көрініп тұр.

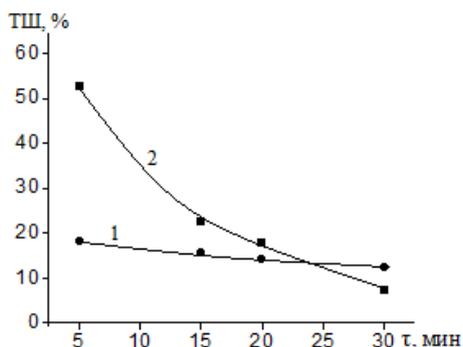
Катодты импульсті токпен поляризацияланған кезде түзілген родий ұнтағы өте дисперсті болып келетіндігі алғаш рет көрсетілді. Родий ұнтақтары электрондық құрылғыларда – термопара, катализатор жасауда шикізат ретінде, платина мен родий құймаларын алуда кеңінен қолданыс табатын көрінеді. Сол себепті бұл металдың ұнтақтарының түзілуі жан-жақты зерттеуді талап етеді.

Катодты импульсті токпен поляризациялағанда УД өрісі жоқ кезде электролиз жүргізілгенде ұнтақ қара түске ие және олар титан электроды бетінен толық бөлініп алынатын ірілеу ұнтақтар түрінде түзілді. Родий ұнтақтары тек титан электродының беттік қабатында түзілді. 6-суретте катодта түзілген родий ұнтақтарының микросуреттері келтірілген. Алынған ұнтақтардың құрамы дендритті, оның ішінде ине тәрізді және шырша ағашы тәрізді пішінге ие. Алынған ұнтақтардың бөлшектерінің өлшемдері микроскоптың көрсеткіштері бойынша 1,117 – 4,602 мкм.



$i_{Ti} = 2000 \text{ A/m}^2$; $C(\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ г/л}$; $\tau = 0,25 \text{ с}$

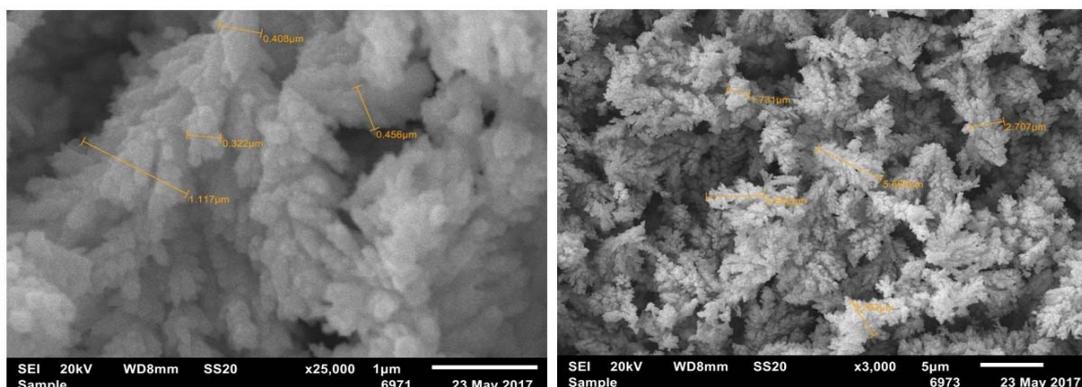
4-сурет – Катодты импульсті ток қатысында родий ұнтағы түзілуінің ТШ-на күкірт қышқылы концентрациясының әсері: 1) УД өрісі жоқ; 2) жиілігі 32 кГц УД өрісінде



$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 60 \text{ г/л}$; $C(\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ г/л}$; $i_{Ti} = 2000 \text{ A/m}^2$

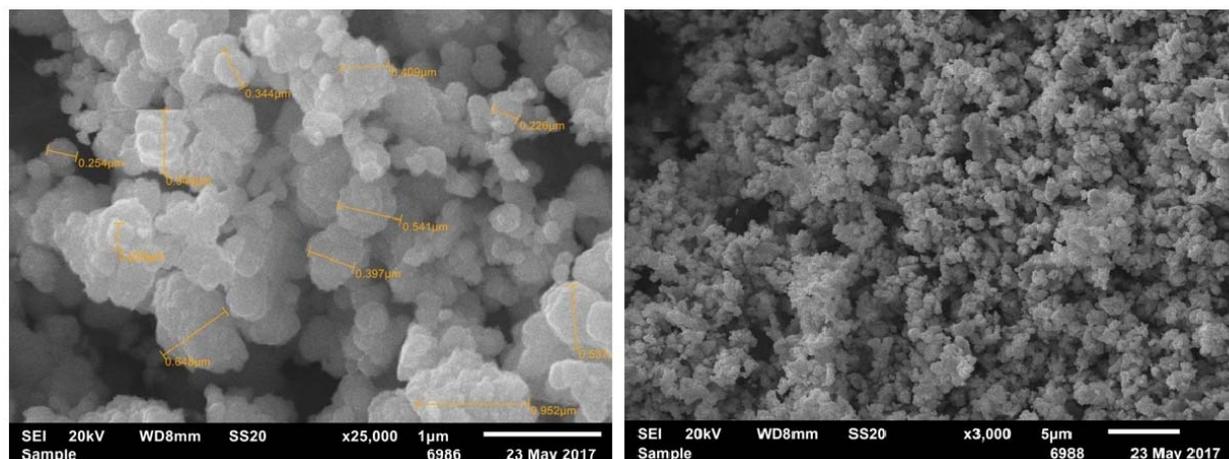
5-сурет – Катодты импульсті ток қатысында родий ұнтағы түзілуінің ТШ-на электролиз ұзақтығының әсері

УД өріспен электролиз жүргізілгенде, катод бетінде түзілген металл ұнтақтарының түсі сұр болып келеді. Бұл кезде түзілген ұнтақтың ұсақ екендігі микрофотографияларда анық байқалады (7-сурет). Түзілген ұнтақ өте ұсақ болғандықтан, бөліп алып салмағын өлшеу біраз қиындықтар тудырды. Себебі, өте майда родий ұнтағы ерітіндіге өтіп, ал біраз мөлшері электрод бетінде түзілді. Мұнда да ұнтақтар аздап дендритті болып келеді. Оның ішінде өте ұсақ түйіршікті басым бөлігі дөңгелек пішінді кеуекті болып келеді. Бұл құбылысты УД өріс қатысында электролиз жүргізілгенде, өте жиі орын алатын механикалық тербелістер, ұсақ түйіршікті ұнтақтардың түзілуіне мүмкіндік береді деп түсіндіруге болады. Электролиз кезінде түзілген родий ұнтақтары бөлшектерінің өлшемі 0,225 – 0,648 мкм аралығында болды.



$i_{Ti} = 4000 \text{ A/m}^2$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 60 \text{ г/л}$; $C(\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ г/л}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 15 \text{ мин}$

6-сурет – УД өрісі жоқ кезде катодты импульсті токпен поляризацияланған титан электродында түзілген родий ұнтақтарының формасы мен өлшемі



$$i_{\text{T}}=4000 \text{ A/m}^2; \text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)=60 \text{ г/л}; \text{C}(\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})=2 \text{ г/л}; t=20 \text{ }^\circ\text{C}; \tau=0,25 \text{ с}$$

7-сурет – УД өрісі бар кезде катодты импульсті токпен поляризацияланған титан электродында алынған родий ұнтақтарының формасы мен өлшемі

Қорыта айтқанда, жиілігі 50 Гц катодты импульсті токтармен поляризациялаған титан электродында, родий иондары өте майда металл ұнтақтарын түзе тотықсызданады. Ал ультрадыбыстық өріс бар кезінде түзілген металл ұнтақтарының дисперстілігі арта түседі, бұл кезде түзілген ұнтақтардың мөлшері 0,225 – 0,648 мкм-ге тең болды. Демек, УД өрісінде импульсті катодты токпен поляризациялау арқылы өте майда родий ұнтағын алуға болатындығы алғаш рет көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

[1] Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Национальный доклад по науке «О состоянии и тенденциях развития мировой и отечественной науки». Известия НАН РК (серия химии и технологии). – 2011. – № 2. – С. 3-23.

[2] Жылысбаева Г.Н., Баешов А.Б., Шеримбетова Г., Абдувалиева У.А. Электрохимическое растворение олова при поляризации промышленным переменным током // Вестник НАН РК. – 2014. – №2. – С. 33-37.

[3] Баешов А.Б., Бейбитова А., Борова Е.Н., Омелянович Е., Бревнова Е.Ф. Электрохимическое поведение меди, титана, свинца, олова, алюминия при поляризации переменным током // В кн.: Нестационарные электрохимические процессы (тезисы докладов). – Барнаул. – 1989.

[4] Баешов А.Б., Кушкинбаева А., Баешова А.К., Жылысбаева Г.Н. Поведение олова в водном растворе при поляризации переменным током // «Актуальные проблемы высшей школы в третьем тысячелетии». (Материалы Международной научно-практической конференции). – Петропавловск. – 2002. – том I. – С. 207-213.

[5] Баешов А.Б., Егинбаева А., Баешова А.К. Формирование мелкодисперсных порошков олова в щелочных растворах при поляризации промышленным переменным током // «Вопросы комплексной переработки сырья Казахстана». Тр I-международной конф-ции. – Алматы. – 2003. – С. 326-400.

[6] Bayeshov A., Kadirbayeva A.S. Laws dissolution of copper electrodes polarized by the alternating current in solution of potassium iodide // International conference on computational and experimental science and engineering (ICCESEN). –Antalya – Turkey. –2014. – P. 470-471.

[7] Bitursyn S.S., Bayeshov A., Zhutinov M.Zh. Dissolution of zinc in acetic acid solution at polarization by non-stationary current // Int. J.Chem. Sci: 12 (2). – 2014. – P. 438-444.

[8] Sarbayeva M.T., Bayeshov A., Sarbayeva A.T., Sarbayeva K.T., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. Dissolution of iron electrodes during polarization with three-phase AC in hydrochloric and sulfuric acids solutions // American Journal of Advanced Drug Delivery. – 2014. – ISSN 2321-547X

[9] Баешова А.К. Электрохимические методы извлечения металлов и халькогенов при поляризации переменным током: автореф... докт. хим. наук: 02.00.05. – Алматы. – 2002. – 60 с.

[10] Жданова Н.В., Ханова Е.А. Электрохимическое окисление никеля при поляризации переменным током // Материалы Российской молодежной научно-практической конференции, посвященной 125-летию Томского государственного университета. – Томск. – 2003. – с 22.

[11] Куксина О.Ю. Анодные и катодные процессы при переменноточковой поляризации меди в хлоридной среде // Успехи в химии и хим. технол. Сб. научн. трудов 17 Межд. конф. мол. ученых по химии и хим. технол. «МКХТ -2003». – Москва. – 2003. –Т.17. – №9. – С. 121-124.

[12] Bayeshov A., Kadirbayeva A.S., Zhurinov M.J. Dissolution of copper electrode in sulfuric acid at polarization by an industrial alternating current // International Journal of Chemical Science. Int.j.chem.Sci 12(3). – 2014. – P. 1009-1014 ISSN 0972-768x

- [13] Bayeshov A., Sarbayeva M. Bitursyn S. Sarbayeva G. Dissolution of aluminum electrodes in chloride solutions at polarization by three-phase current // *Int. J. Chem. Sci.* 11(4). – 2013. – P. 1793-1798.
- [14] Bayeshov A., Bitursyn S.S., Sarbaeva M. Electrochemical behavior of zink electrode in an neutral environment at polarization with industrial alternating current // *Advanced Materials Reseach Vols.* – 781-784. – P. 367-371.
- [15] Bayeshov A., Myrzabekov B.E., Ivanov N.S., Bayeshova A.K., Zhuryinov M.Zh. Platinum powder formation at polarization indiced by impulse alternating current in the presence of quadrivalent titanium ions // *International Journal of Chemical Sciences*, 11 (2) 2013. – P. 825-832.
- [16] Асанкулова Э., Баешов А. Электрохимическое поведение меди в солянокислом растворе при поляризации переменным током // *Поиск.* – 2002. – №3. – С. 7-11.
- [17] Chernenko V.I., Litovchenko K.I., Papanova I.I. Progressive impulse and AC modes of electrolysis // *Nauka dumka.* – Kiev. – 1988. – 171 p.
- [18] Baeshov A., Myrzabekov B.Je., Ivanov N.S. An electrochemical process for the recovery of platinum (IV) and the polarization current pulse to form soot // *Materialy I-Rossijsko-Kazahstanskoj konferencii po himii i himicheskoj tehnologii.* – Tomsk. – 2011. – С. 8-11.
- [19] Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия // М: Металлургия. – 1980. – 496 с.
- [20] Костин Ж.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз // *Наука думка.* – Киев. – 1989. – 167 с.

REFERENCES

- [1] Baeshov A.B. *Izvestiya NAN RK*, **2011**, 2, 3-23 (in Russ).
- [2] Jilisaeva G.N., Baeshov A.B., Sherimbetova G., Abduvalieva U.A. *Vestnik NAN RK*, **2014**, 2, 33-37 (in Russ).
- [3] Baeshov A.B., Beibitova A., Borova E.N., Omelyanovich E., Brevnova E.F. *Nestacionarnie elektrohimiich. Processi tezisi dokladov*, Barnaul, **1989** (in Russ).
- [4] Baeshov A.B., Kushkinbaeva A., Baeshova A.K., Jilisaeva G.N. *Materiali Mejdunar. nauch-prak. konf.* Petropavlovsk, **2002**, 1, 207-213 (in Russ).
- [5] Baeshov A.B., Eginbaeva A., Baeshova A.K. *Tr I mejdunar. Konf. Almaty*, **2003**, 326-400 (in Russ).
- [6] Bayeshov A., Kadirbayeva A.S. *International conference on computational and experimental science and engineering (ICCESN)*, Antalya –Turkey, **2014**, 470-471 (in Eng).
- [7] Bayeshov A., Bitursyn S.S., Zhutinov M.Zh. *Int. J. Chem. Sci.* 12(2), **2014**, 438-444 (in Eng).
- [8] Sarbayeva M.T., Bayeshov A., Sarbayeva A.T., Sarbayeva K.T., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. *American Journal of Advanced Drug Delivery*, **2014**, ISSN 2321-547X (in Eng).
- [9] Baeshova A.K. *Elektrohimiicheskie metodi izvlecheniya metallov i hallogenov pri polyarizacii peremennim tokom, Avtor. Dokt. Him. Nauk*, 02.00.05, Almaty, **2002**, 60 (in Russ).
- [10] Jdanova N.V., Hanova E.A. *Materiali Rossijskoj molodejnoi nauch-prak. konf. posv. 125letiyu Tomskogo gosud Universiteta*, Tomsk, **2003**, 22 (in Russ).
- [11] Kuksina O.Yu. *Uspehi v himii i him. tehnol. Sb. nauchn. trudov 17 Mejd. konf. mol. uchenih po himii i him. tehnol. «MKHT 2003»*, Moskva, **2003**, 17,9, 121-124 (in Russ).
- [12] Bayeshov A., Kadirbayeva A.S., Zhurinov M.J. *International Journal of Chemical Science. Int.j.chem.Sci.* 12(3), **2014**, 1009-1014 ISSN 0972-768x (in Eng).
- [13] Bayeshov A., Sarbayeva M. Bitursyn S. Sarbayeva G. *Int. J. Chem. Sci.* 11(4), **2013**, 1793-1798 (in Eng).
- [14] Bayeshov A., Bitursyn S.S., Sarbaeva M. *Advanced Materials Reseach Vols.*, 781-784, 367-371 (in Eng).
- [15] Bayeshov A., Myrzabekov B.E., Ivanov N.S., Bayeshova A.K., Zhuryinov M.Zh. *International Journal of Chemical Sciences*, 11(2), **2013**, 825-832 (in Eng).
- [16] Asankulova E., Baeshov A. *Poisk*, **2002**, 3, 7-11 (in Russ).
- [17] Chernenko V.I., Litovchenko K.I., Papanova I.I. *Nauka dumka*, **1988**, 171 (in Eng).
- [18] Baeshov A., Myrzabekov B.Je., Ivanov N.S. *Materialy I-Ross-Kazahst. konf. po himii i himich tehn.* Tomsk, **2011**, 8-11 (in Eng).
- [19] Kiparisov S.S., Libenson G.A. *Poroshkovaya metallurgiya, M: Metallurgiya*, **1980**, 496 (in Russ).
- [20] Kostin J.A. Kublanovskiy V.S., Zabudovskii V.A. *Nauka dumka*, **1989**, 167 (in Russ).

УДК 541.13

А.Б.Баешов, А.А. Адайбекова, Т.Е.Гаипов, Н.Б. Сарсенбаев, М.Ж.Журинов

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ РОДИЯ НА ТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ

Аннотация. Впервые исследован процесс восстановления ионов родия при поляризации стационарными и нестационарными токами в кислой среде. Сняты катодные и анодные потенциодинамические поляризационные кривые в водных сернокислых растворах, содержащих ионы родия.

Установлено, что в интервале потенциалов "минус" 0,15- 0,20 В ионы родия восстанавливаются до металлического состояния. Исследовано влияние концентрации серной кислоты, плотности тока на титановом электроде и продолжительности электролиза на процесс образования порошка родия при поляризации катодным импульсным током в ультразвуковом (УЗ) поле и в его отсутствии.

Исследования, проведенные без УЗ-поля, показали, что с повышением плотности тока значения ВТ изменяются от 22,1 до 10,0 %. При применении УЗ-поля с увеличением плотности тока титане ВТ также увеличивается. При плотности тока на титане, равной 5000 А/м², ВТ составляет 30 %. Это явление можно объяснить диффузией ионов родия к поверхности электрода.

Образующиеся родиевые порошки были проанализированы электронно-микроскопическим методом. Результаты анализа показали, что в зависимости от условий электролиза образуются порошки родия дендритной формы. Показано, что при использовании УЗ- поля порошки имеют округлую дендритную форму, при отсутствии УЗ-поля образуются порошки игольчатой дендритной формы. Результаты исследований, полученные с электронного микроскопа, показали, что размеры порошков в присутствии УЗ-поля колеблются в интервале 0,225 – 0,648 мкм, а в том случае, когда отсутствует УЗ-поле, размеры порошков составляют 1,117 – 4,602 мкм.

Ключевые слова: электрод, родий, титан, серная кислота, хлорид родия, импульсный ток, ультразвуковое поле, поляризация, электролиз, электролит.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 28 – 31

УДК 541.515:547.632.2-128.2

G.K. Baymukasheva, A.A. Nazhetova, K.A. Altai, R.N. Nasirov

Atyrau State University named after Kh. Dosmukhamedov

E-mail: rnasirov.48@mail.ru

**FORMATION MECHANISM OF CARBANION FROM
TRIPHENYLMETHANE DURING DEOXIDIZATION WITH SODIUM**

Abstract: Formation mechanism of carbanion from compounds of triphenylmethane during deoxidization with sodium passes through the stage of easily decomposable anion radicals of triphenylmethane and is recorded by electron paramagnetic resonance (EPR).

However, EPR spectra registration can not serve as the evidence of the primary nature of the observed particles. During an alkali metal reduction, acidic hydrogen atom was likely to be attacked first. In order to make it clearer, we have replaced the hydrogen atom in TPM methine group by a deuterium atom.

The EPR $\text{Ph}_3\text{CD}^{\cdot-} \text{Na}^+$ spectrum in tetrahydrofuran at -110°C consist of 9 lines, not 10. This means that one of the 10 lines in the spectrum of the anion radical of triphenylmethane is related to the interaction of unpaired electron with proton of methine group in the parent molecule with a hyperfine structure constant of 1.85 Gauss.

The proposed scheme is also confirmed by visual observations of discoloration of green color of the radical anion to into red, which is characteristic of carbanion.

Keywords: Anion-radical, carbanion, electron paramagnetic resonance, deuterium atom, unpaired electron.

Г.К. Баймукашева, А.А. Нажетова, К.А. Алтай, Р.Н. Насиров

Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова, Казахстан

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБАНИОНА ИЗ
ТРИФЕНИЛМЕТАНА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ НАТРИЕМ**

Аннотация. Механизм образования карбаниона из соединений трифенилметана при восстановлении натрием происходит через стадию неустойчивого анион-радикала трифенилметана и регистрируется методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Однако регистрация спектров ЭПР еще не может служить доказательством первичного характера наблюдаемых частиц. Можно ожидать, что при восстановлении щелочным металлом в первую очередь должен подвергаться атаке кислый атом водорода. Для выяснения этого вопроса мы заменили атом водорода в метиновой группе ТФМ атомом дейтерия.

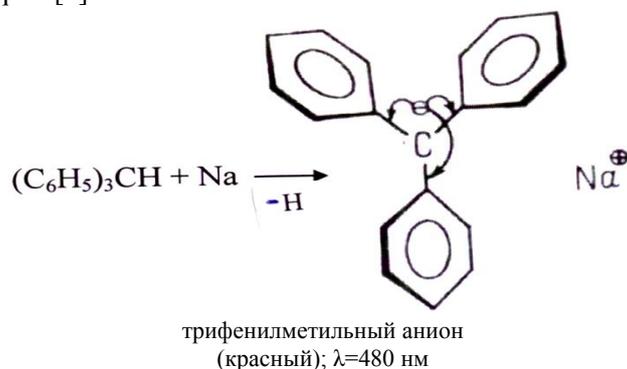
Спектр ЭПР $\text{Ph}_3\text{CD}^{\cdot-} \text{Na}^+$ в тетрагидрофуране при -110°C состоит не из 10-ти линий, а из 9-ти линий. Это означает, что одна из 10 линий в спектре анион радикала трифенилметана связана с взаимодействием неспаренного электрона с протоном метиновой группы в исходной молекуле с константой сверхтонкой структуры 1,85 Гаусс.

Предложенная схема также подтверждается визуальными наблюдениями перехода зеленой окраски анион-радикала в характерный красный цвет карбаниона.

Ключевые слова: анион-радикал, карбанион, электронный парамагнитный резонанс, атом дейтерия, неспаренный электрон.

В настоящее время химия отрицательно заряженного углерода развивается обширную область химии, так как многие органические реакции протекают через промежуточные образование карбанионов [1,2].

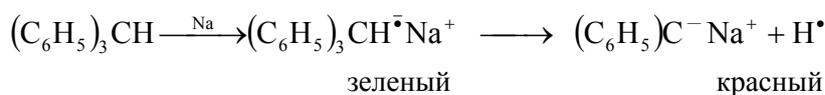
Из жирноароматических многоядерных соединений наиболее интересны свойства центрального углеродного «метанового» атома трифенилметана (ТФМ). В самом трифенилметане водород, связанный с этим углеродом, сравнительно легко отщепляется в виде протона и при действии амальгамы натрия [3]:



Устойчивость карбанионов (трифенилметильных анионов) с фенильными ядрами обусловлена сопряжением отрицательного заряда центрального атома углерода с π -электронной системой трех бензольных колец [4]. Трифенилметильный анион идентифицируется методом УФ-спектроскопией в тетрагидрофуране ($\lambda=480$ нм)

В работе [5] нами было установлено, что образование трифенилметильного аниона (карбаниона) из ТФМ под действием металлического натрия в эфирных растворителях при очень низкой температуре происходит через образование неустойчивого анион-радикала (АР) ТФМ.

Неустойчивость исследуемых АР ТФМ связана с легкостью образования соответствующих солей трифенилметил аниона, которое может протекать по брутто-схеме:



Механизм образования карбаниона из соединений трифенилметана при восстановлении натрием, происходит через стадию АР ТФМ и регистрируется методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Предложенная схема также подтверждается визуальными наблюдениями перехода зеленой окраски анион-радикала в характерный красный цвет карбаниона.

На рис.1 представлен спектр ЭПР АР ТФМ при -110°C , получающегося при восстановлении ТФМ натрием. Спектр состоит из 10 регистрируемых линий с расщеплением $1,85$ гс в ТГФ (тетрагидрофуран).

Однако регистрация спектров ЭПР еще не может служить доказательством первичного характера наблюдаемых частиц. Можно ожидать, что при восстановлении щелочным металлом в первую очередь должен подвергаться атаке кислый атом водорода. Для выяснения этого вопроса мы заменили атом водорода в метиновой группе ТФМ атомом дейтерия. Если в процессе восстановления водород (дейтерий) замещается на щелочной металл и наблюдаемые спектры соответствуют каким-либо вторичным частицам, то спектры, получаемые при восстановлении ТФМ и его дейтеропроизводного, должны быть одинаковы.

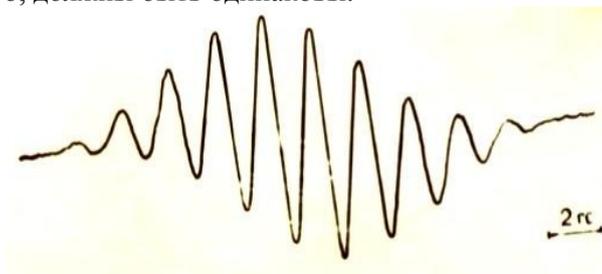


Рисунок 1 - Спектр ЭПР анион-радикала трифенилметана натрия в ТГФ при -110°C

Спектр ЭПР $\text{Ph}_3\text{CD}^{\cdot-}\text{Na}^+$ в ТГФ при -110°C (рис.2) состоит не из 10-ти линий, а из 9-ти линий. Это означает, что одна из 10 линий в спектре АР ТФМ связана с взаимодействием неспаренного электрона с протоном метиновой группы в исходной молекуле с константой СТС (сверхтонкая структура) $1,85 \text{ гс}$.

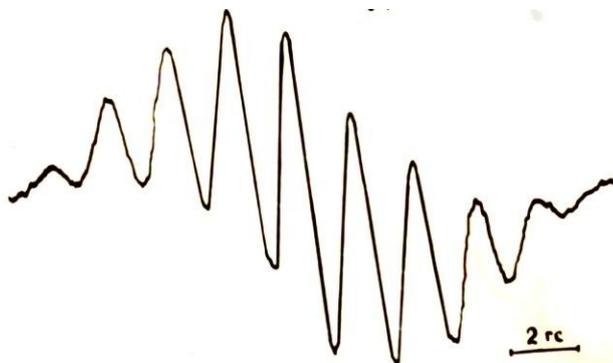


Рисунок 2 - Спектр ЭПР анион-радикала $\text{Ph}_3\text{CD}^{\cdot-}\text{Na}^+$ в ТГФ при -110°C

Наиболее логично 10-и 9-линейчатые спектры могут быть объяснены в предположении локализации неспаренного электрона в двух фенильных кольцах. По аналогии с дифенилметаном (ДФМ) [6] 10- и 9- линейчатый спектры можно было бы объяснить, как результат взаимодействия неспаренного электрона с 9-или 8-эквивалентными протонами:

в АР ДФМ $a_{\text{орто}}=a_{\text{мета}}=a_{\text{СН}_2}=2,05 \text{ гс}$;
в АР ТФМ $a_{\text{аром}}^{\text{H}}=a_{\text{СН}}=1,85 \text{ гс}$.

Однако обращает на себя внимание отсутствие биномиального соотношения интенсивностей в спектрах на рис.1. Это может быть следствием как неполной, в пределах ширины линий, эквивалентности протонов, результатом альтернирования ширины линий, а также результатом принципиально иного распределения плотности неспаренного электрона в фенильном ядре, по сравнению с анион-радикалами толуола и ДФМ, в которых неспаренный электрон находится на антисимметричной орбитали.

Экспериментальная часть

Анион – радикалы в ТГФ получали по обычной методике на металлических зеркалах натрия при -70° в вакууме. Спектры ЭПР снимали на ЭПР –спектрометре E-12 фирмы «Varian». Температуру измерения поддерживали постоянной при помощи термостатируемой струи газообразного азота с точностью $\pm 1^\circ$. Образование трифенилметилкарбаниона контролировались спектрофотометрический.

Выводы

1. Доказано образование первичных анион- радикалов трифенилметана (ТФМ) при реакции с натрием в растворах тетрагидрофурана.
2. Механизм образование карбаниона из соединений трифенилметана при восстановлении натрием, происходит через стадию неустойчивого анион- радикала ТФМ.
3. Предложенная схема также подтверждается визуальными наблюдениями перехода зеленой окраски анион-радикала в характерный красный цвет карбаниона.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крам Д. Основы химии карбанионов. М.: Мир. 1967. 300 с.
- [2] Боровлев И.В. Органическая химия: термины и основные реакции. М.:Изд. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2017. 360с.
- [3] Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. М.: Просвещение. 1982.464с.
- [4] Насиров Р., Викулов Ю.Г., Муликов Р.Р. Краткий курс по органической химии. Алматы. Гылым.1996. 116с.
- [5] Насиров Р., Прокофьев А.И., Солодовников С.П., Кабачник М.И.Анион- радикал трифенилметана // Изв.АН СССР ,сер.хим. 1973. № 9.С.1981.

[6] Насиров Р., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Медленный обмен неспаренного электрона в АР дифенилметана //Изв. АН СССР .Сер хим.1973. № 10.С.2370.

REFERENCES

- [1] Kram D. Fundamentals of chemistry of carbanions. M.: Mir. 1967. 300 p.
[2] Borovlev I.V. Organic chemistry: terms and basic reactions. M.:BINOM. Laboratory of knowledge.. 2017. 360p.
[3] Perekalin V.V., Zonis S.A. Organic chemistry M.:Education. 1982.464p.
[4] Nasirov R., Vikulov Yu.G., Mulikov R.R.. Short Course on Organic Chemistry. Almaty. Gilim. 1996. 116p.
[5] Nasirov R. , Prokof'ev A.I., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. The anion radical of triphenylmethane //Bulletin of the Academy of Science of the USSR .Ser.chem. 1973. № 9.С.1981.
[6] Nasirov R. , Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. «Slow exchange» of unpaired electron in diphenylmethane anion-radical//Bulletin of the Academy of Science of the USSR .Ser.chem. 1973. № 10.С.2370.

Г.К.Баймукашева, А.А.Нажетова, Қ.А.Алтай, Р.Н.Насиров

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау қ., Қазақстан

ТРИФЕНИЛМЕТАНҒА НАТРИЙМЕН ӘСЕР ЕТКЕНДЕ КАРБАНИОННЫҢ ТҮЗІЛУ МЕХАНИЗМІ

Түйін: Үшфенилметанның натриймен тотықсыздану кезінде карбанионның түзілуі өте орнықсыз үшфенилметан анион- радикалының пайда болу сатысы арқылы жүретіндігі электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) құралы мен дәлелденді.

Бірақ ЭПР- құралының спектрі арқылы анион- радикалдың алғашқы сипаты бір мәнді анықталмайды. Өйткені үшфенилметан, әлсіз СН-қышқыл болғандықтан натриймен тотықсыздану кезінде бірінші кезекте натрий өте қозғалғыш сутегі атомына шабуыл жасайды. Бұл сұрақтың шешімін табу үшін үшфенилметанның метин тобындағы сутегін дейтериймен алмастырдық.

$\text{Ph}_3\text{CD}^{\cdot-} \text{Na}^+$ - дың тетрагидрофуран ерітіндісіндегі ЭПР-спектрі 10-сызықтан емес 9 сызықтан тұрады. Бұдан үшфенилметан анион- радикалының 10 – сызығының біреуі метан тобындағы протонмен байланысты екендігі шығады. Сонымен қатар, ұсынылған механизм визуальды бақылау бойынша анион- радикалдың көк түсінің карбанионның қызыл түсіне айналуымен түсіндіріледі.

Тірек сөздер: анион- радикал, карбанион, электронный парамагнитный резонанс, дейтерий атомы, дара электрон.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 32 – 35

**E.E. Ergozhin, B.A. Mukhitdinova,
Kh.K. Khakimbolatova, A.I. Nikitina, N.T. Dauletkulova**

JSC “Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov”, Almaty, Kazakhstan
E-mail: nunka_1985@mail.ru

SORPTION OF Pb²⁺ IONS BY REDOX-POLYMERS ON THE BASIS OF ANIONITE EDE-10P AND VARIOUS QUINONES

Abstract: Under static conditions, sorption of Pb²⁺ ions by redox polymers based on industrial ion exchanger EDE-10P and various quinones was studied: 1,4-benzoquinone and 1,4-naphthoquinone. To determine the regularities of sorption of Pb²⁺ ions by redox polymers, studies were carried out to study the effect of the concentration and pH of Pb(NO₃)₂ model solutions, as well as the duration of their contact with redox-polymers in the OH⁻ form on their sorption characteristics. It was found that when the Pb²⁺ ions are extracted from solutions containing 2.07 g / l of lead, the maximum value of the sorption capacity is observed at a pH of 2.9 and is 466.4-590.4 mg / g. Due to their high sorption and kinetic properties, new redox polymers can be used to extract Pb²⁺ ions from wastewater and industrial solutions in hydrometallurgical processes.

Key words: sorption, heavy metal ions, static conditions, redox-polymers, polarography, sorption isotherm.

УДК 669.43 : 541.64

**Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова,
Х.К. ХакиMBOLАТОВА, А.И. НИКИТИНА, Н.Т. ДАУЛЕТКУЛОВА**

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

СОРБЦИЯ ИОНОВ РЬ²⁺ РЕДОКС-ПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ АНИОНИТА ЭДЭ-10П И РАЗЛИЧНЫХ ХИНОНОВ

Аннотация. В статических условиях изучена сорбция ионов РЬ²⁺ редокс-полимерами на основе промышленного ионита ЭДЭ-10П и различных хинонов: 1,4-бензохинона и 1,4-нафтохинона. Для установления закономерностей сорбции ионов РЬ²⁺ редокс-полимерами были проведены исследования по изучению влияния концентрации и рН модельных растворов РЬ(НО₃)₂, а также продолжительности их контакта с редокс-полимерами в ОН-форме на их сорбционные характеристики. Установлено, что при извлечении ионов РЬ²⁺ из растворов, содержащих 2,07 г/л свинца, максимальное значение сорбционной емкости наблюдаются при рН 2,9 и составляют 466,4-590,4 мг/г. Новые редокс-полимеры благодаря высоким сорбционным и кинетическим свойствам могут найти применение для извлечения ионов РЬ²⁺ из сточных вод и промышленных растворов в гидрометаллургических процессах.

Ключевые слова: сорбция, ионы тяжелых металлов, статические условия, окислительно-восстановительные полимеры, полярография, изотерма сорбции.

Цветная металлургия характеризуется значительным потреблением воды, а следовательно, и существенным влиянием на гидросферу [1]. Высокое водопотребление характерно и для свинцово-цинкового производства, где при общем водопотреблении 399 млн.м³ /год количество сбросных сточных вод составляет 70 млн.м³/год. Сточные воды предприятий свинцово-цинковой промыш-

ленности (металлургических заводов, обогатительных фабрик, рудников) по степени загрязнения очень разнообразны [2]. Наиболее загрязнены воды гидрOMETаллургических заводов и обогатительных фабрик. В меньшей степени – стоки пирометаллургических заводов и шахтные воды. Промышленные стоки, содержащие даже минимальное количество солей свинца, губительно действуют на биопродукцию природных вод, а также, в конечном итоге, на человека [3]. Очистка промышленных сточных вод свинцово-цинковых предприятий имеет большое экономическое значение. Освоение процессов извлечения свинца из производственных растворов и сточных вод позволит решить не только проблемы комплексного использования сырья и охраны водного бассейна, но и приведет к сокращению потребления свежей воды для технологических нужд и введению полного водооборота на предприятиях свинцово-цинковой промышленности. К более перспективным способам отчистки относится сорбционный метод с помощью ионитов. Ионный обмен обладает рядом преимуществ, среди которых немаловажными являются высокая селективность и экологическая чистота технологических процессов. В связи с этим актуальна разработка новых ионитов, имеющих более высокие кинетические и сорбционные свойства по отношению к ионам свинца, остается актуальной.

Нами путем модификации промышленного анионита ЭДЭ-10П 1,4-бензохиноном (БХ) и 1,4-нафтохиноном (НФХ) синтезированы новые редокс-полимеры ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ, которые, благодаря наличию в структуре атомов азота и кислорода с неподеленными электронными парами, обладают наряду с окислительно-восстановительными свойствами комплексообразующей способностью.

Цель работы – изучение сорбции ионов свинца редокс-полимерами на основе ионита ЭДЭ-10П и различных хинонов.

Экспериментальная часть

В трехгорлый реактор загружали промышленный анионит ЭДЭ-10П и хинон при оптимальном мольном соотношении ЭДЭ-10П : X 1 : 0,5 в этиловом спирте при температуре 78°C в течение 3 ч. По окончании реакции полимер отделяли, промывали этанолом в аппарате Сокслета, затем заливали на сутки 4%-ным раствором NaOH для перевода редокс-полимера в ОН-форму. Затем отмывали его дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, после чего измельчали и получали редокс-полимер пространственного строения с размерами частиц 0,5-1,0 мм.

Сорбцию ионов Pb^{2+} анионитами ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ в ОН-форме изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1:400, комнатной температуре $20 \pm 2^\circ C$, варьируя концентрацию ионов свинца в растворах $Pb(NO_3)_2$ от 0,227 до 2,072 г/л и изменяя их кислотность в пределах pH от 1,1 до 5,8 добавлением 0,1н растворов HNO_3 или NaOH. Продолжительность контакта сорбента с растворами составляет от 0,5 ч до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соль $Pb(NO_3)_2$ квалификации «х.ч».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 М NH_4Cl по волне восстановления Pb^{2+} ($E_{1/2} = -0,46$ В). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5^\circ C$, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты и обсуждения

В результате изучения влияния концентрации модельных растворов $Pb(NO_3)_2$ на сорбционные свойства редокс-полимеров ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ были построены изотермы сорбции ионов Pb^{2+} (рис.1).

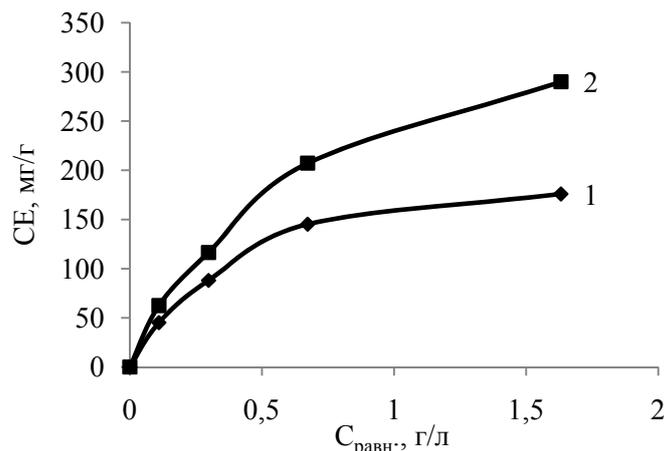


Рисунок 1 - Изотермы сорбции Pb^{2+} редокс-полимерами ЭДЭ-10П-БХ (1) и ЭДЭ-10П-НФХ (2)

Как видно из рис.1, с повышением концентрации ионов Pb^{2+} в исходных растворах сорбционная емкость (СЕ) редокс-полимеров возрастает. При извлечении из раствора $Pb(NO_3)_2$, содержащего 2,072 г/л свинца (рН=4,3), СЕ редокс-полимеров ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ составляет соответственно 176,0 и 290,0 мг/г.

Кислотность растворов оказывает существенное влияние на сорбцию ионов Pb^{2+} редокс-полимерами (рис.2).

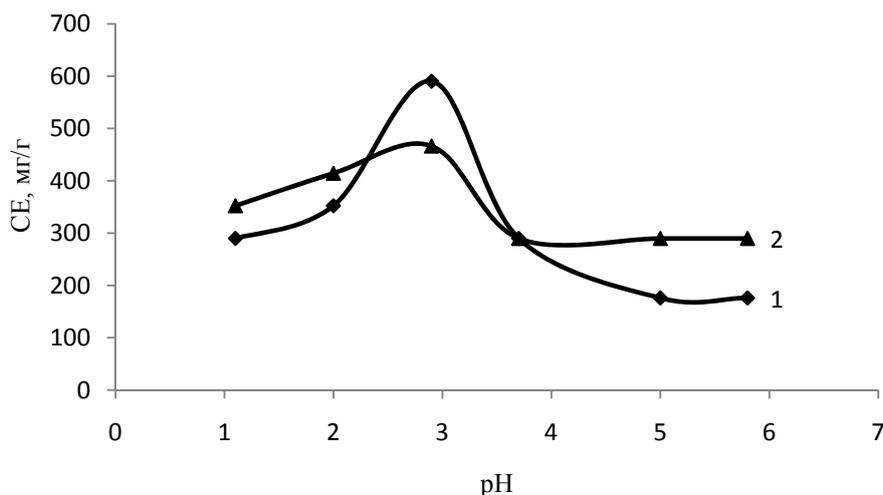


Рис.2. Зависимость от рН сорбции Pb^{2+} редокс-полимерами ЭДЭ-10П-БХ (1) и ЭДЭ-10П-НФХ (2)

Из рис.2 следует, что для обоих редокс-полимеров зависимость СЕ по ионам Pb^{2+} от рН растворов $Pb(NO_3)_2$ носит аномальный характер. Максимальные значения СЕ редокс-полимеров ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ наблюдаются при рН=2,9 и достигают соответственно 590,4 (5,7 мг-экв/г) и 466,4 (4,5 мг-экв/г). СЕ промышленного анионита ЭДЭ-10П по ионам Pb^{2+} составляет 4,28 мг-экв/г. При увеличении рН от 1,1 до 2,9 приходит увеличение сорбционной емкости. При дальнейшем повышении рН растворов СЕ редокс-полимеров уменьшается. В области рН 4,3-5,8 для ЭДЭ-10П-БХ и рН 3,7-5,8 для ЭДЭ-10П-НФХ значения СЕ остаются постоянными.

Опыты, проведенные по изучению динамики поглощения ионов Pb^{2+} редокс-полимерами ЭДЭ-10П-БХ и ЭДЭ-10П-НФХ показывают, что установление динамического равновесия происходит в течение 1 и 3 ч соответственно [4]. Дальнейшее соприкосновение раствора соли с редокс-полимерами практически не оказывают влияние на количество поглощаемых ионов. При очистке промстоков с содержанием свинца до 6,1 г/л на катионитах КБ-4 и КУ-1 получены

отрицательные результаты, а обменная емкость КУ-2 составляет 1,74 мг-экв/г. Поскольку избирательная способность катионитов КУ-2 и КБ-4 по отношению к ионам Pb^{2+} невелика, поэтому их удаление с их помощью неэкономично [5].

Таким образом, при введении в структуру анионита ЭДЭ-10П 1,4-нафтахинона, наблюдается более высокая извлекающая способность по отношению к ионам свинца, чем при модификации 1,4-бензохиноном. Благодаря высоким сорбционным и кинетическим свойствам редокс-полимеры на основе промышленного анионита ЭДЭ-10П и различных хинонов могут быть использованы в гидрометаллургии для отчистки промышленных стоков от ионов свинца [6].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Передерий О.Г., Микшевич Н.В. Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии. М.: Металлургия. - 1991. - 192 с.
- [2] Демидов В.И. Применение ионообменных смол для отчистки сточных вод предприятий свинцово-цинковой промышленности. Ионные сорбенты в промышленности / под ред. К.В. Чогутова. М.: Изд-во АН СССР, 1963. - С.160-166.
- [3] Зарубин И.В., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Замараева Н.В. Применение тонких пленок сульфида свинца, допированных галогенами, для контроля содержания ионов свинца в водных средах // Вода: химия и экология. -2012. - №6. - С.80-85.
- [4] Порубаев В.П., Лебедев К.Б., Пятигорец Л.Ф., Салин А.А. Применение ионообменных смол для отчистки сточных вод от хрома, меди, никеля, кобальта, свинца, цинка и кадмия / Тр. Казмеханообра. Алма-Ата. - 1970. - №3. - С.161-178.
- [5] Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Никитина А.И., Хакимболатова К.Х. Что нам дает зеленая химия (Брошюра) / Алматы. - 2017. - 46 с.
- [6] Ismailova Kh.K., Ergozhin E.E., Nikitina A.I., Mukhitdinova B.A. Study of the activity of new redox polymers in realization of heavy metal ions by the polarographic method // Хим. журн. Казахстана. - 2014. - №1. - С.34-37.

REFERENCES

- [1] Peredery O.G., Miksevich N.V. Environmental protection at non-ferrous metallurgy enterprises. M.: Metallurgy, **1991**, 192 s.
- [2] Demidov V.I. Application of ion exchange resins for sewage cleaning of lead-zinc industry enterprises. Ionic sorbents in industry Ed. Chogutov. K.V. Moscow: *Publishing House of the USSR Academy of Sciences*, **1963**, S.160-166.
- [3] Zarubin I.V., Maskayeva L.N., Markov V.F., Zamaraeva N.V. Application of thin films of lead sulphide doped with halogens to control the content of lead ions in aqueous media, *Water: chemistry and ecology*. **2012**, № 6, S.80-85.
- [4] Porubaev V.P., Lebedev K.B., Pyatigorets L.F., Salin A.A. Application of ion exchange resins for sewage cleaning from chromium, copper, nickel, cobalt, lead, zinc and cadmium. *Tr. Kasmehanobra*. Alma-ata, **1970**, № 3, S.161-178.
- [5] Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Nikitina A.I., Khakimbolatova K.Kh. What does green chemistry give us: *Brochure*, **Almaty, 2017**, 46 s.
- [6] Ismailova Kh.K., Ergozhin E.E., Nikitina A.I., Mukhitdinova B.A.. Study of the activity of new redox polymers in the realization of heavy metal ions by the polarographic method: *Him. Zhurn. Kazahstana*, **2014**, №.1, S.34-37.

**Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова,
Х.К. Хакимболатова, А.И. Никитина, Н.Т. Даулеткулова**

«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

ӘРТҮРЛІ ХИНОНДАР ЖӘНЕ ЭДЭ-10П НЕГІЗІНДЕГІ АНИОНИТТІҢ Pb^{2+} ИОНДАРЫНЫҢ СОРБЦИСЫ

Аннотация: өнеркәсіптік ЭДЭ-10П және әр түрлі хинондар (1,4-бензохинон және 1,4-нафтохинон) негізіндегі редокс-полимерлердің статикалық жағдайдағы Pb^{2+} иондарының сорбциясы зерттелінді, сорбция заңдылықтарын Pb^{2+} иондарының сорбциясын редокс-полимерлер рН және модельдік $Pb(NO_3)_2$ ерітінділердегі концентрацияның әсерін зерттеу жүргізілді, сонымен қатар ОН-формадағы редокс-полимерлердің қатынасу ұзақтығы олардың сорбциялық мінездемелеріне әсері байқалған. 2,07 г/л қорғасын ерітінділернен Pb^{2+} иондарын бөліп алу үшін сорбциялық сыйымдылығы жоғарғы мәні рН 2,9-да 466,4-590,4 мг/г құрайды. Жоғары сорбциялық және кинетикалық қасиеттеріне ие болған жаңа редокс-полимерлерді Pb^{2+} иондарын бөліп алу үшін ағынды суларды тазарту мен өндірістік ерітінділерде, гидрометаллургиялық процестерде қолданыла алады.

Тірек сөздер: сорбция, ауыр металл иондары, статикалық жағдай, тотығу-тотықсыздану полимерлері, полярография, сорбцияның изотермасы.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 36 – 41

UDC 665.753.4.038

N. A. Zakarina, L.D. Volkova, N.A. Shadin, O.K. Kim,

JSC« D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty
zakarina_nelly@rambler.ru

**TEST OF HY-ZEOLITE CATALYST BASED ON Al-PILLARED
CaMM IN VG CRACKING IN BIG SIZE REACTOR**

Abstract. The results of cracking of weighted vacuum gas oil (VG) in laboratory reactor with the volume of 300 ml of catalyst under hard conditions on Al-pillared CaMM-montmorillonite modified by HY zeolite catalyst are presented. The raw material of cracking was the vacuum gas oil of the Pavlodar petrochemical plant with the end of boiling 534⁰C. The process was investigated at temperatures of 500⁰, 550 and 600⁰C, at the space velocities of raw material 0,3 and 0,5 hour⁻¹ and at the ratio of catalyst : raw equal to 6,0: 1. The analysis of the gas and liquid phases was carried out by chromatographic method. It is shown that under hard catalytic cracking conditions the high yield of propylene can be achieved up to 29% in the gas phase composition. The principal possibility of using Al(2,5)CaMM + HY as a catalyst of deep cracking with increased yield of light alkenes is shown.

Key words: catalytic cracking, vacuum gasoil, catalysts, octane number, pillared montmorillonite

УДК 665.753.4.038

Н.А. Закарина, Л.Д. Волкова, Н.А. Шадин, О.К. Ким

(АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского", г. Алматы)

**ИСПЫТАНИЕ HY-ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА
НА ПИЛЛАРИРОВАННОМ АЛЮМИНИЕМ САММ
В КРЕКИНГЕ ВГ В УКРУПНЁННОМ РЕАКТОРЕ**

Аннотация. Приведены результаты крекинга утяжелённого вакуумного газойля (ВГ) в укрупнённом лабораторном реакторе объёмом 300 мл в жёстких условиях на HY-цеолитном на пилларированном алюминием CaMM-монтмориллоните катализаторе -Al(2,5)CaMM + HY. Сырьём крекинга служил вакуумный газойль Павлодарского нефтехимического завода с концом кипения 534⁰C. Процесс исследовали при температурах 500⁰, 550 и 600⁰C, объёмных скоростях сырья 0,3 и 0,5 час⁻¹ и соотношении катализатор : сырьё 6,0:1. Проведен хроматографический анализ газовой и жидкой фаз. Показано, что в условиях жесткого каталитического крекинга может быть достигнут высокий выход пропилена в составе газовой фазы до 29%. Показана принципиальная возможность использования Al(2,5)CaMM + HY в качестве катализатора глубокого крекинга с получением повышенного выхода легких алкенов.

Ключевые слова: каталитический крекинг, вакуумный газойль, катализаторы, октановое число, пилларированный монтмориллонит.

Введение

Среди пилларированных материалов, которые используются при приготовлении катализаторов нефтепереработки, наиболее востребованными являются монтмориллониты, пилларированные алюминием. Впервые синтезированные в 1977 году полиоксикатионы алюминия [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, внедрённые в межслоевое пространство монтмориллонита [1-2] стали основой для получения уникальных термически стабильных вплоть до 800⁰C материалов с высокой кислотностью, обладающих молекулярно-ситовыми и каталитическими свойствами с удельной поверхностью 200 - 500 м²/г, с межслоевым пространством более 1 нм.

Публикации по синтезу [1-9], физико-химическим характеристикам [10-14] и использованию пилларированных глин [14-16] постоянно пополняются. Подробный анализ работ по пилларированным глинам был проведен в работах [17-18].

Использование пилларированных материалов в нефтехимии экономически привлекательно, поскольку оно основано на использовании природных глин [19]. Ранее нами были синтезированы и проведены исследования по крекингу утяжеленного вакуумного газойля на НУ-цеолитном катализаторе на пилларированном алюминии СаММ - монтмориллоните, отличающемся повышенной прочностью и дающем повышенный выход легких алкенов в условиях глубокого каталитического крекинга в 40 мл лабораторном реакторе [20]. Синтез и анализ физико-химических характеристик синтезированных монтмориллонитов был проведен в соответствии с известными в литературе публикациями [1-19].

Для практического применения катализатора представляется полезным исследование закономерностей процесса в укрупненном лабораторном реакторе.

Целью представленной работы стало изучение основных закономерностей крекинга ВГ на Al(2,5)СаММ + НУ-катализаторе в 300 мл лабораторном реакторе, изготовленном в соответствии с [21].

Экспериментальная часть

В работе был использован вакуумный газойль (ВГ) Павлодарского нефтехимического завода с концом кипения 534⁰С, с плотностью 0,8856 г/см³. Для испытаний было приготовлено 300 мл 15% НУ-цеолитного катализатора на пилларированном алюминии СаММ-монтмориллоните с насыпным весом 224 г. Плотность катализатора 746,6 кг/м³. В ходе испытаний определяли выходы основных продуктов реакции: бензина, легкого газойля, газа и кокса. Анализ состава бензиновой фракции и газов крекинга проведен -хроматографически. Испытания активности катализатора проводили в интервале температур 500-600⁰С при объёмных скоростях подачи ВГ, равных 0,5 и 0,3 час⁻¹. Соотношение катализатор :сырьё в реакторе 300мл составляло 6:1. Время подачи сырья варьировали от 20 до 30 минут.

Результаты и их обсуждение

Данные по крекингу ВГ в интервале температур 500, 550 и 600⁰С на Al(2,5)СаММ + НУ-катализаторе в реакторе объёмом 300 мл приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Выход продуктов крекинга ВГ ПНХЗ на Al(2,5)СаММ + НУ-катализаторе для $\omega = 0,5 \text{ час}^{-1}$ в 300 мл реакторе

Наименование продуктов	500 ⁰ С	550 ⁰ С	600 ⁰ С
Газ	19,5	25,0	27,3
Бензин	16,7	23,0	24,1
Кокс	4,0	5,2	5,0
Легкий газойль	50,0	37,3	31,1
Тяжелый газойль	7,8	9,5	12,5
Конверсия	90,2	90,5	87,5
Сумма светлых продуктов	66,7	60,3	55,2
Итого	100	100	100

Оптимальный выход газа - 27,3% для $\omega = 0,5 \text{ час}^{-1}$ отмечен при 600⁰С. Повышение температуры крекинга от 500 до 550 и 600⁰С приводит к некоторому повышению выхода бензина от 16,7 до 24,1% мас. и снижению выхода лёгкого газойля от 50,0 до 31,1% мас. Наибольшая сумма светлых продуктов 66,7% мас. приходится на температуру 500⁰С.

На рисунке представлены данные по крекингу ВГ при разных температурах для $\omega = 0,3 \text{ час}^{-1}$, т.е. при увеличенном времени контакта сырья с катализатором. Основные закономерности процесса для $\omega = 0,3 \text{ час}^{-1}$ остаются такими же, как и для $\omega = 0,5 \text{ час}^{-1}$: с ростом температуры увеличиваются выходы газа от 20,5 до 27,4% мас. и бензиновой фракции от 20,3 до 26,2% мас. и снижается выход лёгкого газойля от 43,6 при 500⁰С до от 30,0 % при 600⁰С. Использование объёмной скорости подачи сырья 0,3 час⁻¹ несколько предпочтительнее. В реакторе 300 мл не удаётся достичь выходов газа, полученных в 40 мл реакторе(42% мас.) [20].

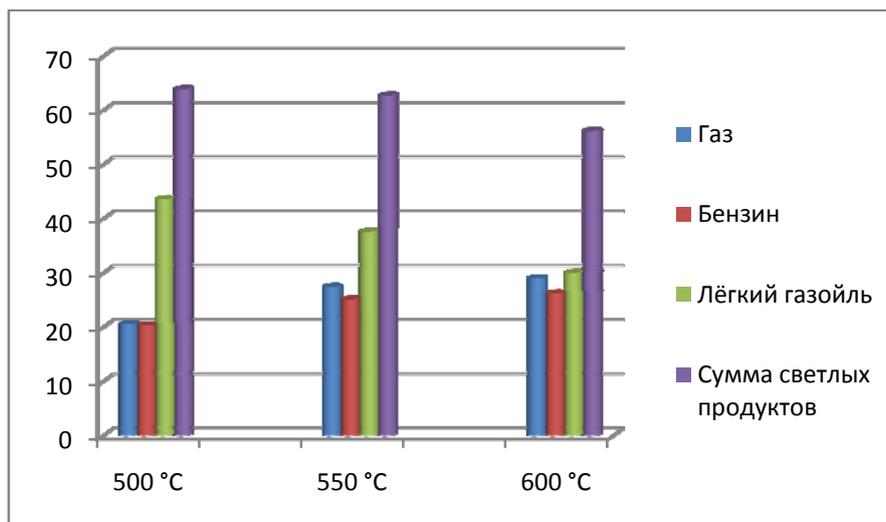


Рисунок - Выход основных продуктов крекинга ВГ на Al(2,5)CaMM + NY-катализаторе для $\omega = 0,3 \text{ час}^{-1}$ при 500, 550 и 600⁰С

Поскольку в условиях глубокого каталитического крекинга наибольший интерес представляет состав образующейся газовой фазы, в таблицы 2 и 3 включены данные для $\omega = 0,3 \text{ час}^{-1}$ и $\omega = 0,5 \text{ час}^{-1}$ при разных температурах.

Таблица 2 - Состав газовой фазы крекинга ВГ на Al(2,5)CaMM+NY в 300 мл реакторе при разных температурах и $\omega = 0,5 \text{ час}^{-1}$

Состав газа	500, ⁰ С	550 ⁰ С	600 ⁰ С
Метан	12,7	11,7	14,1
Этан	13,1	16,5	25,0
Этилен	9,7	20,2	15,8
Пропан	26,3	15,2	11,8
Пропилен	13,2	21,7	20,6
Изо-бутан	10,1	1,7	1,1
н-Бутан	4,7	26,0	1,8
Бутилены	9,9	10,2	7,7

В состав газов крекинга ВГ входят такие лёгкие алкены как этилен, пропилен, бутилены. Максимальное количество этилена в составе газа (20,2%) отмечено при 550⁰С, пропилен - 22,6% - при 600⁰С. Количество бутиленов колеблется от 7,7 до 10,2 % мас. Общее содержание C₃-C₄ алкенов при 550⁰С - 41,9%, при 600⁰С – 36,4% мас. Уменьшение скорости подачи сырья до $\omega = 0,3 \text{ час}^{-1}$ приводит к уменьшению выхода сухого газа, увеличению выхода этилена до 27,3%, пропилен до 26,5% и бутиленов до 10,5% мас. при 600⁰С.

Таблица 3 - Состав газовой фазы крекинга ВГ на Al(2,5)CaMM+NY в 300 мл реакторе при разных температурах и $\omega = 0,3 \text{ час}^{-1}$

Состав газа	500, ⁰ С	550 ⁰ С	600 ⁰ С
Метан	8,4	12,3	14,0
Этан	13,4	13,8	15,1
Этилен	12,1	15,1	27,3
Пропан	27,5	12,9	10,3
Пропилен	19,0	24,1	26,5
Изо-бутан	1,1	9,0	19,0
Н-Бутан	4,5	3,1	3,5
Бутилены	13,9	11,3	10,5

На долю C₃-C₄ алкенов в составе газовой фазы приходится при 550⁰С 39,2%, при 600⁰С –

53,8% мас. Повышенное содержание C_3 - C_4 алкенов в газах крекинга является отличительной особенностью процесса в укрупнённом (300мл) лабораторном реакторе.

Анализ углеводородного состава бензинов крекинга, полученных при исследованных температурах, приведен в таблице 4.

Таблица 4 - Анализ углеводородного состава бензиновой фракции крекинга ВГ на $Al(2,5)CaMM+HY$ в реакторе объёмом 300 мл при $\omega = 0,5 \text{ час}^{-1}$

Состав газа	500, °C	550°C	600°C
	%, моль.		
Парафины	7,3	4,7	3,6
Изопарафины	17,6	16,7	11,6
Аром. УВ	32,0	41,2	52,3
Нафтены	14,3	10,6	9,7
Олефины	28,8	26,7	22,6

Бензин, полученный в укрупнённом 300 мл реакторе, отличается повышенное содержание ароматических углеводородов. Увеличение температуры процесса от 500 до 550 и 600°C приводит к росту содержания ароматических углеводородов от 32,0 до 52,3%. При этом количество олефинов уменьшается от 28,8 и 22,6% мас.

Заключение

Полученные в результате испытаний данные дают основание полагать, что $Al(2,5)CaMM+HY$ -катализатор может быть использован для получения лёгких алкенов в условиях жесткого каталитического крекинга при достаточно высоких выходах бензина.

Работа выполнена по гранту Комитета Науки МОН РК 0220/ГФ4

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lahav N, Shani U, Shabtai J. (1978) Cross-Linked Smectites. III. Synthesis and Properties of Hydroxy-Aluminum-Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 26: 107-115.
- [2] Brindley GW, Sempels RE. (1977) Preparation and Properties of Some Hydroxy-Aluminium Beidellites, *Clay Minerals*, 12: 229-237.
- [3] Ding Z, Klopogge JT, Frost RL, Lu GQ, Zhu HY. (2001) Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications, *J. of Porous Materials*, 8: 273-293. DOI: 10.1023/A:1013113030912
- [4] Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянец Г.В. Слоистые силикаты как катализаторы // *Успехи химии*, 1988. - Т. 57, №2. - С. 204-227.
- [5] Fenelonov B, Derevyankin AYu, Sadykov VA. (2001) The characterization of the structure and texture of pillared interlayer materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 47: 359-368. DOI: 10.1016/S1387-1811(01)00398-5
- [6] Clinard Ch, Mandalia T, Tchoubar D, Bergaya F. (2003) Hrtm Image Filtration: Nanostructural Analysis of a Pillared Clay, *Clays and Clay Minerals*, 51: 421-429. DOI: 10.1346/CCMN.2003.0510408
- [7] Stacey MH. (1988) Alumina-pillared clays and their adsorptive properties, *Catal. Today*, 2: 621-631. DOI: 10.1016/0920-5861(88)85026-0
- [8] Tyagi B, Chudasama ChD, Jasra RV. (2006) Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques, *Appl. Clay Science*, 31: 16-28. DOI: 10.1016/j.clay.2005.07.001
- [9] Hernando MJ, Pesquera C, Blanco C, González F. (2001) Comparative Study of the Texture of Montmorillonites Pillared with Aluminum and Aluminum/Cerium, *Lanmuir*, 17: 5156-5159. DOI: 10.1021/la010157k
- [10] Jerónimo D, Guil JM, Corbella BM, Vasques H, Miranda A, Silva JM, Lobato A, Pires J, Carvalho AP. (2007) Acidity characterization of pillared clays through microcalorimetric measurements and catalytic ethylbenzene test reaction, *Appl. Catal. A: General*, 330: 89-95. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.07.013
- [11] Конькова Т.В., Алехина М.Б., Канделаки Г.И., Морозов А.Н. Адсорбционные свойства пилларированных глин // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014. -Т.50, №3. -С. 277-281.
- [12] Конькова Т.В., Алехина М.Б., Везенцев А.И., Соколовский П.В. Формирование и стабильность пористой структуры пилларированных глин// *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2016. - Т.52, №5. -С. 472-475.
- [13] Guil JM, Perdígón- Melón JA, Brotas de Carvalho M, Carvalho AP, Pires J. (2002) Adsorption microcalorimetry of

probe molecules of different size to characterize the microporosity of pillared clays, *Microporous and Mesoporous Materials*, 51: 145-154. DOI: [10.1016/S1387-1811\(01\)00477-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00477-2)

[14] Kürschner U, Seefeld V, Parlitz B, Geßner W, Lieske H. (1998) Catalytic activity and acidity of Al pillared clays and zeolites in different hydrocarbon reactions, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 65: 17-23. DOI: 10.1007/BF02475310

[15] Gyftopoulou ME, Millan M, Bridgwate AV, Dugwell D, Kandiyoti R, Hriljac JA. (2005) Pillared clays as catalysts for hydrocracking of heavy liquid fuels, *Appl. Catal. A: General*, 282: 205-214. DOI: [10.1016/j.apcata.2004.12.012](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.012)

[16] Sun Kou MR, Mendioroz S, Salerno P, Muñoz V. (2003) Catalytic activity of pillared clays in methanol conversion, *Appl. Catal. A: General*, 240: 273-385. DOI: [10.1016/S0926-860X\(02\)00466-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00466-0)

[17] Gil A, Korilli SA, Vicente MA. (2008) Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts, *Catalysis Reviews: Science Engineering*, 50: 153-221. DOI: 10.1080/01614940802019383

[18] Gil A, Korilli SA, Trujillano R, Vicente M.A. (2010) Pillared clays and related catalysts. Springer, Germany. ISBN: 978-1-4419-6670-4

[19] Eman AE (2013) Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry, *ARPN J. of science and technology*, 3: 356-375.

[20] Шадин Н.А., Закарина Н.А., Волкова Л.Д. (2015) Переработка утяжеленных вакуумных газойлей крекингом на бещеолитном и HCeY- содержащем катализаторах, нанесенных на алюминиевый столбчатый кальциевый монтмориллонит. Сборник трудов VII Междунар. научно-практ. конф.: Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии, Алматы, Казахстан. С. 487 - 490.

[21] ОСТ 38.01176-79 Катализаторы крекинга шариковые. Методы испытания. 1979-01-01.-М: Министерство нефтеперерабатывающий и нефтехимической промышленности СССР: Изд-во стандартов, 1979.-10 с.

REFERENCES

[1] Lahav N, Shani U, Shabtai J. Cross-Linked Smectites. III. Synthesis and Properties of Hydroxy-Aluminum-Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, **1978**, 26: 107-115.

[2] Brindley GW, Sempels RE. Preparation and Properties of Some Hydroxy-Aluminium Beidellites, *Clay Minerals*, **1977**, 12: 229-237.

[3] Ding Z, Klopogge JT, Frost RL, Lu GQ, Zhu HY. Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications, *J. of Porous Materials*, **2001**, 8: 273-293. DOI: 10.1023/A:1013113030912

[4] Rozengart M.I., V'junova G.M., Isaguljanc G.V. Advances in Chemistry [Uspehi himii], **1988**, 11: 22-27. (In Russ)

[5] Fenelonov B, Derevyankin AYU, Sadykov VA. The characterization of the structure and texture of pillared interlayer materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 47: 359-368. DOI: [10.1016/S1387-1811\(01\)00398-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00398-5)

[6] Clinard Ch, Mandalia T, Tchoubar D, Bergaya F. Hrtm Image Filtration: Nanostructural Analysis of a Pillared Clay, *Clays and Clay Minerals*, **2003**, 51: 421-429. DOI: [10.1346/CCMN.2003.0510408](https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510408)

[7] Stacey MH. Alumina-pillared clays and their adsorptive properties, *Catal. Today*, DOI: [10.1016/0920-5861\(88\)85026-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(88)85026-0), **1988**, 2: 621-631.

[8] Tyagi B, Chudasama ChD, Jasra RV. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques, *Appl. Clay Science*, DOI: [10.1016/j.clay.2005.07.001](https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.001), **2006**, 31:16-28.

[9] Hernando MJ, Pesquera C, Blanco C, González F. Comparative Study of the Texture of Montmorillonites Pillared with Aluminum and Aluminum/Cerium, *Lanmuir*, DOI: 10.1021/la010157k, **2001**, 17: 5156-5159.

[10] Jerónimo D, Guil JM, Corbella BM, Vasques H, Miranda A, Silva JM, Lobato A, Pires J, Carvalho AP. Acidity characterization of pillared clays through microcalorimetric measurements and catalytic ethylbenzene test reaction, *Appl. Catal. A: General*, DOI: [10.1016/j.apcata.2007.07.013](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.013), **2007**, 330: 89-95.

[11] Kon'kova TV, Alehina MB, Kandelaki G.I., Morozov A.N. Physicochemistry of the surface and protection of materials [Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov]. **2014**, 50: 277-281. (In Russ)

[12] Kon'kova T.V., Alehina M.B., Vezencev A.I., Sokolovskij P.V. Physicochemistry of the surface and protection of materials [Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov]. **2016**, 52: 472-475. (In Russ)

[13] Guil JM, Perdigón- Melón JA, Brotas de Carvalho M, Carvalho AP, Pires J. Adsorption microcalorimetry of probe molecules of different size to characterize the microporosity of pillared clays, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2002**, 51: 145-154. DOI: [10.1016/S1387-1811\(01\)00477-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00477-2)

[14] Kürschner U, Seefeld V, Parlitz B, Geßner W, Lieske H. Catalytic activity and acidity of Al pillared clays and zeolites in different hydrocarbon reactions, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1998**, 65: 17-23. DOI: 10.1007/BF02475310

[15] Gyftopoulou ME, Millan M, Bridgwate AV, Dugwell D, Kandiyoti R, Hriljac JA. (2005) Pillared clays as catalysts for hydrocracking of heavy liquid fuels, *Appl. Catal. A: General*, 282: 205-214. DOI: [10.1016/j.apcata.2004.12.012](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.012)

[16] Sun Kou MR, Mendioroz S, Salerno P, Muñoz V. Catalytic activity of pillared clays in methanol conversion, *Appl. Catal. A: General*, **2003**, 240: 273-385. DOI: [10.1016/S0926-860X\(02\)00466-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00466-0)

[17] Gil A, Korilli SA, Vicente MA. Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts, *Catalysis Reviews: Science Engineering*, DOI: 10.1080/01614940802019383. **2008**, 50:153-221.

[18] Gil A, Korilli SA, Trujillano R, Vicente M.A. (2010) Pillared clays and related catalyts. Springer, Germany. ISBN: 978-1-4419-6670-4

[19] Eman AE (2013) Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry, *ARPN J. of science and technology*, 3: 356-375.

[20] Shadin N.A., Zakarina N.A., Volkova L.D. (2015) Processing of weighted vacuum gas oils by cracking on zeolite-free and HCeY-containing catalysts deposited on aluminum columnar calcium montmorillonite. Proceedings of International scientific - practical Conference on Problems of innovative development of oil and gas industry, Almaty, Kazakhstan. [Sbornik trudov VII Mezhdunar. nauchno-prakt. konf.: Problemy innovacionnogo razvitija neftegazovoj industrii]. P. 487 - 490. (In Russ)

[21] OST 38.01176-79 Ball cracking catalyts. Methods of tests [OST 38.01176-79 Katalizatory krekinga sharikovyye. Metody ispytaniya]. Moscow, Russia, 1979. (In Russ)

Н.А. Закарина, Л.Д. Волкова, Н.А. Шадин, О.К. Ким

(Д.В.Сокольский атындағы "Жанармай, катализ және электрохимия институты" АҚ, Алматы қаласы)

ВГ КРЕКИНГІНДЕ ҮЛКЕЙТІЛГЕН РЕАКТОРДА АЛЮМИНИЙМЕН ПИЛЛАРЛЕНГЕН САММ НҮ- ЦЕОЛИТТИ КАТАЛИЗАТОРЫН СЫНАҚТАН ӨТКІЗУ

Түйін. Көлемі үлкейтілген 300 мл зертханалық реактордағы алюминиймен пилларирленген CaMM НҮ-цеолитті – Al(2,5)CaMM+НҮ катализаторында қатаң жағдайдағы ауыр вакуумды газойльды (ВГ) крекингілеу нәтижелері келтірілген. Крекинг шикізаты ретінде соңғы қайнау температурасы 534⁰С болатын Павлодар мұнайхимиялық зауытының вакуумды газойлі қолданылды. Процесс 500⁰С, 550⁰С және 600⁰С температураларда, шикізаттің көлемдік жылдамдығы 0,3 және 0,5 сағ⁻¹ және катализатор:шикізат қатынасы 6,0:1 жағдайында жүргізілді. Газ және сұйық фазаларға хроматографиялық сараптама жасалынды. Қатаң каталитикалық крекинг жағдайында газ фазасы құрамында пропиленнің шығымы жоғары болып, 29% жетуі мүмкін екені көрсетілді. Al(2,5)CaMM + НҮ катализаторын жеңіл алкендер шығымы жоғары болатын крекинг катализаторы ретінде қолдану мүмкіндігі көрсетілді.

Тірек сөздер: каталитикалық крекинг, вакуумды газойл, катализаторлар, октан саны, пилларирленген монтмориллонит

Сведения об авторах:

Закарина Н. А. - д.х.н, профессор, АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90;

Волкова Л.Д. - к.х.н, в.н.с., АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90;

Шадин Н.А. - phd, м.н.с., АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90;

Ким О.К. - к.х.н., с.н.с., АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 42 – 51

DC 530.145; 542.971.3

**I.A. Shlygina, A.R. Brodskiy, B.H. Khusain,
I.S.Chanysheva, V.I.Yaskevich, M.Z. Zhurinov**

ISC «Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolskiy», Almaty; Kazakhstan
e-mail: i.shlygina@ifce.kz

**QUANTUM CHEMICAL MODELING OF REAGENTS AND PRODUCTS
IN THE PROCESS OF SILOXANE AIRGEL FORMATION.
III. MOLECULAR VOLUMES OF ALCOXYHYDROXYSILOXANE
OLIGOMERS AND THEIR SPECIFIC WEIGHTS**

Abstract. The granular structure of some aero gels based on tetraethoxysilane was established by scanning electron microscopy. Absorption bands of valence and deformation CH - vibrations were observed in the IR spectra of some of the samples. Quantum chemical calculations using density functional theory have been carried out to investigate the structure of oligomers of alkoxyhydroxysiloxanes. Calculations were performed at B3LYP/6-31g (d', p') and B3LYP/6-311+G(d,p) levels. The volumes of molecules and the radii of the spheres formed in the solvent were determined. It was possible to show that the variation intervals of the specific gravities are: for siloxanes with hydroxy substituents $1.71 \div 2.15 \text{ g/cm}^3$, for ethoxysiloxanes $1.19 \div 1.64 \text{ g/cm}^3$, for ethoxyhydroxysiloxanes - $1.27 \div 1.55 \text{ g/cm}^3$. Thus, we can assume a higher specific gravity of hydroxy-substituted siloxane globules. The calculated values of the specific weights depend on the conformation and internal hydrogen bonds to a greater extent than on the basis sets.

Keywords: Quantum chemical calculations, molecular modeling, silicate air gel.

УДК 530.145; 542.971.3

**И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, И.С. Чанышева,
В.И. Яскевич, Б.Х. Хусаин, М.Ж. Журинов**

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы; Казахстан

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ И
ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛОКСАНОВЫХ
АЭРОГЕЛЕЙ. III. РАСЧЕТ ОБЪЕМА И УДЕЛЬНОГО ВЕСА
ОЛИГОМЕРОВ АЛКОКСИГИДРОКСИСИЛОКСАНОВ**

Аннотация. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что исследованные аэрогели на основе тетраэтоксисилана имеют зернистую структуру. При этом в ИК-спектрах ряда образцов наблюдаются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний СН. На основании этих результатов, построены модели олигомеров алкоксигидроксисилоксанов. и проведены квантово-химические расчеты методом ТФП с обменно-корреляционным функционалом B3LYP с базами 6-31g(d',p') и 6-311+g(d,p) с полной оптимизацией геометрии. Определены объемы молекул и радиусы сфер, образующихся

в растворителе в соответствии с моделью реактивного поля растворителя. Удалось показать, что интервал изменения удельных весов силоксанов с гидрокси-заместителями составляет $1,71 \div 2,15 \text{ г/см}^3$, для этоксисилоксанов - $1,19 \div 1,64 \text{ г/см}^3$, для этоксигидроксисиланов - $1,27 \div 1,55 \text{ г/см}^3$. Таким образом, наблюдается большая плотность гидрокси-замещенных силоксанов. Рассчитанные значения удельных весов зависят от конформации молекул и числа образовавшихся при оптимизации геометрии молекул водородных связей в большей степени, чем от увеличения базиса от $6-31g(d',p')$ до $6-311+g(d,p)$.

Ключевые слова: Квантово-химические расчеты, молекулярное моделирование, силикатный аэрогель.

Введение.

Для построения физической модели аэрогелей необходимо связать факты, полученные в исследованиях физическими методами, и результаты расчетов методами квантовой химии. Критерием качества модели могут быть её предсказания, которые можно проверить экспериментально. Структура аэрогеля определяется условиями золь-гель процесса, на первом этапе которого осуществляется гидролиз тетраэтоксисилана и дегидроконденсация его гидроксипроизводных, и затем образовавшийся золь эволюционирует до формирования геля [1]. Исследованию процессов гидролиза посвящено немало работ [2 - 7]. В том числе наши работы, посвященные термохимическим эффектам в реакции гидролиза [8-9]. В литературе имеются данные, касающиеся обсуждения физических свойств продуктов гидролиза и поликонденсации [10 - 11], а также особенностей структуры образующихся при поликонденсации продуктов [12 - 16]. Предлагаются модели структур макроуровня, построенные из олигомерных продуктов поликонденсации [17-18]. В настоящей работе в качестве одного из критериев модели макроуровня предлагается использование удельного веса молекулярных глобул силоксана.

Методы исследования

Исследование ряда образцов силоксановых аэрогелей методами ИК-спектроскопии (ИКС) и электронной сканирующей микроскопии (СЭМ), позволяют сделать некоторые заключения об их наноразмерной структуре. Расчеты проводились с помощью пакета программ G-09 методом DFT, с функционалом V3LYP и базисами $6-31g(d',p')$ и $6-311+g(d,p)$ [19 - 21]. Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии. Пакет программ G-09 позволяет проводить оценку объема молекулы методом Монте-Карло. Принадлежащим молекуле пространством считается то, в котором электронная плотность принимает значение большее, чем $0,00675e/\text{Å}^3$. В этом же расчете может быть получен радиус сферы R_0 , Å, рекомендуемый для учета растворителя методом РСМ.

Результаты исследования

На рисунке 1 приведены ИК-спектры аэрогелей синтезированных в различных условиях.

ИК-спектроскопия показала, что в образцах, чьи ИК-спектры приведены на рис. 1а и 1б не все этокси группы замещаются в тетраэтоксисилане в процессе гидролиза. На это указывает присутствие в спектрах полос поглощения отвечающих валентным ($2982, 2925, 2852 \text{ см}^{-1}$ – рис. 1а; $2973, 2930, 2858 \text{ см}^{-1}$ - рис. 1б.) и деформационным колебаниям ($1465, 1392 \text{ см}^{-1}$ – рис. 1а; $1458, 1392 \text{ см}^{-1}$ - рис. 1б) связей –С-Н в группах $-\text{CH}_2$, CH_3 углеводородной цепочки в предельных углеводородах. Исходя из интенсивности полос, можно полагать, что речь может идти, скорее всего, только об одной этокси-группе.

В тоже время, в случае образца на рис. 1в, отсутствие полос поглощения, связанных с валентными и деформационными колебаниями связей –С-Н в группах $-\text{CH}_2$, CH_3 углеводородной цепочки, напротив, свидетельствует о полной гидролизации тетраэтоксисилана.

На рисунке 2 приведены микрофотографии образцов аэрогелей.

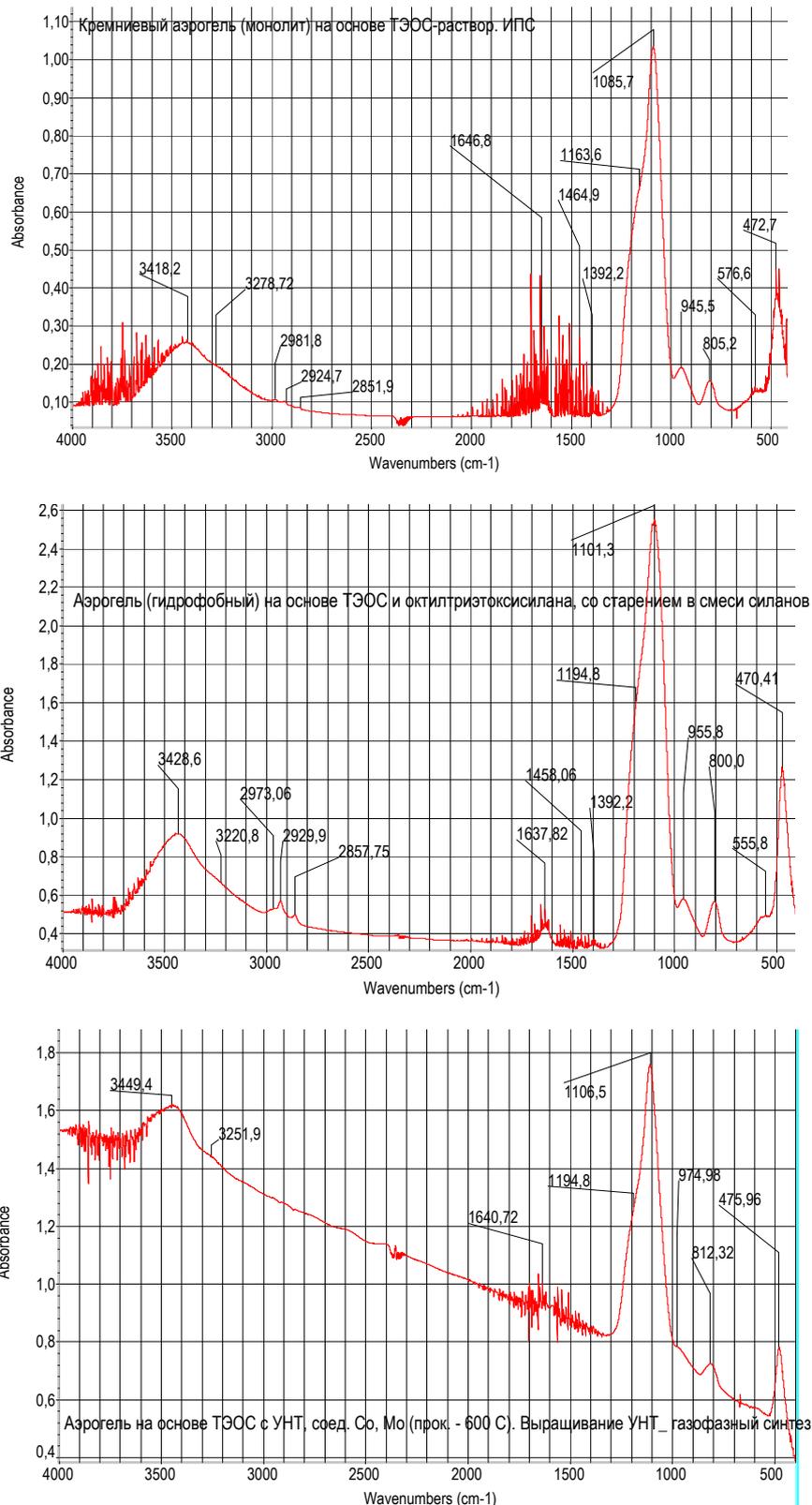


Рисунок 1 - ИК-спектры образцов аэрогелей на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) синтезированных в разных условиях.
 а - аэрогель (монолиты) на основе тетраэтоксисилана, растворитель изопропиловый спирт;
 б - аэрогель на основе тетраэтоксисилана и октилтриэтоксисилана, со старением в смеси силанов;
 в - аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста углеродными нанотрубками, соединениями Со и Мо, прокалкой при 600°С и выращиванием углеродных нанотрубок с помощью газозфазного синтеза.

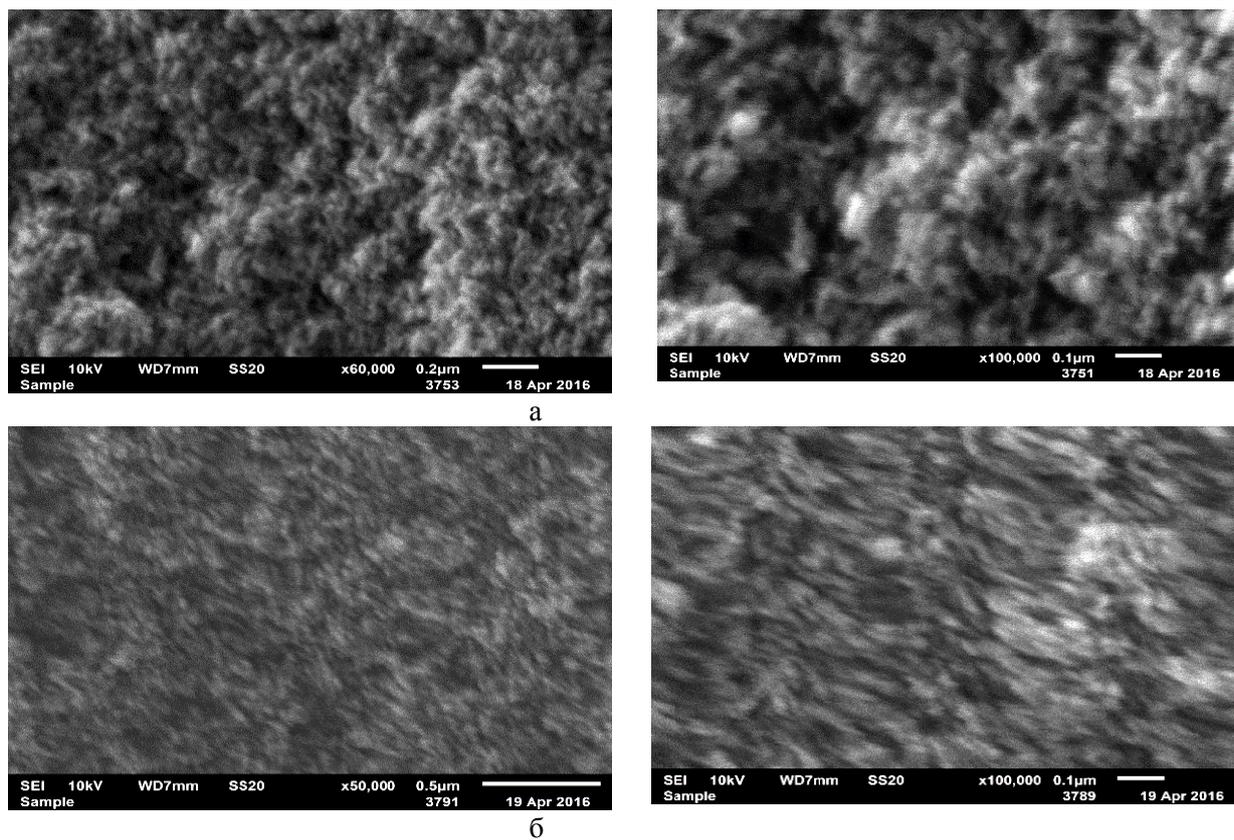


Рисунок 2 - Микрофотографии образцов аэрогелей при различных увеличениях
 а - аэрогель (монолиты) на основе тетраэтоксисилана, растворитель изопропиловый спирт; б - аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста углеродными нанотрубками, соединениями Co и Mo, прокалкой при 600°C и выращиванием углеродных нанотрубок с помощью газофазного синтеза

По данным СЭМ аэрогель имеет "зернистую" глобулярную структуру (рис.2). Зерна могут иметь как почти сферическую форму (рис.2а), так и сильно вытянутую (рис.2б) и походят на волокна (полимерные цепочки). Такая структура аэрогеля подтверждается сведениями из литературы [1 - 3].

Обсуждение результатов

Существенным критерием отбора молекулярных моделей силоксанов, помимо данных СЭМ и ИКС, может служить и удельный вес исследуемого материала. Аэрогели характеризуются очень низкими значениями удельного веса, который зависит не только от отношения объемов, занятых цепочками глобул и пространством между ними, но и от "удельного веса" самих глобул. Такое понятие можно использовать только условно, поскольку в соответствии с принципом неопределенности у молекулы нет четких границ. Однако удельный вес глобулы силоксана можно оценить по её молекулярному весу, делённому на молекулярный объём.

Удельный вес макроколичеств материала зависит от "упаковки" глобул (структуры аэрогеля) [17 - 18]. Понятие "упаковки" в данном контексте также достаточно условно. Структура аэрогеля формируется не только за счет взаимодействия между глобулами, но существенно зависит от взаимодействия с растворителем. В первом приближении можно считать, что после высушивания геля при сверхкритических условиях структура силоксановой сетки, возникшая при созревании в растворе, сохраняется. Учет влияния растворителя при построении подобных моделей зависит от специфики взаимодействия растворителя и растворенного вещества, и может проводиться в разных приближениях. Одним из наиболее употребляемых в квантовой химии методов учета растворителя является метод реактивного поля растворителя (PCM). При таком подходе рассматривается непрерывная среда растворителя с известной диэлектрической постоянной, в которой внутри вакуумной сферы с заданным радиусом находится молекула растворенного

вещества. Предположительно, изменение диаметра сферы в растворителе, в которую в модели вписаны молекулы силоксанов, может отражать видимые в СЭМ формы и размеры глобул.

Оптимизированные структуры молекул этокси- и гидроксисилоксанов рассматривались как прототипы глобул аэрогеля. При этом макро-модель аэрогеля предположительно должна представлять цепи глобул, которые могут быть связаны вандерваальсовыми взаимодействиями, водородными связями, и, возможно, ковалентными связями, образующимися при реакции дегидроконденсации между гидроксильными группами двух разных глобул.

Молекулярная структура самих глобул этоксигидроксисилоксанов, очевидно, зависит от условий протекания процессов гидролиза и конденсации: растворителя, pH, температуры. Образующиеся глобулы могут иметь линейное или циклическое строение, и быть в разной степени гидролизованными. Оптимальная пространственная структура одного олигомера может быть разной из-за возможности внутреннего вращения и образования водородных связей между гидроксильными группами внутри одной глобулы. При оптимизации геометрии мы определяли только один из локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии молекулы. Тем не менее, даже в этом случае можно проследить некоторые закономерности в изменении пространственных свойств, например, объемов мономолекулярных глобул в зависимости от числа атомов кремния в силоксановой цепи и степени гидролиза этоксисилоксанов.

При синтезе аэрогелей одним из наиболее применяемых растворителей является изопропанол. Этоксисилоксаны характеризуются лиофильными взаимодействиями с изопропанолом. Гидроксисилоксаны могут связываться водородными связями с молекулами воды, но при этом будут "выталкиваться" изопропанолом (который почти не смешивается с водой) в результате гидрофобных взаимодействий.

На рисунке 3 приведены оптимизированные в расчете B3LYP/6-3111+g(d,p) геометрические структуры гидроксисилоксана $\text{Si}_6\text{O}_5(\text{OH})_{14}$ (3а) и этоксисилоксана $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ (3б). В молекуле 3а, содержащей цепь из 6-ти атомов кремния и гидроксид-заместители, образуется 5 водородных связей. Она имеет объем, сравнимый с объемом молекулы, содержащей цепь из трех атомов кремния и этоксизаместители.

Информация об объеме молекул и о радиусе сферы внутри растворителя была получена с помощью пакета программ G-09 и представлена в таблицах 1 - 3.

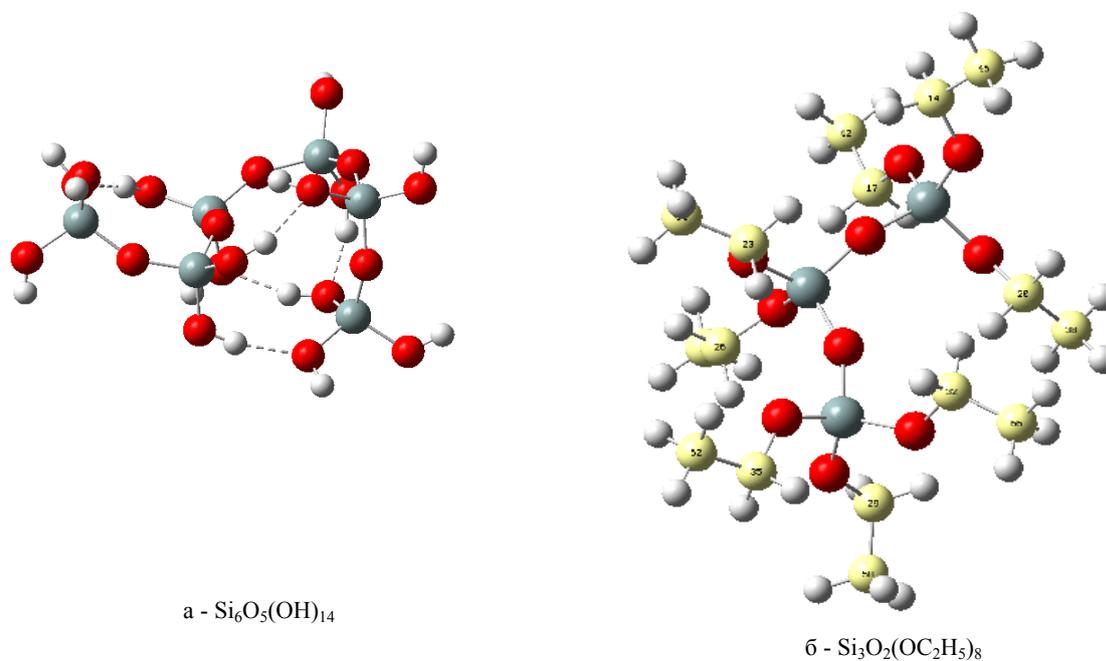


Рисунок 3 - Расчет структуры молекул методом B3LYP/6-311+g(d,p) с полной оптимизацией геометрии а) - молекула содержит 5 водородных связей, показанных штриховыми линиями, взаимодействие с молекулами воды не учтено; б). - молекула окружена гидрофобными группами. Желтым цветом обозначены атомы углерода, серый цвет - атомы кремния, красный - атомы кислорода, белый - атомы водорода

Из таблицы 1 следует, что молекулы гидроксисилоксанов, содержащие от 2 до 6 атомов кремния образуют частицы, характеризующиеся $D \sim 1$ нм, их удельный вес лежит в интервале $1,7 \div 2,6$ г/см³.

Таблица 1 - Объем, удельный вес и радиус сферы в растворителе олигомеров гидроксисилоксанов

Олигомеры силоксанов	М.в., г	М.о., см ³ /mol	d г/см ³	R ₀ , Å	D, Å	4/3πR ₀ ³ , Å ³
1	2	3	4	5	6	7
Гидроксисилоксаны - цепи						
Si ₂ O(OH) ₆	56+16+102=174	77,727	2,24	3,95	7,9	258,15
Si ₃ O ₂ (OH) ₈	84+32+136=252	147,183	1,71	4,77	9,2	454,61
Si ₃ O ₂ (OH) ₈ 6-311+g(d,p)	252	151,841	1,65	4,81	9,6	466,14
1	2	3	4	5	6	7
Si ₄ O ₃ (OH) ₁₀	112+48+170=330	153,299	2,15	4,83	9,7	471,99
Si ₅ O ₄ (OH) ₁₂	140+64+204=408	231,184	1,77	5,46	10,9	651,08
Si ₆ O ₅ (OH) ₁₄	168+80+238=486	201,983	2,40	5,24	10,5	602,67
Si ₆ O ₅ (OH) ₁₄ 6-311+g(d,p)	486	286,700	1,70	5,83	11,7	830,03
Гидроксисилоксаны - циклы						
Si ₂ O ₂ (OH) ₄	56+32+68=156	58,826	2,65	3,64	7,3	202,02
Si ₃ O ₃ (OH) ₆	84+48+102=234	112,378	2,08	4,40	8,8	356,8
Si ₃ O ₃ (OH) ₆ 6-311+g(d,p)	234	110,569	2,12	4,38	8,8	351,97
Si ₄ O ₄ (OH) ₈	112+64+136=312	167,121	1,87	4,95	9,9	508,05
Si ₅ O ₅ (OH) ₁₀	140+80+170=390	181,644	2,14	5,08	10,2	549,14
Si ₆ O ₆ (OH) ₁₂	168+96+204=468	225,416	2,08	5,42	10,8	666,94
М.в. – вес молекулы в граммах(грамм-моль) М.о. – объем молекулы в см ³ , молярный объем d г/см ³ - удельный вес молекулярной глобулы R ₀ , Å - радиус полости внутри растворителя D, Å – диаметр полости в растворителе						

Сравнение результатов двух расчетов с разными базисами (6-31G(d',p') и 6-311+G(d,p)) для молекулы Si₃O₂(OH)₈ показывает, что полученные значения удельного веса отличаются на 0,06 г/см³ и составляют 1,71 и 1,65 г/см³ соответственно. Для циклической молекулы Si₃O₃(OH)₆ различие значений удельного веса, рассчитанных с базисами 6-31G(d',p') (2,08 г/см³) и 6-311+G(d,p) (2,12 г/см³), также не велико и составляет (0,04 г/см³). При этом для молекулы Si₆O₅(OH)₁₄ в соответствующих базисах получены значения 2,40 и 1,70 г/см³. Такое различие (0,70 г/см³) связано с большей конформационной свободой молекулы Si₆O₅(OH)₁₄. При оптимизации геометрии в расчетах с разными базисами, в первом случае, в молекуле образовалось 6 водородных связей, а во втором - 5. Поэтому объем молекулы в первом случае меньше, а во втором - больше, соответственно отношение удельных весов обратное. Из этого следует, что рассчитанные значения удельных весов мономолекулярных глобул более существенно зависят от конформации молекул, чем от использованных базисов.

Полученные значения удельных весов молекулярных глобул гидроксисилоксанов близки к экспериментальным значениям плотности силикагелей (~ 2,2 г/см³). Если предположить, что структура силикагелей представлена плотноупакованными глобулами, то получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных.

В таблице 2 приведены значения объема и плотности линейных и циклических молекул этоксисиланов.

Как следует из таблицы 2, наблюдается некоторое различие в значениях удельного веса гидрокси- и этоксисилоксанов. Интервал изменения удельных весов молекул этоксисилоксанов составит $1,19 \div 1,64$ г/см³. Молекулярные веса цепных силоксанов с этокси-заместителями выше, чем с гидрокси-заместителями при одинаковом числе атомов кремния в цепи, но больше и молекулярные объемы. Так, для цепей, содержащих 3, 4 и 5 атомов кремния (расчет с базисом 6-

31G(d',p')) значения удельного веса для гидроксизамещенных составляют 1,71; 2,15 и 1,77 г/см³, а соответствующие значения для этоксизамещенных силанов - 1,19; 1,36 и 1,33 г/см³. Таким образом, неполный гидролиз тетраэтоксисилана в процессе получения аэрогеля может оказывать влияние на его удельный вес. Следует отметить лишь незначительное влияние базисного набора в расчетах молекулярных объемов в данном случае. Максимальное влияние диаметра сферы, занимаемой частицей в растворителе, найдено для Si₇O₆(OC₂H₅)₁₆. Оно составляет 17,5 Å, т.е. по величине приближается к размерам минимальных глобул, наблюдаемых экспериментально (2 нм).

Таблица 2 - Объем и плотность олигомеров этоксисиланов

Олигомеры силосанов	М.в., г	М.о., см ³ /mol	d г/см ³	R ₀ , Å	D, Å	4/3πR ₀ ³ , Å ³
Этоксисилосаны - цепи						
Si ₂ O(OC ₂ H ₅) ₆	56+16+270=342	261,269	1,31	5,67	11,34	763,55
Si ₂ O(OC ₂ H ₅) ₆ 6-311+g(d,p)	342	255,97	1,34	5,63	11,26	747,50
Si ₃ O ₂ (OC ₂ H ₅) ₈	84+32+360=476	398,369	1,19	6,45	12,9	1124,00
Si ₃ O ₂ (OC ₂ H ₅) ₈ 6-311+g(d,p)	476	401,522	1,18	6,46	12,9	1129,24
Si ₄ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₁₀	112+48+450=610	448,987	1,36	6,69	13,4	1254,20
Si ₅ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₁₂	140+64+540=744	566,293	1,31	7,19	14,38	1556,95
Si ₇ O ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₆	196+96+720=1012	750,227	1,35	7,85	17,5	2026,27
Этоксисилосаны - циклы						
Si ₂ O ₂ (OC ₂ H ₅) ₄	56+32+180=268	194,650	1,38	5,19	10,4	585,58
Si ₂ O ₂ (OC ₂ H ₅) ₄ 6-311+g(d,p)	268	177,728	1,51	5,05	10,1	539,46
Si ₃ O ₃ (OC ₂ H ₅) ₆	84+48+270=402	244,761	1,64	5,56	11,2	719,97
Si ₄ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₈	112+64+360=536	429,354	1,25	6,60	13,2	1204,26
Si ₄ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₈ 6-311+g(d,p)	536	431,121	1,24	6,61	13,2	1209,74
Si ₅ O ₅ (OC ₂ H ₅) ₁₀	140+80+450=670	501,842	1,34	6,93	13,9	1394,08
Si ₆ O ₆ (OC ₂ H ₅) ₁₂	168+96+540=804	585,714	1,37	7,26	14,5	1602,87

В таблице 3 приведены результаты для этоксигидроксисилосанов.

Таблица 3 - Объем и плотность олигомеров этоксигидроксисиланов

Олигомеры силосанов	М.в., г	М.о., см ³ /mol	d г/см ³	R ₀ , Å	D, Å	4/3πR ₀ ³ , Å ³
Этоксигидроксисилосаны - цепи						
Si ₂ O(OH) ₂ (OC ₂ H ₅) ₄	56+16+34++180=286	225,283	1,27	5,42	10,84	666,94
Si ₂ O(OH) ₄ (OC ₂ H ₅) _{2VIC}	56+16+68+90=230	148,057	1,55	4,78	9,56	457,48
Si ₂ O(OH) ₄ (OC ₂ H ₅) _{2VIC} 6-311+g(d,p)	230	111,850	2,06	4,40	8,80	356,82
Si ₂ O(OH) ₄ (OC ₂ H ₅) _{2GEM}	230	163,897	1,40	4,92	9,84	498,87
Этоксигидроксисилосаны - циклы						
Si ₂ O ₂ (OH) ₂ (OC ₂ H ₅) _{2VIC}	56+32+34+90 = 212	162,177	1,31	4,91	9,82	495,83
Si ₂ O ₂ (OH) ₂ (OC ₂ H ₅) _{2VIC} 6-311+g(d,p)	212	142,529	1,49	4,72	9,44	440,47
Si ₂ O ₂ (OH) ₂ (OC ₂ H ₅) _{2GEM}	212	145,511	1,46	4,75	9,50	448,92

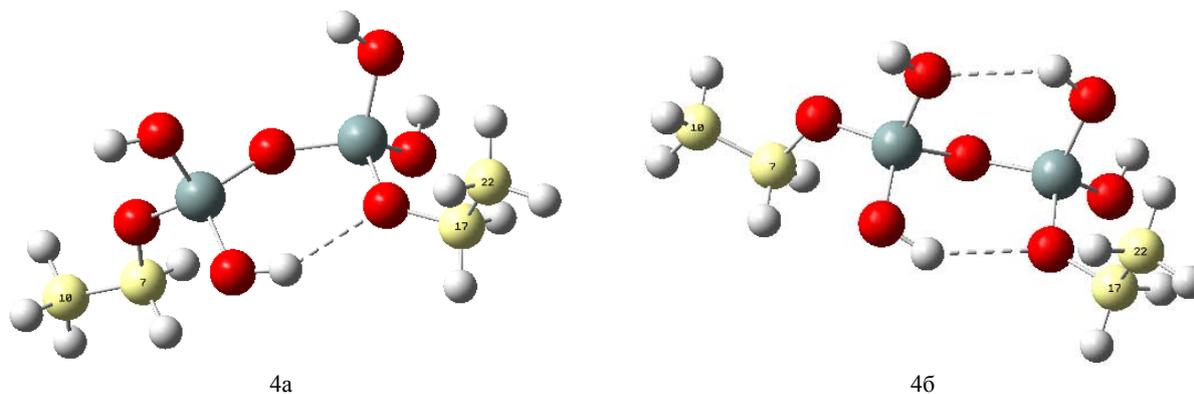
VIC, GEM - соответственно вицинальное и геминальное положение заместителей

Большинство расчетных значений удельного веса этоксигидроксисиланов лежат в интервале 1,27÷1,55 г/см³. Исключение составляет значение 2,06 г/см³, полученное в расчете с базисом 6-311+g(d,p) для Si₂O(OH)₄(OC₂H₅) с вицинальным положением гидроксильных групп.

В расчете с базисом 6-311+g(d,p) для этой молекулы наблюдается одна слабая водородная связь между атомом кислорода в силосановой группе Si - O - Si и атомом водорода гидроксильной группы OH (R_{O...H} = 2,149 Å, R_{OH} = 0,967 Å), рисунок 4а. Длина связи O-H

гидроксильной группы, участвующей в водородной связи, составляет $0,967 \text{ \AA}$, при этом длина аналогичной связи в свободных группах OH равна $0,960 \div 0,961 \text{ \AA}$.

Расчет с двухэкспонентным базисом (4б) приводит к геометрии молекулы с двумя очень слабыми водородными связями $R_{O\dots H} = 2,273 \text{ \AA}$ и $R_{O\dots H} = 2,254 \text{ \AA}$. Длины связей O-H гидроксильных групп, участвующих в водородных связях, составляют $0,968$ и $0,969 \text{ \AA}$, при этом длины связи OH в свободных гидроксильных группах составляют $0,962 \text{ \AA}$.



4а 4б
Рисунок 4 - Расчеты с полной оптимизацией геометрии методом B3LYP

с базисами 6-311+g(d,p) (4а) и 6-31G(d',p') (4б) структуры молекулы $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

а) - в молекуле образуется слабая водородная связь ($R_{O\dots H} = 2,149 \text{ \AA}$), показанная штриховой линией;

б) - в молекуле две очень слабые водородные связи $R_{O\dots H} = 2,273 \text{ \AA}$ и $R_{O\dots H} = 2,254 \text{ \AA}$

Желтым цветом обозначены атомы углерода, серый цвет - атомы кремния, красный - атомы кислорода, белый - атомы водорода

Объем молекулы $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, рассчитанный в трехэкспонентном базисе, получается меньше соответствующей величины, полученной в расчете с базисом 6-31G(d',p'), несмотря на то, что во втором случае больше внутримолекулярных водородных связей. Соответственно, удельный вес этой молекулы, определенный в рамках метода 6-311+g(d,p), составляет 2.06 г/см^3 .

Выводы:

В результате проведенных исследований удалось показать что:

- Интервал изменения удельных весов силоксанов с гидрокси-заместителями $1,71 \div 2,15 \text{ г/см}^3$. Для этоксисилоксанов этот интервал $1,19 \div 1,64 \text{ г/см}^3$. Большинство расчетных значений удельного веса этоксигидроксисилоксанов лежат в интервале $1,27 \div 1,55 \text{ г/см}^3$. Таким образом, наблюдается большая плотность гидрокси-замещенных силоксанов.

- Рассчитанные значения удельных весов мономолекулярных глобул существенно зависят от конформации молекул и числа образовавшихся при оптимизации геометрии молекул водородных связей.

- Увеличение базиса от 6-31g(d',p') до 6-311+g(d,p) в меньшей степени влияет на удельные веса глобул силоксанов, чем конформация образующей глобулу молекулы.

Можно полагать что полученные оценки удельного веса мономолекулярных глобул силоксанов можно будет использовать в тестировании алгоритмов для теоретического расчета возможных макроструктур аэрогелей.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена при поддержке ГУ "Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан" в рамках гранта 1931/ГФ4.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев. Наукова думка. 1973. 199 с.
- [2] Brinker C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effect on structure. Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 31-50 31.

- [3] Sefcik J. and Goddard W. A.. Thermochemistry of silicic acid deprotonation: Comparison of gas-phase and solvated DFT calculations to experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 24, pp. 4435–4443, 2001.
- [4] Phadungsukanan W., Shekar S., Shirley R., Sander M., West R. H., Kraft M.. First-Principles Thermochemistry for Silicon Species in the Decomposition of Tetraethoxysilane. Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering, University of Cambridge, Department of Chemical Engineering, Preprint ISSN 1473 – 4273, June 11, 2009.
- [5] Cheng X., Zhao Y. Theoretical study on the oligomerization mechanisms of bihydroxysilicone. *J Mol Model* (2016) 22: 211-220.
- [6] Van Der Vis M.G.M., Cordfunke E., Konings R. The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition *JOURNAL DE PHYSIQUE IV. Colloque C3, supplement au Journal de Physique* 11, Volume 3, 1993.
- [7] Fernandez L., Tuñón I., Latorre J., Guillem C., Beltrán A., Amorós P.. Tetraethylorthosilicate as molecular precursor to the formation of amorphous silica networks. A DFT-SCRF study of the base catalyzed hydrolysis. *J Mol Model* (2012) 18:3301–3310.
- [8] Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.. Квантово-химическое моделирование реагентов и продуктов в процессе формирования силоксановых аэрогелей. I. Гидролиз тетраэтоксисилана // Известия НАН РК, сер. хим. и техн. -2016. - № 6. - С.52-58.
- [9] Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.. Квантово-химическое моделирование реагентов и продуктов в процессе формирования силоксановых аэрогелей. II. Протонирование реагентов и продуктов в реакции гидролиза тетраэтоксисилана // Известия НАН РК, сер. хим. и техн. -2016. - № 6. - С.59-64.
- [10] Вовна В.И., Осьмушко И.С., Короченцев В.В., Шапкин Н.П., Тутов М.В.. Исследование электронной структуры поливинилсилоксана $(\text{CH}_2\text{CHSiO}_{1.5})_n$ методами РФЭС и квантово-химического моделирования в приближении ТФП. *Журнал структурной химии*, 2010, том 51, С.910-915.
- [11] Machado E.S., Silva D.A., de Almeida K.J., Felicissimo V.C.. Conformational analysis and vibrational spectroscopic studies of tetraethoxysilane and its hydrolysis products: A DFT prediction *Journal of Molecular Structure*. Vol. 1134, 15 April 2017, Pages 360–368.
- [12] Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО "Принта", 2008. - 172 с.
- [13] Шека Е.Ф., Маркичев И.В., Натканец И., Хаврюченко В.Д.. "Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнезёмов: неупругое рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах и компьютерное моделирование. *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 1996. том 27. вып.2. с.493-560.
- [14] Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. Вычислительное моделирование аморфного кремнезёма: 1. Моделирование исходных структур. Общие положения // *Журнал структурной химии*, 1994, т. 35, №2, с. 74 - 82.
- [15] Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. Вычислительное моделирование аморфного кремнезёма: 2. Моделирование исходных структур. Аэросил // *Журнал структурной химии*, 1994, т. 35, №3, с. 16 - 26.
- [16] Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. Вычислительное моделирование аморфного кремнезёма: 3. Моделирование исходных структур. Силикагель // *Журнал структурной химии*, 1994, т. 35, №3, с. 26 - 32.
- [17] Колнооченко А. В. Моделирование структур аэрогелей и массопереноса в них с применением высокопроизводительных вычислений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Москва 2013.
- [18] Меньшутина Н.В., Катаевич А.М., Смирнова И.. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния методом сверхкритической сушки. *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. Том 8. № 3. 2013 С. 49-55.
- [19] **Gaussian 09, Revision C.01**. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R. Normand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**. (In Eng)
- [20] Dunning T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**. 90. P.1007-1023 (In Eng)
- [21] Becke D. J. *J. Chem. Phys.* **1997**. 107. P.8554-8560 (In Eng)

REFERENCES

- [1] Neymark I.Ye., Sheynfayn R.YU. Silikagel', yego polucheniye, svoystva i primeneniye. Kiyev. Naukova dumka. **1973**, 199 s. (In Russ)
- [2] Brinker C.J.. *Journal of Non-Crystalline Solids* **100**, **1988**, 31-50 31 (In Eng).
- [3] Sefcik J. and Goddard W. A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2001**, 65, 24, 4435–4443 (In Eng).
- [4] Phadungsukanan W., Shekar S., Shirley R., Sander M., West R. H., Kraft M.. Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering, University of Cambridge, *Department of Chemical Engineering*, Preprint ISSN 1473 – 4273, June 11, **2009** (In Eng).
- [5] Cheng X., Zhao Y. *J Mol Model*, **2016**, 22: 211-220 (In Eng).
- [6] Van Der Vis M.G.M., Cordfunke E., Konings R. The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*. **1993**, C3, 11, 3, (In Eng.)

- [7] Fernandez L., Tuñón I., Latorre J., Guillem C., Beltrán A., Amorós P. *J Mol Model*, **2012**, 18, 3301–3310. (In Eng.)
- [8] Khusain B.KH., Shlygina I.A., Brodskiy A.R., Zhurinov M.ZH. *Izvestiya NAN RK, ser. khim. i tekhn.* **2016**, 6, 52-58 (In Russ).
- [9] Khusain B.KH., Shlygina I.A., Brodskiy A.R., Zhurinov M.ZH. *Izvestiya NAN RK, ser. khim. i tekhn.* **2016**, 6, 59-64 (In Russ).
- [10] Vovna V.I., Os'mushko I.S., Korochentsev V.V., Shapkin N.P., Tutov M.V. *Zhurnal strukturnoy khimii*, **2010**, 51, 910-915 (In Russ).
- [11] Machado E.S., Silva D.A., de Almeida K.J., Felicíssimo V.C. *Journal of Molecular Structure*, **2017**, 1134, 360–368 (In Eng.).
- [12] Chukin G.D. Surface Chemistry and Dispersed Silica Structure. *M.: Tipografija Paladin. OOO "Printa".* **2008**, 172 p. (In Russ.).
- [13] Sheka E.F., Markichev I.V., Natkanets I., Khavryuchenko V.D.. Physics of elementary particles and atomic nuclei. **1996**, vol 27. N.2. P.493-560. (In Russ.).
- [14] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. *Journal of Structural Chemistry*. **1994**, 35, № 2, P. 74–82. (In Russ.).
- [15] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., *Journal of Structural Chemistry*. **1994**, 35, 3, 16–26. (In Russ.).
- [16] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., *Journal of Structural Chemistry*, **1994**, 35, 3, 26-32. (In Russ.).
- [17] Kolnochenko A. V. Modelirovaniye struktur aerogelyey i masso-perenosa v nikh s primeneniyyem vysokoproizvoditel'nykh vychisleniy. Avtoreferat dissertatsii na soiskaniye uchenoy stepeni kandidata fiziko-matematicheskikh nauk, *Moskva* **2013** (In Russ).
- [18] Men'shutina N.V., Katalevich A.M., Smirnova I. *Sverkhkriticheskiye flyuidy. Teoriya i praktika*, Tom № **2013**, 8, 3, 49-55 (In Russ).
- [19] **Gaussian 09, Revision C.01**. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**. (In Eng).
- [20] Dunning T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90. P.1007-1023 (In Eng).
- [21] Becke D. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107. P.8554-8560 (In Eng).

И.А.Шлыгина, А.Р.Бродский, Б.Х.Хусайн, И.С.Чанышева, В.И.Яскевич, М.Жұрынов

«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ., Қазақстан

**СИЛОКСАН АЭРОГЕЛДЕР ҚАЛЫПТАСУ ПРОЦЕСІНІҢ РЕАГЕНТТЕР МЕН
ӨНІМДЕРДІҢ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУІ. ІІІ. АЛКОКСИСИЛИАН ОЛИГОМЕРЛЕРІНІҢ
КӨЛЕМІ МЕН НАҚТЫ САЛМАҒЫН ЕСЕПТЕУ**

Түйін. Тетраэтоксисилан негізіндегі аэрогельдер сканерлеу электронды микроскопиясы арқылы зерттелген, олардың түйіршіктелген құрамы анықталды. Кейбір үлгілердің ИҚ-спектрлерінде СН тобының валенттік және деформациялық тербеліс сіңіру жолақтары байқалады. Осы мәліметтер арқасында алкоксигидроксисилоксандар олигомерлерінің моделі құрастырылған және айырбас-функционалды B3LYP 6-31g(d',p') мен 6-311+g(d,p) базистерімен толық геометриясын оңтайландыру DFT (density functional theory) әдісі арқылы кванттық химиялық есептеулер жасалған. Молекулалардың көлемі мен сфералардың радиусы еріткіштің реактивті өріс моделіне сәйкес анықталған. Гидроксид-орынбасары бар силоксандардың нақты салмағының өзгеру аралығы 1,71-2,15 г/м³, этоксисилоксандардың 1,19-1,64 г/м³, алкоксигидроксисилоксандардың 1,27-1,55 г/м³ көрсетілген. Осылайша, гидроксидорынбасарлы силоксандардың үлкен тығыздығы байқалады. Есептелген нақты салмақтарының мәндері молекулалардың конформациясынан және молекулаларды оңтайландыру кезіндегі қалыптасқан сутегі байланыстардың санына егеменді базистің 6-311+g(d,p) дейін үлкейтуіне қарағанда.

Тірек сөздер: Кванттық химиялық есептеулер, молекулалық модельдеу, силикатты аэрогель.

Сведения об авторах:

Шлыгина Ирина Артемовна - канд.хим.наук, ВНС лаборатории физических методов исследования АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142. Телефон: 8727 2917919 (раб.), +77773035579, E-mail: iashlygina@mail.ru.

Бродский Александр Рафаэлевич - канд. хим.наук, ассоциированный профессор., зав. лаб. физических методов исследования АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 2917919 (раб.), +77777066713. E-mail: a.brodskiy@ifce.kz; albrod@list.ru.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 52 – 57

A. Issayeva¹, S. Aidarova¹, A. Sharipova¹, B. Mutaliev², D. Grigoriev³

¹Kazakh National Research Technical University after K.Satpayev, Almaty;

²M.Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent;

³Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research, Potsdam, Germany

*E-mail: isa-ase@mail.ru

**MICRO- AND NANOCAPULES WITH SHELL
OF POLYURETHANE / POLYUREA AND CORE FROM DCOIT
II. STUDY OF THE KINETICS OF RELEASE
OF DCOIT FROM MICRO- AND NANOCAPULES**

Abstract. Biofouling is any change (violation) of the structural and functional characteristics of an object caused by a biological factor. Biological factor means organisms or their communities, the impact of which on the object of technology or infrastructure violates its serviceable or efficient state.

Microencapsulation of biocides by interfacial polymerization to produce polyurea and polyurethane shells of capsules reduces its effective concentration required for use, and increases the period of activity [1].

This paper presents the synthesis of micro- and nanocontainers with a polyurethane / polyurea shell and with DCOIT cores, also release rate studies of DCOIT from microcontainers with a polyurethane/polyurea shell in the aqueous phase.

Key words: emulsion, micro- and nanocontainers, microencapsulation, emulsification, biocide, release kinetics

А.Б.Исаева^{1*}, С.Б.Айдарова¹, А.А.Шарипова¹, Б.Ж.Муталиева², Д.О.Григорьев³

¹Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева, Казахстан, г. Алматы;

²Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, Казахстан, г.Шымкент;

³Институт Фраунгофера для прикладного исследования полимеров (IAP), Германия, Потсдам/Гольм

**МИКРО- И НАНОКАПСУЛЫ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ
ПОЛИУРЕТАНА/ПОЛИМОЧЕВИНЫ И ЯДРОМ ИЗ DCOIT
II. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ DCOIT
ИЗ МИКРО- И НАНОКАПСУЛ**

Аннотация. Микрокапсулирование биоцидов межфазной полимеризацией с получением полимочевинных и полиуретановых оболочек капсул снижает их эффективную концентрацию, необходимую для применения, и увеличивает период активности [1].

В данной работе представлены изучение скорости высвобождения DCOIT (4,5-дихлор-2-п-октил-4-изотриазолин-3-он) из микроконтейнеров с оболочкой из полиуретана/полимочевины в водной фазе. Было экспериментально доказано что диффузия DCOIT сквозь оболочку микроконтейнеров из полиуретана и полимочевины является очень медленной.

Ключевые слова. эмульсии, микро- и наноконтейнеры, эмульгирование, микрокапсулирование, биоцид, кинетика высвобождения.

1. Введение

Биоповреждение материалов микроорганизмами происходит с участием не одной какой-либо группы, а с участием всех существующих видов микроорганизмов (бактерий, мицелиальных грибов, дрожжей и т. д.).

Являясь составной частью окружающей среды, эти микроорганизмы в силу специфики своей жизнедеятельности способны быстро адаптироваться к самым различным материалам и постоянно изменяющимся условиям. Практически все используемые в изделиях техники материалы подвержены повреждающему воздействию микроорганизмов — микробиологическому повреждению [2].

Применение биоцидных соединений — один из наиболее эффективных и распространенных способов защиты материалов от биоповреждений [2].

До 2008 года наиболее широко и успешно применяемым типом биоцидов служили оловоорганические соединения [3-5]. Однако ввиду их слабой биоразлагаемости, они, несмотря на низкую растворимость в водных средах, постепенно накапливались в пищевой цепочке морских организмов и попадали в морепродукты в опасной для здоровья человека концентрации. В результате было принято решение о полной остановке использования оловоорганических соединений в качестве биоцидов [6], а им на смену пришли другие, более экологичные вещества. Одним из классов таких веществ являются, например, различные биоциды на основе цинкорганических соединений [3,4,7,8]. Широко применяемыми стали также биоциды, использующие в качестве основного компонента соединения меди [3,4,7] и соединения серебра [3,4,9], хотя последние обладают сравнительно высокой стоимостью и экономически обоснованы только в тех случаях, когда другое решение не представляется возможным. Кроме того, в последнее время увеличивается внимание, уделяемое экологическим аспектам возрастающего применения наночастиц серебра и соединений меди в качестве антимикробных ингредиентов, их постепенного накопления в окружающей среде и негативным эффектам, вызываемых таким накоплением [7,10].

Постоянный поиск биоцидов с минимальным негативным воздействием на окружающую среду привел к созданию нового класса так называемых «зеленых» биоцидов, ярким представителем которых можно назвать соединения группы изотиазолинонов и среди них прежде всего 4,5-дихлор-2-п-октил-4-изотриазолин-3-он (DCOIT). Основные преимущества этого биоцида заключаются в том, что он обладает широчайшим спектром антимикробной активности при уже очень малых концентрациях [11-14], саморегуляцией концентрации в водных средах в виду его слабой водорастворимости [11,12,14,15] (и таким образом сбалансированностью и длительной возобновляемостью действия – sustainability), а также быстрой биоразлагаемостью [12-15] и в связи с этим низкой экологической вредностью.

Общее решение проблемы преждевременного обеднения биоцидом антимикробных покрытий было предложено на основе микро- и наноинкапсуляции активных ингредиентов перед их введением в лакокрасочную смесь и потом – в матрицу покрытия [16]. Такой подход является применимым как в случае DCOIT в качестве биоцида, так и для других «зеленых» биоцидов и может приводить к устранению некоторых недостатков в их применении, упомянутых выше. Так, микроинкапсуляция DCOIT для последующего введения в антимикробные гидрофобные покрытия, используемые для фасадов жилых строений [17] привела к существенному снижению его потерь из этих покрытий и к увеличению срока эксплуатации последних. Применение микроинкапсулированного DCOIT совместно с соединениями меди в покрытиях против морского биообрастания также увеличило длительность их эффективного использования и усилило эффект неорганического биоцида [18] (синергизм действия). Микрокапсулы, содержащие биоцид п-октилизоотиазолинон (OIT), были использованы в антимикробных (антигрибковых) покрытиях [19] для внутренних помещений.

2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы

В работе были использованы поливиниловый спирт с молекулярным весом около 9000 и 80% степенью гидролиза, глицерин, катализатор 1,4-диазобисцикло-2,2,2-октан (ДАБКО), мочевины и тетраэтанолпентамин (ТЭПА), изоцианатный преполлимер с молекулярным весом 400 и с содержанием изоцианатных групп 3,2, биоцид DCOIT, гексадекан (Все реагенты, использованные в настоящем исследовании производства фирмы Sigma-Aldrich Co.).

А также в работе были использованы диализные мешки с MWCO = 100000. Во всех экспериментах вода была очищена системой очистки Milli-Q. Удельное сопротивление воды составляло 18 МΩсм при 25°C.

2.2 Приготовление эмульсии и синтез микро- и наноконтейнеров

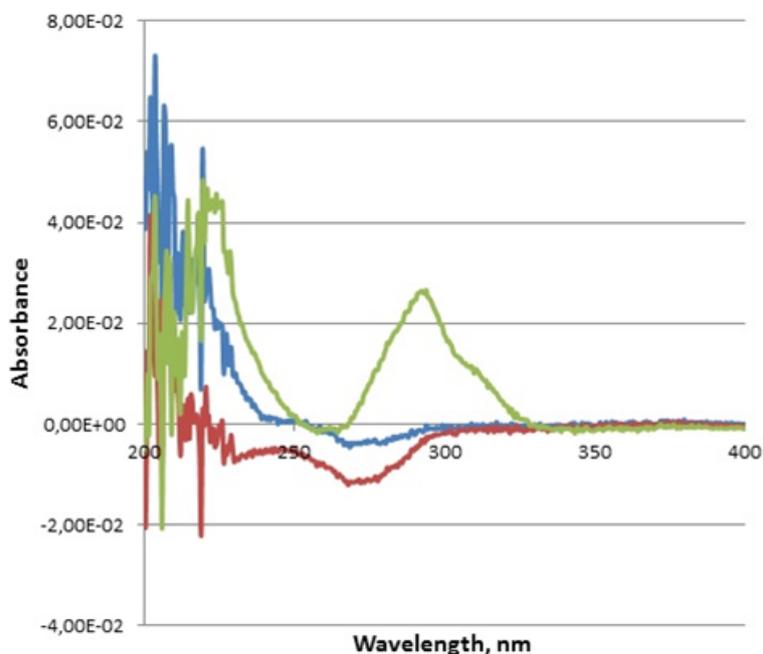
Приготовление эмульсии «масло-в-воде», синтез микро- и наноконтейнеров и их характеристика осуществлялись как описано в работе [20].

2.3 Методы исследований

2.2.1 Концентрация DCOIT определялась после высвобождения при помощи оптической спектроскопии (UV-Vis) в кюветках с длиной 10 см.

2.2.2 Методы измерения скорости высвобождения

Из свободно-диспергированных микроконтейнеров, полученных по описанной методике в работе [20], измерения скорости высвобождения DCOIT в водную среду производились при помощи двух методов. В первом случае микроконтейнеры с оболочкой из полимочевины и загрузкой биоцида DCOIT в ядре помещались в виде водной суспензии (pH = 7) с определенной концентрацией на дно колбы объемом 1 литр. Поверх этой водной суспензии наслаивался небольшой объем предельного углеводорода с длинной цепи, обеспечивающей его малую летучесть. Например, это мог быть нонан или декан, в то время как гептан или гексан не подходили ввиду их низкой температуры кипения и высокого давления насыщенных паров при комнатной температуре. Объем водной фазы составлял 700÷800 мл, в то время как объем углеводородной фазы выбирался в 15÷20 раз меньшим. С течением времени DCOIT постепенно высвобождался в водную фазу, но ввиду его низкой растворимости в воде, точный количественный анализ его в этой фазе сопровождался значительными трудностями и высокой относительной ошибкой. Чтобы сделать этот шаг проще, и использовалась вторая углеводородная фаза сверху. Так как растворимость гидрофобного DCOIT в углеводородах на несколько порядков превышает его растворимость в воде, но соотношение объемов этих фаз находилось в обратной зависимости, происходила постепенная экстракция биоцида в углеводород и концентрирование его там.



Синий спектр – 15мин; красный спектр – 60мин;
зеленый спектр – 17 час.30 мин

Рисунок 1 - Спектры DCOIT в нонане как функция времени при его постепенном высвобождении из капсул с оболочкой из полимочевины в установке с двухфазной системой

Таким образом, проводя последовательный отбор аликвот и учитывая соответствующие изменения объема углеводородной фазы, можно было измерять кинетику высвобождения биоцида в водную среду. В целях недопущения попадания микроконтейнеров непосредственно в углеводородную фазу, а также чтобы не повредить их целостность при длительном перемешивании, водная суспензия в нижнем слое колбы не перемешивалась и переход высвобождавшегося биоцида в углеводородную фазу происходил исключительно за счет его диффузии или конвективной диффузии.

Время от времени из углеводородной фазы отбиралась аликвота (как правило, объемом в 1 мл) и концентрация DCOIT в ней определялась при помощи оптической спектроскопии в видимом и примыкающими к нему ультрафиолетовом диапазоне на длине волны 291 нм, где DCOIT имеет один из самых сильных пиков поглощения (см. рис. 1).

Вторая установка для изучения кинетики высвобождения DCOIT в водную среду использовала микроконтейнеры с биоцидом, помещенные в диализный мешок, свободно свешивающийся в центр большого сосуда с водной фазой. При этом под мешком помещался магнит магнитной мешалки и вся водная фаза в сосуде интенсивно перемешивалась. В этом случае аликвоты отбирались непосредственно из водной фазы и концентрация DCOIT определялась спектроскопически для повышения точности измерений ввиду очень малой концентрации биоцида в воде.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты изучения кинетики высвобождения DCOIT при помощи первой установки приведены на рисунке 2. Как следует из данного графика, наблюдаемая кинетика высвобождения биоцида была исключительно медленной и даже при временах в несколько недель, концентрация биоцида, необходимая для его эффективного действия против микроорганизмов, не достигалась. Более того, с течением времени наблюдалось снижение оптической абсорбции на выбранной длине волн до кажущихся отрицательных значений. Такое поведение можно объяснить только при учете малой площади контакта покоящихся микроконтейнеров с водной фазой (без перемешивания) и тем самым очень малым эффективным их сечением высвобождения биоцида. Вторым фактором, снижающим концентрацию DCOIT в объеме водной фазы еще до его экстракции в углеводородную фазу является низкая стабильность DCOIT по отношению к УФ-свету и его довольно быстрая биоразлагаемость при концентрациях, далеких от достаточных для оказания антимикробного эффекта.

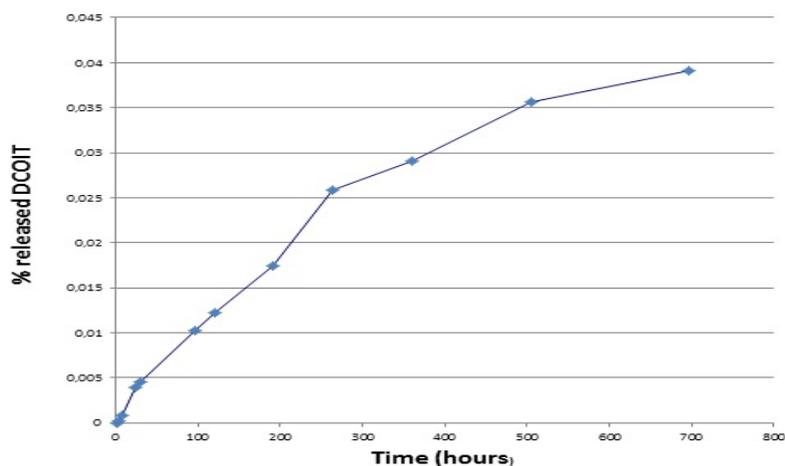


Рисунок 2 - Кинетика высвобождения DCOIT из капсул с оболочкой из полимочевины при измерениях в установке с двухфазной системой

Соответствующие результаты микроконтейнеров с биоцидом для изучения кинетики высвобождения DCOIT со второй установки приведены на рисунке 3.

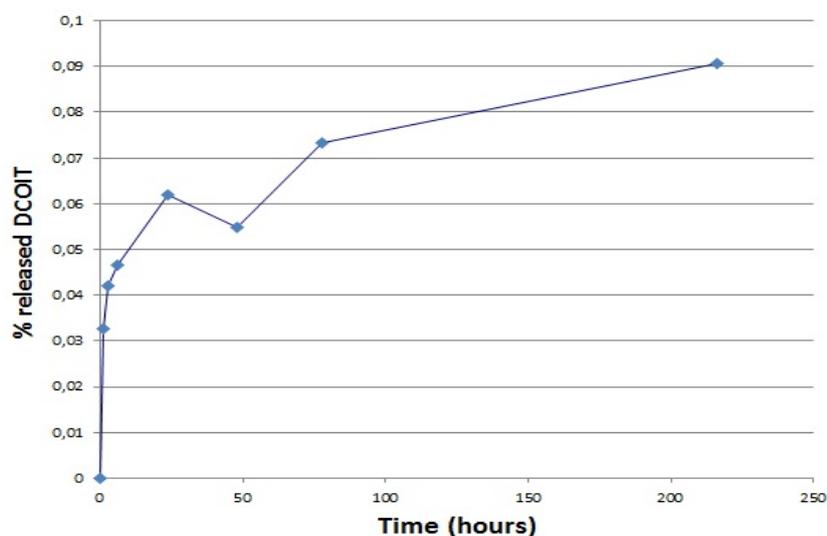


Рисунок 3 - Кинетика высвобождения DCOIT из капсул с оболочкой из полиуретана при измерениях на установке с диализным мешком и однофазной системой

Как видно из рисунка 3, и в этом случае концентрация биоцида в водной среде росла очень медленно (хотя и быстрее, чем при использовании установки с двухфазной системой) и не достигала ее микробиологически эффективного значения в течении разумного времени.

Заключение. На основании проведенных исследований было сделано заключение об очень медленной диффузии DCOIT в водной среде и его концентрация может заметно отличаться от необходимой для его эффективного антимикробного действия в течении определенного времени.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маркус Али, Линдер Чарльз. Патент. Инкапсулированные эфирные масла, 27.02.2009 - бюл.№6.
- [2] О.Н.Сахно, О.Г.Селиванов, В.Ю.Чухланов. Биологическая устойчивость полимерных материалов, Учебное пособие - Владимир - 2014.
- [3] I. Banerjee, R.C. Pangule, and R.S. Kane. Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms, *J. Adv. Mater* - 2011 – 23 – P.690-718.
- [4] C. Shan, W. JiaDao, C. HaoSheng and C. DaRong. Progress of marine biofouling and antifouling technologies, *J. ChineseSciBul* - 2011 - 56(7) - P.598-612.
- [5] <http://www.imo.org/Our-Work/Environment/AntifoulingSystems/Documents/FOULING2003.pdf>, last successful access on September 21st 2016.
- [6] https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/236102/8284.pdf, last successful access on September 23rd 2016.
- [7] <http://www.imo.org>.
- [8] D. Snyder, L. Barrett, and E. Sianawati. Antimicrobial Coatings Can they be effective against bacteria?, *Paint & Coating Industry (PCI)* - July 31, 2007.
- [9] H. Schmid. Antimicrobial additional functionalization of surfaces using nano-silver technology, Paper Nr.19, Papers of International conference „Advances in Coating Technology ACT’12“, Sosnowiec, Poland, 09th-11th October 2012.
- [10] J. Fabrega, S.N. Luoma, C.R. Tyler, T.S. Galloway, J.R. Lead, Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment// *Environment International* – 2011 - 37(2) – P.517-531.
- [11] M. Pallaske. The late notification of DCOIT for PT 8, an important contribution to the development of full organic wood preservatives for use class 4// Cost Action E37, Poznan, 08th to 09th May, 2006, <https://web.archive.org/web/20070927105403/http://www.bfafh.de/inst4/45/ppt/5dcoit.pdf>, last successful access on September 23rd 2016.
- [12] F.A. Guardiola, A. Cuesta, J. Meseguer and M. A. Esteban. Risks of Using Antifouling Biocides in Aquaculture// *Int. J. Mol. Sci.* – 2012 – 13 - P.1541-1560.
- [13] A.H. Jacobson, G.L. Willingham. Sea-nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organo tin antifoulants// *The Science of the Total Environment* 2000 – 258 – P.103-110.
- [14] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis. World wide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: are view// *Environment International* 30 – 2004 – P.235-248.
- [15] R.J.C.A. Steen, F. Ariese, B. van Hattum, J. Jacobsen, A. Jacobson. Monitoring and evaluation of the environmental

dissipation of the marine antifoulant 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (DCOIT) in a Danish Harbor// Chemosphere - 2004 – 57 – P.513-521.

[16] Marine Paint. University of Gothenburg Plant and Environmental Sciences// Annual Report – 2008.

[17] K. Breuer, F. Mayer, C. Scherer, R. Schwerd, K. Sedlbauer. Wirkstoff auswaschung aus hydrophoben Fassaden beschichtungen: verkapselte versus unverkapselte Biozid systeme// Bauphysik – 2012 - 34 (1) – P.19-23.

[18] E. Haslbeck. Microencapsulation of Biocides for Reduced Copper, Long-life Antifouling Coatings// ESTCP Project WP-0306, Final Report, Naval Surface Warfare Center, Carderock Division, West Bethesda, MD, USA (February 2007).

[19] M. Edge, K. Seal, N.S. Allen, D. Turner and J. Robinson. The Enhanced Performance of Biocidal Additives in paints and coatings, in: Industrial Biocides: Selection and Application// ed. By D.R. Karsa and D. Ashworth, RSC – 2002 – P.84-94.

[20] А.Б.Исаева, Д.О.Григорьев, А.А.Шарипова, А.Б.Тлеуова, С.Б.Айдарова. Микро- и нанокапсулы с оболочкой из полиуретана/полимочевины и ядром из DCOIT. I. Синтез микро- и нанокапсулы// Вестник НАН РК, 2017 в печати

А.Б.Исаева¹, С.Б.Айдарова¹, А.А.Шарипова¹, Б.Ж.Муталиева², Д.О.Григорьев³

1 Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы қ.;

2 М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент;

3 Полимерлерді қолданбалы зерттеуге арналған Фраунгофер институты (IAP), Германия, Потсдам/Гольм

ПОЛИУРЕТАН/ПОЛИМОЧЕВИНА ҚАБЫҚШАСЫМЕН ЖӘНЕ DCOIT ЯДРОСЫМЕН ҚАПТАЛҒАН МИКРО- ЖӘНЕ НАНОКАПСУЛАЛАР II DCOIT МИКРО- ЖӘНЕ НАНОКАПСУЛАЛАРДАН БӨЛІНІП ШЫҒУ КИНЕТИКАСЫН ЗЕРТТЕУ

Түйін. Биобүліну – бұл биологиялық фактордан болатын кез келген объектінің құрылымдық және функционалдық сипаттамасының бұзылуы. Биологиялық фактор ретінде әсері техника мен инфрақұрылымның жұмыс істеу қабілетін бұзатын ағзалар мен олардың қауымдастығы танылады.

Полиуретанды және полимочевиналы қабатты капсулалар алу бойынша фазааралық полимеризациялау арқылы биоцидтерді микрокапсулдау оның қолдануға қажетті эффективті концентрациясын төмендетеді және активтілік периодын арттырады [1].

Бұл жұмыста полиуретан/полимочевина қабықшасымен және DCOIT ядросынан құралған микро- және нанокапсулаларды синтездеу, сонымен қатар сулы фазада DCOIT полиуретан/полимочевина қабықшасымен қапталған микроконтейнерлерден бөлініп шығу кинетикасын зерттеу көрсетілген.

Тірек сөздер. эмульсия, микро- және наноконтейнерлер, микроинкапсуляциялау, эмульгирлеу, биоцид, бөлініп шығу кинетикасы

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 58 – 64

Y.Y. Nurmakhanov and S.S. Itkulova

D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
e-mails: yerzhan.nurmakhanov@gmail.com, s.itkulova@ifce.kz

**MODELING OF TECHNOLOGY OF STEAM-DRY
REFORMING OF METHANE OVER Co-CONTAINING
MULTICOMPONENT CATALYST**

Abstract. Technology described in this paper is directed to syngas production by combination of the steam and dry reforming of methane. The experimental data obtained during the long-term testing of the catalyst developed on a base of Co modified by transition metal (M) and supported on rare-earth metal oxide(R1) doped alumina – 5%Co-M(9:1)-5%R1/Al₂O₃ were used. Scheme of syngas production steam-dry reforming of methane and material and heat balances obtained by modeling of technology are presented.

Keywords: technology, modeling, catalyst, methane, carbon dioxide, syngas.

УДК .001.57; 665.644.4; 547.211; 546.264-31

Е.Е. Нурмаханов, Ш.С. Иткулова

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОГО
РИФОРМИНГА МЕТАНА НА Co-СОДЕРЖАЩЕМ
МНОГОКОМПОНЕНТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Аннотация. Технология, предлагаемая в данной работе, посвящена производству синтез-газа путем комбинированного углекислотного и парового риформинга метана – пароуглекислотному риформингу метана, с использованием данных, полученных в ходе длительного тестирования собственного разработанного катализатора на основе Co, модифицированного металлом переходного ряда (M) и нанесенного на сложнооксидную матрицу, состоящую из оксида алюминия, промотированной оксидом редкоземельного элемента (PЗЭ-1) – 5%Co-M(9:1)-5%PЗЭ-1/Al₂O₃. Приведены схема производства синтез-газа путем пароуглекислотного риформинга метана и материальные и тепловые балансы, полученные в ходе моделирования.

Ключевые слова: технология, моделирование, катализатор, метан, диоксид углерода, синтез-газ.

Введение

Начало 21-го столетия для мировой энергетики ознаменовалось возрастанием значения ископаемых углеводородных газов. В настоящее время активно ведутся исследования и разработка технологий переработки природного и попутного нефтяного газов.

Основным компонентом как природного, так и попутного газов является метан, концентрация которого в природном газе может достигать до 98%. В настоящее время доля природного газа в общем объеме производимой энергии составляет одну треть и по прогнозам к 2020 году составит 45-50%, оттеснив на второй план нефть и уголь [1]. Разведанные запасы природного газа на декабрь 2015 года в мире составили 186,9 трлн. куб.м., в том числе Казахстана – 0,9 трлн. куб. м., что составляет 0,5% от мировых запасов. Добыча природного газа в 2015 году составила 3,5 трлн. куб.м., в том числе в Казахстане – 12,4 млрд. куб.м. [2].

Для природного газа актуальной является задача его переработки в удобный для транспортирования продукт на месте его добычи. На решение этой проблемы направлена GTL технология (Gas-to-Liquid – газ-в-жидкость), в результате которой углеводородные, в основном природный и попутный нефтяной, газы, а в перспективе и биогаз, перерабатываются в высокоэнергетическую жидкость:

- синтетическую нефть с ультранизким содержанием серы и благоприятным содержанием углеводородных компонентов;
- газойль, используемый для получения дизельного топлива, практически не содержащий серы;
- керосин – топливо или добавка к нефтяному реактивному топливу с высокими эксплуатационными характеристиками;
- базовые масла, используемые для получения смазок для двигателей;
- парафины и церезины, используемые для производства синтетических моющих средств. Ими можно заменить их аналоги, получаемые на НПЗ из дефицитных керосиновых фракций переработки нефти.

Технология газ-в-жидкость (GTL) рассматривается как экономически обоснованная альтернатива газопроводам и возможность вывода газа отдаленных месторождений на рынки, что позволит утилизировать ПНГ, низконапорный и природный газы небольших месторождений [3]. Развитие данного направления сулит государствам огромные выгоды:

- улучшение экологической обстановки в районах добычи углеводородов;
 - социально-экономические выгоды (рабочие места, налоговые отчисления);
 - монетизация ценного энергетического сырья – природного и попутного нефтяного газов;
 - возможность формирования нового драйвера роста национальной экономики.
- Реализованные технологии GTL состоят из трех ступеней, каждая из которых является отдельным производством:
- получение синтез-газа из метана;
 - конверсия синтез-газа в синтетические жидкие углеводороды;
 - разделение и конечная переработка продуктов.

Синтез-газ, представляющий собой смесь H_2 и CO , является универсальным полупродуктом и служит сырьем для получения ряда химических и нефтехимических продуктов. Он также используется в металлургии [4]. Способы получения синтез-газа с составом, пригодным для синтеза Фишера-Тропша, путем углекислотного и пароуглекислотного риформинга метана были описаны в отчете прошлого года. В настоящем отчете будет описана и изучена паровая конверсия метана, как способ получения водородсодержащего газа (ВСГ).

В GTL технологии стадия производства синтез-газа является самой энерго- и капиталоемкой, на нее приходится более 70% затрат [3-9]. Технология, предлагаемая в данной работе, посвящена производству синтез-газа путем комбинированного углекислотного [10-17] и парового риформинга метана [18-20] – пароуглекислотному риформингу метана [17], проводимого с использованием собственного разработанного катализатора на основе Co , модифицированного металлом переходного ряда (M) и нанесенного на сложнооксидную матрицу, состоящую из оксида алюминия, промотированной оксидом редкоземельного элемента (PЗЭ-1) – $5\%Co-M(9:1)/Al_2O_3-5\%PЗЭ-1$. Технология получения синтез-газа была смоделирована с использованием программного обеспечения Aspen Hysys с заложенными общими принципами расчетов материально-тепловых балансов технологических схем с целью более реалистичного расчета материальных и тепловых балансов и учета потерь реагентов на каждой стадии процесса.

Данное программное обеспечение включает набор вспомогательных подсистем, обеспечивающих решение химико-технологических процессов, таких как:

- набор термодинамических данных по чистым компонентам (база данных) и средства, для выбора компонентов для описания качественного состава рабочих смесей;
- различные методы расчета термодинамических свойств (коэффициент фазового равновесия, энтальпия, энтропия, плотность, фугитивность паров и т.д.);
- набор моделей для расчета отдельных элементов технологических схем – процессов.

При моделировании процесса пароуглекислотной конверсии метана на основе базы данных Aspen Hysys для описания качественного состава рабочей смеси были выбраны следующие компоненты: метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород, вода.

Процесс получения синтез-газа пароуглекислотным риформингом метана включает 3 реакции, протекающих одновременно в реакторе:

- углекислотная конверсия метана (ур.1);
- паровая конверсия метана (ур.2);
- обратная реакция водяного сдвига (ур.3).



В ходе моделирования были сделаны следующие допущения:

- метан без примесей;
- диоксид углерода без примесей;
- процесс протекает без науглероживания катализаторов.

Допущения, принятые при расчете, соответствуют данным реального тестирования катализатора в течение 100 часов непрерывно в процессе пароуглекислотного риформинга с использованием чистых реагентов – метана и диоксида углерода, а также паров воды. Надо отметить, что в течение всего периода непрерывной эксплуатации науглероживания катализатора не происходило.

Термодинамические свойства были рассчитаны с использованием уравнения состояния Пенг-Робинсона, обычно применяемого при моделировании процессов переработки углеводородных газов и нефти.

Приведены материальные и тепловые балансы, полученные в ходе моделирования с учетом данных, полученных экспериментальным путем.

Результаты

Были использованы технологические параметры, соответствующие экспериментальным данным, полученным на 5%Co-M(9:1)/Al₂O₃-5%PЗЭ-1 катализаторе при пароуглекислотной конверсии в ходе реального тестирования: CH₄/CO₂ на входе соответствует соотношению 1:1, добавка паров воды – 20%, давление в реакторе – 1 атм, t=700°C, конверсия диоксида углерода – 91.3%, конверсия метана – 100%. При моделировании процесса применялся реактор-конвертор с производительностью установки по синтез-газу (основному продукту) ≈ 68 т/ч.

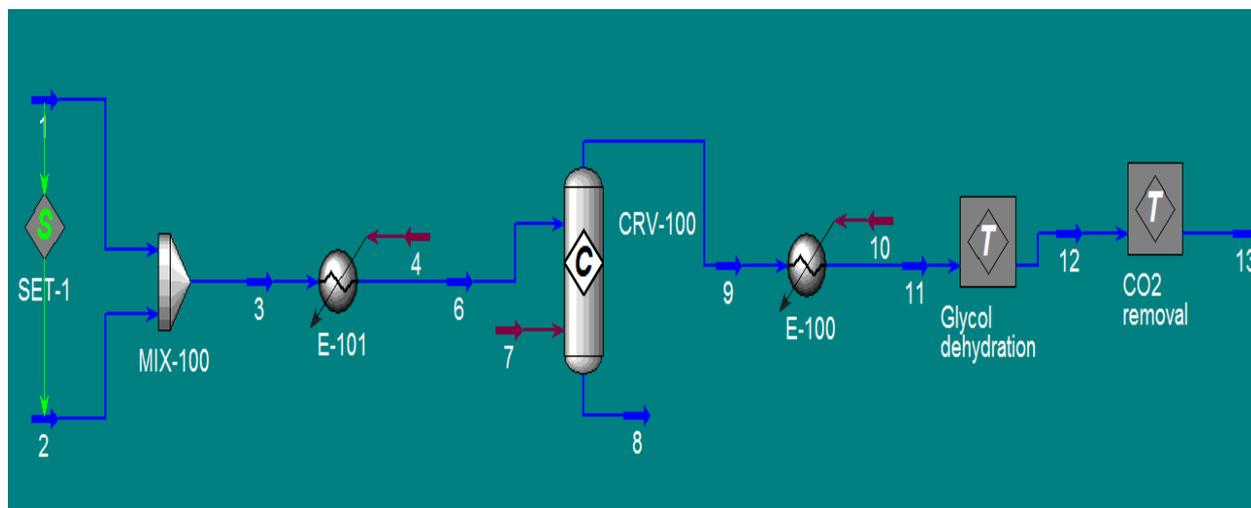


Рисунок 1 – Технологическая схема получения синтез-газа из метана путем пароуглекислотной конверсии

На рисунке 1 приведена технологическая схема получения синтез-газа из метана. Входные потоки газов 1 и 2, состоящие из смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ и паров воды, соответственно, поступают в смеситель *MIX-100*. Далее поток (3), представляющий собой смесь трех компонентов, нагревается до температуры 700°C (значение температуры соответствует показателю реального процесса пароуглекислотного риформинга метана на $5\%\text{Co-M}(9:1)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{PЗЭ-1}$ катализаторе) в теплообменнике *E-101* и поступает в реактор-конвертор *CRV-100*, загруженный катализатором $5\%\text{Co-M}(9:1)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{PЗЭ-1}$. Поток энергии 7 служит для поддержания температуры в реакторе. Выходящий поток 9 охлаждается в теплообменнике *E-100* до температуры 30°C . Вода, содержащаяся в продукте реактора конверсии, отделяется абсорбцией триэтиленгликолем, а непрореагировавший диоксид углерода – абсорбцией метанолом. Далее поток 13, представляющий собой смесь $\text{CO} + \text{H}_2$ с примесями CO_2 и H_2O , направляется на установку синтеза Фишера-Тропша.

В таблице 1 приведены технологические параметры входных потоков сырья, реактора и абсорберов H_2O и CO_2 , соответственно. Входной поток 1, состоящий из смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, соответствует реальному отношению $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$.

В таблице 2 представлен материальный баланс реактора пароуглекислотной конверсии метана, рассчитанный при моделировании по Aspen Hysys с учетом данных, полученных в ходе реального тестирования. Количество CH_4 и CO_2 на входе соответствует соотношению 1:1. Данные моделирования процесса демонстрируют, что выходящий поток из реактора-конвертора (давление в реакторе – 1 атм, $t=700^\circ\text{C}$) содержит, кроме синтез-газа с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 1.1$, непрореагировавший диоксид углерода и воду в количестве 4473,3 и 2367,5 кг/ч соответственно.

Таблица 1 – Технологические параметры процесса пароуглекислотной конверсии метана

Элемент технологической схемы	Параметр	Значение
Входной поток $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	Температура ($^\circ\text{C}$)	25
	Давление (кПа)	110,3
	Массовый расход (кг/ч)	70 000
	- метан (мас. %)	26,71
	- диоксид углерода (мас. %)	73,29
Входной поток H_2O	Температура ($^\circ\text{C}$)	180
	Давление (кПа)	110,3
	Массовый расход (кг/ч)	4200
Реактор пароуглекислотной конверсии	Температура ($^\circ\text{C}$)	700
	Давление (кПа)	101,3
Абсорбер H_2O	Температура ($^\circ\text{C}$)	32
	Давление (кПа)	5000
Абсорбер CO_2	Температура ($^\circ\text{C}$)	45
	Давление (кПа)	4400

Для процессов непрерывного действия, как правило, тепловой баланс рассчитывают на единицу времени. В таблице 3 представлен тепловой баланс реактора пароуглекислотной конверсии метана, полученных расчетным путем по Aspen Hysys.

Выходящий из реактора пароуглекислотной конверсии поток содержит, кроме H_2 и CO , непрореагировавший диоксид углерода и воду, последние в данной модели далее подвергали удалению и осушке соответственно.

В таблице 4 показан материальный баланс абсорбера после осушки синтез-газа. В данной работе при моделировании применена широко используемая стандартная технология осушки природного газа триэтиленгликолем (ТЭГ). Осушка триэтиленгликолем (ТЭГ) основана на следующем принципе: захват из газа влаги (воды) за счет водородных связей, образующихся между полярными молекулами ТЭГ и H_2O . Влажный газ, подаваемый в абсорбер, проходит через структурированный насыпной слой противотоком через ТЭГ до достижения точки росы. Насыщенный водой ТЭГ уводится с низа абсорбера на регенерацию. Полученную на стадии регенерации воду можно возвращать в цикл на стадию получения синтез-газа, а ТЭГ – обратно на стадию осушки. Содержание воды в очищенном потоке составляет менее 1%.

Таблица 2 – Материальный баланс реактора пароуглекислотной конверсии метана и сепаратора отделения воды

Затрачено	Кол-во, кмоль/ч	Кол-во, кг/ч	Получено	Кол-во, кмоль/ч	Кол-во, кг/ч
Метан	1165,6	18700,3	Водород	2432,9	4904,8
Диоксид углерода	1165,6	51299,8	Монооксид углерода	2229,6	62454,4
Вода (пар)	233,1	4199,9	Вода (пар)	131,5	2367,5
			Диоксид углерода	101,6	4473,3
Итого	2564,3	74200	Итого	4895,7	74200

Таблица 3 – Тепловой баланс реактора пароуглекислотной конверсии метана

Приход тепла, кДж/ч	Расход тепла, кДж/ч
$5,2 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^8$

Для удаления из синтез-газа непрореагированного диоксида углерода при моделировании применяли абсорбцию метанолом, являющегося хорошим растворителем CO_2 . Повышение давления в абсорбере и понижение температуры дает возможность резкого повышения эффективности работы установки за счет увеличения поглотительной способности метанола. На данной стадии моделирования применяли технологию, известную под названием «Ректизол» – высокоэкономичный процесс, применяемый для очистки газов с высокой концентрацией CO_2 . Материальный баланс абсорбера CO_2 представлен в таблице 5. В ходе осушки достигается 99% очистка от CO_2 .

Таблица 4 – Материальный баланс осушки выходящего из реактора потока газов

Затрачено	Кол-во, кмоль/ч	Кол-во, кг/ч	Получено	Кол-во, кмоль/ч	Кол-во, кг/ч
Водород	2432,9	4904,8	Водород	2432,8	4904,5
Монооксид углерода	2229,6	62454,4	Монооксид углерода	2229,3	62445,9
Вода (пар)	131,5	2367,5	Вода (пар)	0,18	3,2
Диоксид углерода	101,6	4473,3	Диоксид углерода	101,5	4469
			Отвод воды с примесями		
			Вода (пар)	131,3	2364,3
			Диоксид углерода	0,1	4,3
			Водород	0,1	0,3
			Монооксид углерода	0,3	8,5
Итого	4895,7	74200	Итого	4895,7	74200

Таблица 5 – Материальный баланс установки очистки потока от CO_2

Затрачено	Кол-во, кмоль/ч	Кол-во, кг/ч	Получено	Кол-во, кмоль/ч	Кол-во, кг/ч
CO_2	101,5	4469	CO_2	2,27	99,9
Водород	2432,8	4904,5	Водород	2366,3	4770,5
CO	2229,3	62445,9	CO	2135,1	59806,3
Вода (пар)	0,18	3,2	Вода (пар)	0	0
			Отвод CO_2 с примесями		
			CO_2	99,3	4369,1
			Водород	66,5	134
			CO	94,2	2639,6
			Вода (пар)	0,18	3,2
Итого	4763,8	71822,6	Итого	4763,8	71822,6

Т.о. результаты моделирования показывают, что очистка синтез-газа, выходящего из реактора-конвертора, от непрореагировавших диоксида углерода и воды достигается более 99%.

Выводы

Было проведено моделирование процесса пароуглекислотной конверсии метана в синтез-газ на 5%Co-M(9:1)/Al₂O₃-5%PЗЭ-1 катализаторе. В основу расчета были положены экспериментальные данные, полученные при длительном тестировании катализатора в условиях: CH₄/CO₂ на входе соответствует соотношению 1:1, добавка паров воды – 20%, давление в реакторе – 1 атм, t=700°C, конверсия диоксида углерода – 91.3%, конверсия метана – 100%, науглероживание отсутствует. Рассчитаны материальный и тепловые балансы процесса конверсии метана, осушки от воды и очистки от диоксида углерода. Результаты моделирования конверсии сырья в реакторе-конверторе демонстрируют, что при расходе сырья 18700,3 и 51299,8 кг/ч метана и диоксида углерода соответственно образуются 4904,8 и 62454,4 кг/ч водорода и оксида углерода соответственно. Потери при осушке и очистке от остатков диоксида углерода составляют менее 1%. Образующийся синтез-газ с соотношением H₂/CO=1.1 можно использовать далее, в частности, в процессе Фишера-Тропша для получения синтетических жидких углеводородов.

Авторы выражают благодарность МОН РК за финансирование работы, проводимой по проекту № 5433/ГФ4.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кириллов Н.Г., Белозерова Т.Б., Лазарев А.Н. Сжиженный природный газ и перспективы отечественного производства // Газохимия. – 2010. - № 6. - С. 23-29.
- [2] BP statistical review of world energy: BP, 2016 (www.bp.com)
- [3] Park D., Lee C., Moon D.J., Kim T. Design, analysis, and performance evaluation of steam-CO₂ reforming reactor for syngas production in GTL process // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. - V. 40. - P. 11785-11790.
- [4] Оостеркамп П. ванден, Вагнер Э., Росс Дж. Достижения в производстве синтез-газа // Российский химический журнал. – 2000. - № 1. - С. 34-42.
- [5] Кузнецов А.М., Савельев В.И., Бахтизина Н.В. Индустрия GTL: состояние и перспективы // Нефтепереработка и нефтепродуктообеспечение. Научно-технический вестник ОАО «НК «РОСНЕФТЬ» 2012. с. 44-49
- [6] Quinlan, C.W. et al. 2000. The Evolution of Gas-to-Liquids Technology and Industry Perspectives on its Environmental Benefits. 2000 World Gas Conference, Nice, France, 6–9 June.
- [7] Rostrup-Nielsen J.R., Christiansen L.J. Concepts in syngas preparation (Catalytic Science series). London: Imperial College Press. – 2011.
- [8] Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas // Catalysis Today. – 1995. - V. 23. - P. 3-15.
- [9] Восмериков А.В., Кудряшов С.В. Перспективные технологии химической переработки попутного нефтяного газа в ценные жидкие продукты // Газохимия. – 2010, - № 2, - С. 62-68.
- [10] Ross J. R. H. Natural gas reforming and CO₂ mitigation // Catal. Today. – 2005. – Vol. 100. – P. 151–158.
- [11] Jang W.J., Jeong D.W., Shim J.O., Kim H.M., Roh H.S., Son I.H., Lee S.J. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application // Applied Energy. – 2016. – Vol.173. – P. 80–91.
- [12] Takanabe K., Nagaoka K., Nariai K., Aika K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // J Catal. – 2005. – Vol. 232. – P.268-275.
- [13] Ruckenstein E., Wang H.Y. Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO₂ Reforming of CH₄ over Co/Al₂O₃ // J Catal. – 2003. – Vol. 205. – P. 289-293.
- [14] Edwards J.H., Maitra A.M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications // Fuel Process Technol. – 1995. – Vol. 42. – P. 269-289.
- [15] Ay H., Uner D. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 179. – P. 128–138.
- [16] Bradford M.C.J., Vannice M.A. CO₂ reforming of CH₄ // Rev. Catal. Eng. Sci. – 1999. – Vol. 41. – P. 1-42.
- [17] Itkulova S.S., Zakumbaeva G.D., Nurmakanova Y.Y., Mukazhanova A.A., Yermaganbetova A.K. Syngas production by biforming of methane over the Co-based alumina supported catalysts // Catalysis Today. – 2014 – Vol. 228 – P. 194–198.
- [18] Rostrup-Nielsen J.R. Catalytic Steam Reforming // Catalysis Science and Technology. Springer, Berlin, – 1984. – Vol. 5. – P.1-117.
- [19] Rostrup-Nielsen J.R., Dybkjaer I., Christiansen L.J. // Steam reforming opportunities and limits of the technology // NATO ASI Chemical reactor technology for Environmentally Safe Reactors and products. – P. 249-281.
- [20] Rostrup-Nielsen J.R., Bogild J. Steam reforming for Fuel Cells // Fuel Cells Technologies for Fuel Processing. – 2011. – V.4. – P. 49-71.

REFERENCES

- [1] Kirillov N.G., Belozerova T.B., Lazarev A.N. Szhizhennyi prirodnyy gaz i perspektivy otechestvennogo proizvodstva // *Gazohimija*. **2010**, 6, 23-29.
- [2] BP statistical review of world energy: BP, **2016** (www.bp.com)
- [3] Park D., Lee C., Moon D.J., Kim T. Design, analysis, and performance evaluation of steam-CO₂ reforming reactor for syngas production in GTL process // *International Journal of Hydrogen Energy*. **2016**, 40, 11785-11790.
- [4] Oosterkamp P. vanden, Vagner E., Ross Dj. Dostizheniya v proizvodstve sintez-gaza // *Rossiyskiy himicheskij zhurnal*. **2000**, 1, 34-42.
- [5] Kuznecov A.M., Savel'ev V.I., Bahtizina N.V.. Industriya GTL: sostojanie i perspektivy // *Neftepererabotka i nefteproduktoobespechenie. Nauchno-tehnicheskij vestnik OAO «NK «ROSNEFT»* **2012**, 44-49
- [6] Quinlan, C.W. et al. 2000. The Evolution of Gas-to-Liquids Technology and Industry Perspectives on its Environmental Benefits. *2000 World Gas Conference, Nice, France*, 6-9 June.
- [7] Rostrup-Nielsen J.R., Christiansen L.J. Concepts in syngas preparation (Catalytic Science series). *London: Imperial College Press*. **2011**.
- [8] Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas // *Catalysis Today*. **1995**, 23, 3-15.
- [9] Vosmerikov A.V., Kudrjashov S.V. *Gazohimija*. **2010**, 2, 62-68.
- [10] Ross J. R. H. *Catal. Today*. **2005**, 100, 151-158.
- [11] Jang W.J., Jeong D.W., Shim J.O., Kim H.M., Roh H.S., Son I.H., Lee S.J. *Applied Energy*. **2016**, 173, 80-91.
- [12] Takanabe K., Nagaoka K., Nariai K., Aika K. *J Catal.* **2005**, 232, 268-275.
- [13] Ruckenstein E., Wang H.Y. *J Catal.* **2003**, 205, 289-293.
- [14] Edwards J.H., Maitra A.M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications // *Fuel Process Technol.* **1995**, 42, 269-289.
- [15] Ay H., Uner D. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2015**, 179, 128-138.
- [16] Bradford M.C.J., Vannice M.A. *Rev. Catal. Eng. Sci.* **1999**, 41, 1-42.
- [17] Itkulova S.S., Zakumbaeva G.D., Nurmakanov Y.Y., Mukazhanova A.A., Yermaganbetova A.K. *Catalysis Today*. **2014**, 228, 194-198.
- [18] Rostrup-Nielsen J.R. *Catalysis Science and Technology. Springer, Berlin*, **1984**, 5, 1-117.
- [19] Rostrup-Nielsen J.R., Dybkjaer I., Christiansen L.J. *NATO ASI Chemical reactor technology for Environmentally Safe Reactors and products*. – P. 249-281.
- [20] Rostrup-Nielsen J.R., Bogild J. *Fuel Cells Technologies for Fuel Processing*. **2011**, 4, 49-71.

Е.Е. Нұрмақанов, Ш.С. Иткүлова

«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және Электрохимия Институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

**Со-ҚҰРАМДЫ КӨПКOMPONENTТІ КАТАЛИЗАТОРДА ЖҮРЕТІН МЕТАННЫҢ БУЛЫ
КӨМІРҚЫШҚЫЛДЫ РИФОРМИНГІ ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ МОДЕЛДЕНУІ**

Түйін. Осы жұмыста (М) ауыспалы қатар металымен модифицирленген және алюминий тотығынан тұратын күрделі тотық матрицасына қондырылған, сондай-ақ, сирек жер элементі тотығымен промотирленген 5%Со-М(9:1)-5%РЗЭ-1/Al₂O₃ жасалған катализаторын ұзақ тексеру жолында алынған мәліметтердің қолданылуымен ұсынылып отырған технология - метанның біріктірілген көмірқышқылды және булы көмірқышқылды жолымен алынатын синтез-газ өндірісіне негізделген. Моделдеу жолында алынған метанның булы көмірқышқылды риформингі жолымен алынатын синтез-газ өндірісінің сұлбасы, материалдық және жылулық балансы келтірілген.

Тірек сөздер: технология, моделдеу, катализатор, метан, көміртек қостотығы, синтез-газ.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 65 – 72

M.K. Kazankapova^{1*}, M.K. Nauryzbayev², B.T. Ermagambet¹, S.A. Efremov², W. Braida³¹LLP «Institute of coal chemistry and technology», Astana, Kazakhstan;²Al-Farabi Kazakh national university, The Center of Physical-Chemical methods of research and analysis, Almaty, Kazakhstan;³Stevens Institute of Technology, Center for Environmental Systems, Hoboken, USAE-mail: coaltech@bk.ru**RESEARCH OF BIOREMEDIATION OF OIL-CONTAMINATED SOILS USING MICROORGANISMS IMMOBILIZED ON SCHUNGITE SORBENTS**

Abstract. Bioremediation of oil-polluted natural objects using oil degrading microorganisms immobilized on schungite sorbents was investigated in laboratory conditions. The data of microorganisms isolated from soil contaminated by oil sludge, which accumulate in reservoirs of the Almaty region are presented for the first time. The isolated active strains of microorganisms were screened and identified (*Pantoea vagans*, *Pantoea ananatis*). Immobilization of oil degrading bacteria cells on shungite sorbents from Kazakhstan (“Bakyrchik” field) and Russia (“Zazhogino” field) was studied. Sorption and destructive activity of bacteria strains was investigated. The results of chromatographic analysis and IR spectroscopy confirm that microorganisms (*Pantoea vagans*, *Pantoea ananatis*) provide effective adsorption-biological soil purification from oil.

Key words: Immobilization, adsorption, biosorbent, microorganism, schungite, oil.

ӨОЖ: 34.27.39:34.27.51:70.25.17

М.К. Қазанқалова^{1*}, М.К. Наурызбаев², Б.Т. Ермағамбет¹, С.А. Ефремов², В. Брайда¹¹«Көмір химиясы және технология институты» ЖШС, Астана қ, Қазақстан;²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеу және талдау орталығы, Алматы қ, Қазақстан;³Стивенс Технологиялық институты, Экологиялық жүйелер орталығы, Хобокен қ., АҚШ**МИКРОАҒЗАЛАРМЕН ИММОБИЛИЗДЕНГЕН ШУНГИТ СОРБЕНТТЕРІН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ МҰНАЙМЕН ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТЫҢ БИОРЕМЕДИАЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ**

Аннотация. Зертханалық жағдайда мұнай тотықтырғыш микроағзалармен иммобилизацияланған шунгит сорбенттерін қолдану арқылы мұнаймен ластанған топырақтың биоремедиациясы жүргізілді. Алматы облысының шлам жинақтаушы қоймасындағы мұнаймен ластанған топырағынан бөлініп алынған микроағзалар жайлы алғаш рет мәлімет берілді. Бөлінген активті микроағза штамдарына скрининг және идентификация жасалды (*Pantoea vagans*, *Pantoea ananatis*). Мұнай тотықтырғыш бактерия клеткаларының Қазақстан («Бақыршық» кен орны) және Ресей («Загогино кен орны) шунгит сорбенттеріне иммобилизациясы қаралды. Микроағза штамдарының сорбциялық және ыдырату белсенділіктері зерттелді. Хроматографиялық және ИК-спектроскопиялық талдау нәтижелері негізінде, мұнаймен ластанған топыраққа енгізілген микроағза-деструкторлардың көрсетілген түрлерінің (*Pantoea vagans*, *Pantoea ananatis*) топырақ құрамындағы мұнай өнімдерін белсенді түрде адсорбционды-биологиялық тұрғыдан тазартатыны анықталды.

Тірек сөздер: иммобилизация, адсорбция, биосорбент, микроағза, шунгит, мұнай.

Кіріспе. Ғаламдық мәселелердің бірі – су және топырақ қабатының мұнай және мұнай өнімдерімен ластануы, ал мұнаймен ластанған объектілерді қалпына келтірудің жаңа технологияларын жасап шығару және жетілдіру басым бағыттардың бірі. Мұнай өндіруші және мұнай өңдеуші өнеркәсіптер Қазақстан экономикасының басты құраушыларының бірі болып табылады. Олардың орналасқан аймақтарында жер асты және жер үсті суларының, топырақтың мұнай өнімдерімен, беттік белсенді заттармен, әртүрлі химиялық реагенттермен ластануы салдарынан химиялық және микробиологиялық құрамдарының өзгеруі адам мен жануарлар әлемінің өмір сүру ортасына қауіп туғызуда [1]. Мұнай көмірсутектерінің өзгерісі кезінде микробиологиялық ыдырауға тұрақты, қауіпті канцерогенді және мутагенді қасиеттерге ие уытты қосылыстар түзілуі мүмкін [2].

Мамандардың пайымдауы бойынша, мұнай өнеркәсібінде өндірілетін мұнайдың барлық көлемінің 3,5 %-ы жоғалады, соның ішіндегі ластағыш заттардың айтарлықтай үлкен бөлігі – 75 %-ға дейін атмосфераға, 20%-ы – су көздеріне және 5%-ы – топыраққа түседі. Құбырлардағы апатты жою кезінде қолданылатын әдістердің бірқатары экологиялық қауіпті одан әрі өршітеді. Қазіргі таңда мұнай төгінділерін тазартудың негізгі әдісі механикалық жинау, бірқатар жағдайда сорбенттерді қолдану арқылы соңында жағу, болмаса құм немесе торфпен көму әдістері жиі қолданылады. Нәтижесінде аймақ уытты және канцерогенді жану өнімдерімен ластанады. Жандыру (әсіресе топырақ бетінде) қоршаған ортаны тазартудың ең қауіпті түрі болып табылады, өйткені мұнайдың толық жанбауының нәтижесінде тұрақты канцерогенді заттар пайда болып, олар көп аймаққа тарап, өсімдік пен жануарлар қауымдастығының қоректік тізбегіне түсіп, нәтижесінде жергілікті тұрғындарда онкологиялық аурулардың пайда болуына әкеледі.

Тұрмыстық, шаруашылық қызмет нәтижесінде топырақтың мұнай және мұнай өнімдерімен ластануы қоршаған ортаға әсер ететін маңызды факторлардың бірі. Топырақ жабыныландырудың негізгі элементі - «экологиялық соққыны» ең бірінші болып қабылдайды. Механикалық бұзылу мен химиялық ластануға байланысты мұнай-газ кешендерінің негізгі экологиялық мәселелерінің бірі топырақтың біртіндеп деградациялануы. Мұнай өнімдері топырақтың жоғары адсорбциялық қабілетіне байланысты ұзақ уақыт топырақта сақталынады, осы арқылы оның физика-химиялық және биологиялық қасиеттерін өзгертеді. Мұнаймен ластану микробиологиялық және биохимиялық үрдістерді басады, биоценоз құрылымын, топырақ түзу үрдістерінің активтілігінің өзгеруін туындатады [3,4]. Табиғатқа мұнай және газ құбырларындағы апаттар айтарлықтай залал тигізеді. Осылайша, мұнай құбырының бір жарылысында орташа есеппен 2 т мұнай төгіледі, бұл 1000 м³ жерді жарамсыз етеді, ал газконденсат құбырындағы апат нәтижесінде 2 млн. т/жылына мұнай төгіледі. Мұнайдың апаттық төгінділері техногенді шөлдердің қалыптасуына әкеледі, көптеген зерттеушілердің пікірі бойынша олардың өздігінен қалпына келу үрдісі 15-25 жылға созылады [5-8].

Айтарлықтай бұзылған жерлер құрғап, тақырлар пайда болады, сортаңдану үдерістері жоғарылайды. Техногенді-бұзылған топырақтардың гранулометриялық құрамы туралы мәліметтер шаңданудың жоғары дәрежесін, гумус горизонтының шаңды-лайлы құрамын және топырақтың карбонатталу дәрежесінің артқанын айғақтайды. Мұнай және мұнай өнімдерімен ластанған топырақтың химиялық талдауының нәтижелері бойынша мұнаймен ластанған топырақта азотты нитрат 1,5-2,0 есе аз жинақталатыны, топырақ суының рН-ы және топырақ фермент белсенділігінің қарқындылығы төмендейді. Осылайша мұнай топыраққа түсе отырып, кейде қайтымсыз өзгерістерге әкеледі, бұл ретте жағымсыз табиғи үдерістер: топырақ эрозиясы, дефляция, криогенез күшейеді [9].

Қазіргі таңда мұнай және мұнай өнімдерімен ластанған объектілерді тазартудың негізгі әдісі ретінде төгілген мұнайды механикалық немесе физика-химиялық жолмен тазалап, топырақтағы қалған мөлшерін мұнайототықтырғыш микроағзаларды қолдану арқылы биоыдыратуға негізделген биологиялық тазалауды айтуға болады. Алайда бүгінгі таңдағы биопрепараттар әртүрлі өңірлердің топырақ-климаттық жағдайларына байланысты қажетті белсенділік көрсете алмай отыр, сондықтан өте үлкен көлемді мұнай төгінділерін тазартуда аборигенді штамдарды іздеп, бөліп алу және жаңа препараттар жасау қажеттілігі туындайды.

Қазіргі таңда мұнай ластағыштарын жоюдың биодеструктивті және сорбциялық әдістерінің жетістіктерін біріктіретін биосорбенттерді қолдануға негізделген жаңа, жоғары эффективті

технологияларға ерекеше көңіл бөлінуде. Биодеструктивті сорбенттер адсорбцияланған мұнай ластағыштарын биологиялық жолмен ыдыратады. Нәтижесінде ластағышты эффективті түрде тазалайды. Табиғи жағдайларда микроағзалардың көпшілігі топырақтың минералды бөліктеріне, көл, өзен, теңіздің тереңдік шөгінділеріне, өсімдіктің тамырының жерге бекіну аймақтарында тіршілік етеді, көбейеді және әртүрлі биологиялық белсенділік көрсетеді. Сондықтан ластанған сулы ортаға енгізілген микроағза – ыдыратушылардың дамуына оңтайлы жағдай жасау және олардың сол ортада ұзақ уақыт бойы тіршілік етуін қамтамасыз ету үшін алдын ала ыдырамайтын тасымалдаушыларда жасушалардың иммобилизациясы қолданады.

Бірақтар көміртекті материалдарды (микроағза тасымалдаушы) алудың көзі ретінде Қазақстанда өндірістік дәрежеде пайдалануға қоры жеткілікті шунгит жыныстарын қолдануға болады. Қазақстан шикізатының жаңа көміртекті материалдарды алудың фундаменталды және технологиялық негіздерін жасаудың маңыздылығы жоғары. Технологияның талаптарын қанағаттандыратын және алдын ала қасиетке ие тасымалдағыш-микробты жасуша жұбын таңдау арқылы әртүрлі ластағыштардан топырақ және су объектілерін тазалау үрдістерінде қолданылатын жоғары эффективті биосорбенттерді алуға болады. Экожүйенің техногенді ластануын шешуге, сонымен қатар оларды тазалайтын биосорбенттерді жасауға бағытталған жұмыстың тақырыбы өзекті болып табылады.

Тәжірибе. Зерттеудің нысаны ретінде «Бақыршық» (Қазақстан) және «Загогино» (Ресей) кен орындарынан алынған шунгит жыныстары; Алматы облысының шламынан бөлініп алынған микроағза штамдары: *Sh-3 (Pantoea vagans)*, *Sh-4 (Pantoea ananatis)* қолданылды.

ДНҚ KateWilson әдісімен бөлініп алынды [10]. ДНҚ концентрациясы спектрофотометриялық әдіс арқылы NanoDrop спетрофотометрінде 260 нм толқын ұзындығында зерттелді, сонымен қатар электрофоретикалық әдіспен ДНҚ сапасы бағаланды.

Шунгит көміртеқминералды сорбентті көбікті флотация әдісімен байытылған шунгит концентратынан алынды. Сорбенттер (шунгит) 1г өлшеп алынып сыйымдылығы 250 мл колбаларға орналастырылды. 100 мл дистилденген су қосылып 1атм.қысымда 30 мин стерилденді. Стерилизация аяқталған соң сорбенттерді құрғақ массасы алынғанша кептірілді. Микроағзалар биомассасын алу үшін температура мен қоректік орта құрамы оптималды болуы тиіс [11]. Микроағзалар биомассасын суспензия түрінде алу үшін оларды 30°C температурада 24 сағат культивирленді. Қоректік ортада өскен клеткалардың үстіне физиологиялық ерітінді құйып, шпатель көмегімен биомасса алынды.

Алынған клеткаларды центрифугаға (5000 айн/мин, 6 минут, 3 рет) орналастырылды. Супернатты төгіп, қалған массаны стерильді колбаға ауыстырады. Сол жерге физиологиялық ерітінді құйылады, UNICO спектрофотометрінде толқын ұзындығы 670 нм, 0,8-1,0 аралығында клеткалар тығыздығы өлшенді. 10 мл суспензияны тасымалдағышпен араластырады, бөлме температурасында 220 айн/мин шейкерге 24 сағатқа қойып, әр 1, 3, 5, 7, 10, 20 және 24 сағат сайын суспензия тығыздығын өлшеуге сынама алынып отырылды.

Зертханалық жағдайда мұнаймен ластанған топырақ мұнайотықтырғыш жасушасы бар суспензиямен және биосорбенттермен өңделіп, бір ай бойы органикалық бөліктің құрамында болған өзгерістер бақыланды. Мұнай ыдырауына аборигенді (топырақ құрамындағы) және енгізілген микрофлораның қатысуын дұрыс бағалау үшін тәжірибелер стерилді және стерилді емес орталарда жүргізілді. Зертханалық зертеулерде анализ үшін топырақ үлгілері тәжірибенің басында және соңында алынды.

Көмірсуларды анықтау келесі құралдарда іс жүзіне асырылды: масс-спектралды детекторы бар газды хроматограф Agilent 6890 N, ИҚ – спектрометр FT-IR.

Нәтижелер және оларды талқылау. Мұнай тотықтыратын микроағзалардың белсенді штамдарын дайындау үшін Алматы облысының шлам жинақтаушы қоймасындағы мұнаймен ластанған топырақтың микрофлорасына зерттеу жүргізілді. Алынған культуралардың ішінде мұнай шикізатын ыдыратуға 2 штамм қабілеттілік көрсетті. Бөлінген белсенді ыдыратушы штамдардың генетикалық идентификациясы Ұлттық Биотехнология Орталығында жүргізілді. 1-кестеде штамдардың атаулары мен олардың алыну көздері және ДНҚ концентрация мәндері келтірілген.

Кесте 1 - Алыну көздері мен ДНК концентрациялары

Үлгі	Штамм	Алынған көзі	Концентрация ng/ul	260/280
1	<i>Sh-3</i>	шлам	176	2,03
2	<i>Sh-4</i>	шлам	229,6	2,05

ДНК бөлу негізінде жоғары сапалы және концентрациялы ДНК үлгілері алынды. Идентификация нәтижелері 2-кестеде келтірілген.

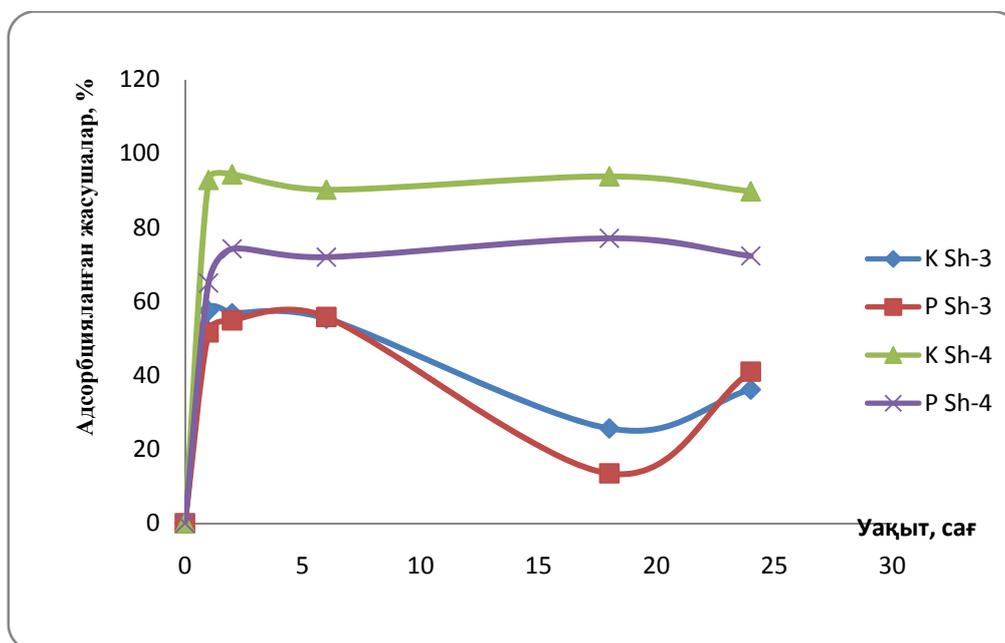
Кесте 2 – Нуклеотидтік тізбектіліктің идентификациясы нәтижелерінің халықаралық қордағы нәтижелері

Штаммның атауы	Инвентарлық нөмірі GeneBank	Идентификация нәтижелері бойынша штаммның атауы	Сәйкестік жиілігі, %
<i>Sh-3</i>	<i>NC_014562.1</i>	<i>Pantoea vagans</i>	99
<i>Sh-4</i>	<i>NC_017554.1</i>	<i>Pantoea ananatis</i>	99

Нуклеотидті тізбектегі 16S rRNA генінің ұқсастығы 97% кем болмау керек [12]. 2-кестеде келтірілген мәліметтерге сүйенетін болсақ, алынған штамм ұқсастығы максималды мәнге ие.

Микроағзаларды қатты бетке қондырудың төмендегідей артықшылықтары бар: микробты жасушалардың концентрациясын арттырады, олардың шайылуын болдырмайды, улы мұнай құрамдастарының әсерінен қорғайды, микрофлораның меншікті ыдырату белсенділігін арттырады.

1 - суретте «Зажегино» мен «Бақыршық» шунгит сорбенттеріне Алматы облысы мұнай шламдарынан бөлінген монокультуралы штамдардың *Sh-3* (*Pantoea vagans*), *Sh-4* (*Pantoea ananatis*) адсорбциялық қисықтары келтірілген.



Сурет 1 – «Бақыршық» және «Зажегино» сорбентіндегі *Sh-3* (*Pantoea vagans*) және *Sh-4* (*Pantoea ananatis*) микроағзалардың жасушаларының адсорбциялық динамикасы

1-суреттен көрініп тұрғандай «Бақыршық» сорбентіне бастапқы екі сағатта *Sh-3* штаммы 57% адсорбцияланса, тәжірбие соңында 36% төмендеген. Бұл микроағзалардың сорбент бетінен аз мөлшерде десорбциялануына байланысты болуы мүмкін. *Sh-4* штаммы бастапқы 2 сағатта *Sh-3*

қарағанда жоғары адсорбцияланғыш қабілет көрсетті-92%, тәжірбие соңында бұл мән аса өзгермейді - 93%.

Sh-3 және *Sh-4* штамдарының «Загогино» сорбенттеріне адсорбциялануы «Бақыршық» сорбенттеріне қарағанда төмен (1-сурет). Алғашқы екі сағатта жасушалар төмендегідей көлемде адсорбцияланған: *Sh-3* штамы – 52%, *Sh-4* - 65%. Тәжірбие соңында *Sh-3* штамының адсорбциялануы 41 % төмендейді, ал *Sh-4* штаммының адсорбциясы 72% жетеді.

Сонымен біз *Sh-3* және *Sh-4* штамдары «Бақыршық» сорбенттерінде «Загогино» сорбенттерімен салыстырғанда жоғары адсорбцияланатыны анықталды.

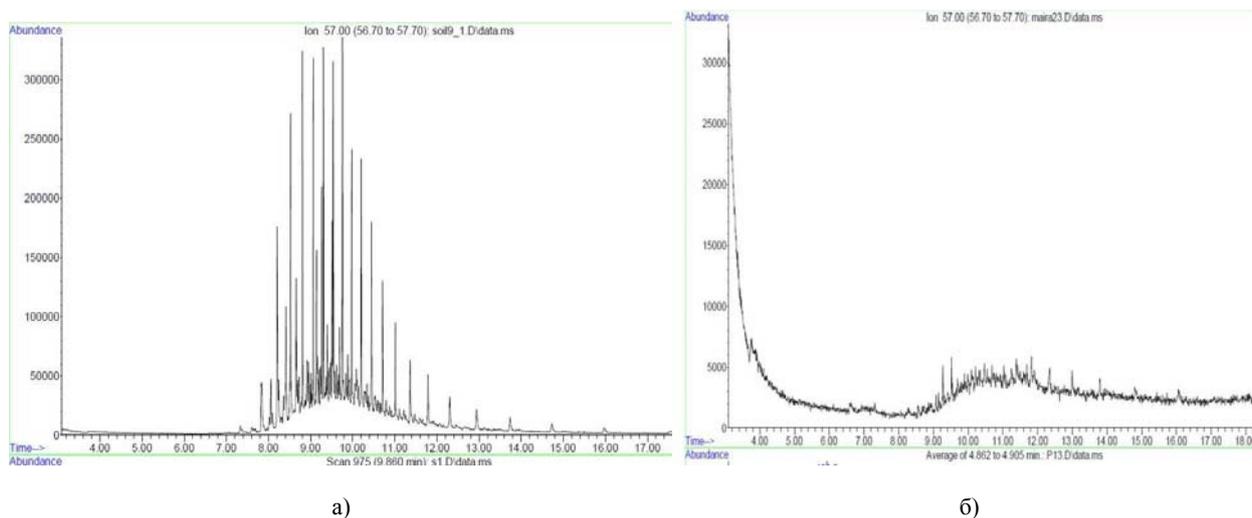
Топырақ биоремедиациясының нәтижелері 3-кестеде көрсетілген.

Кесте 3- Алматы облысының мұнаймен ластанған топырағын тазалау көрсеткіштері

Бөлінген клетка штамы (стериль- денбеген)	С _{мұнай} , мг/кг (30 тәу. кейін)	Тазарту дәрежесі,%	Бөлінген клетка штамы (стерильді)	С _{мұнай} , мг/кг (30 тәу. кейін)	Тазарту дәрежесі%
	С _{баст} =109,00 г/кг			С _{баст} =109,00 г/кг	
<i>Sh-3</i>	0,70	99,3	<i>Sh-3</i>	0,91	99,2
<i>K Sh-3</i>	3,08	97,2	<i>K Sh-3</i>	1,09	99,0
<i>P Sh-3</i>	3,05	97,2	<i>P Sh-3</i>	0,89	99,1
<i>Sh-4</i>	0,40	99,6	<i>Sh-4</i>	1,86	98,3
<i>K Sh-4</i>	6,13	94,4	<i>K Sh-4</i>	2,09	98,1
<i>P Sh-4</i>	6,77	93,8	<i>P Sh-4</i>	3,01	97,2

Мұнайотықтырғыш микроағзалар мен биосорбентер қосылған ортада 1-айдан соң-ақ стерильді және стерильді емес топырақтарда органикалық заттардың концентрациясы сәйкесінше төмендеген, микроағза мен биосорбенттер үшін: *Sh-3*, *Sh-4* стерильді емес ортада деградация дәрежесі 99% астам көрсетсе, стерильді ортада: *Sh-3*, *K Sh-3*, *P Sh-3* жоғары ыдыратушылық қабілет көрсетті.

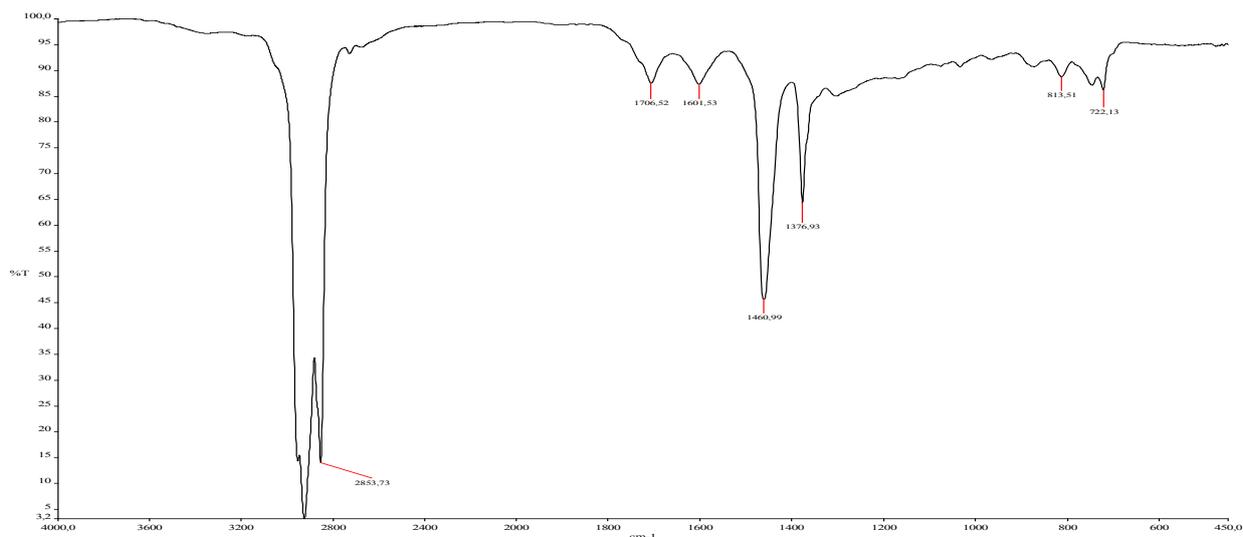
Хроматографиялық әдіспен мұнаймен ластанған топырақтың органикалық бөлігінің биоремедиацияға дейінгі және кейінгі химиялық құрамының сапалық өзгерістері зерттелді (2-сурет).



Сурет 2 – Алматы облысының мұнай өнімдерімен ластанған топырағының құрамындағы мұнай көмірсутектерінің жалпы мөлшерінің тазартуға дейінгі (а) және *K Sh-3* биосорбентпен тазалаудан кейінгі (б) хроматограммалары

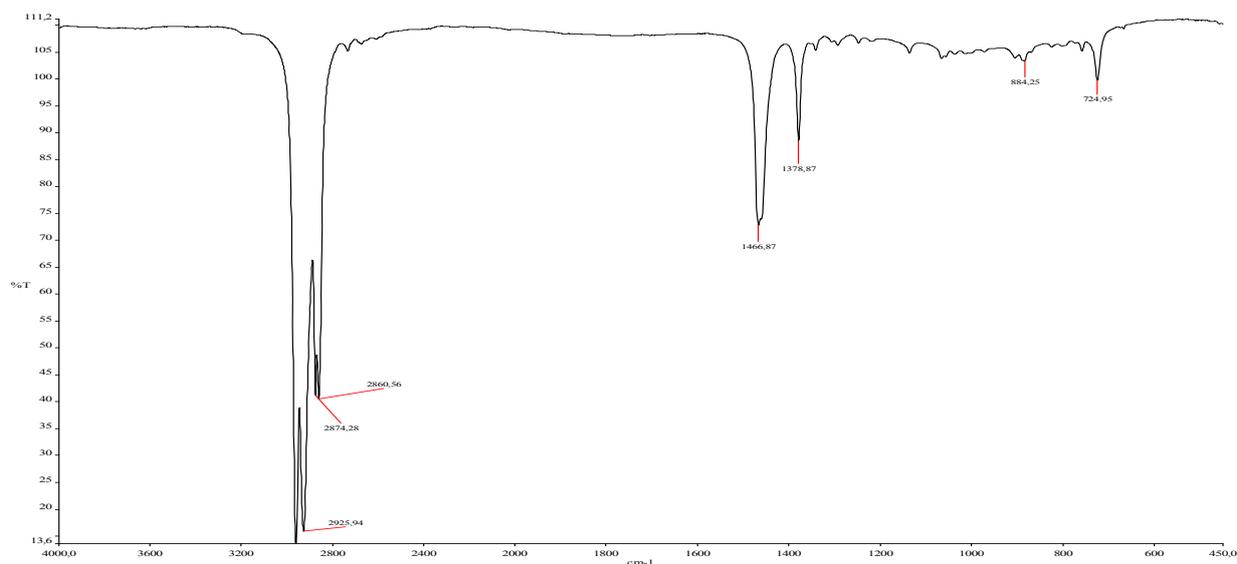
Хроматограммадан көрініп тұрғандай, биосорбенттермен тазартудан кейін топырақтың құрамындағы көмірсутектердің жалпы мөлшерінің азайған.

Топырақтың органикалық бөлігінің құрамындағы өзгерістерді анықтау үшін, ИҚ-спектрометрлік талдау жүргізілді.



Сурет 3 – Алматы облысынан алынған мұнаймен ластанған шламның органикалық бөлігінің ИҚ-спектрі

3-суретте бастапқы ластанған шламнан экстракцияланған органикалық бөлігінің инфрақызыл спектрлері келтірілген. Спектрде 2953, 2922, 2853, 1461, 1377 cm^{-1} облыстарда жұтудың қарқынды жолақтары табылған. Толқынды сандардың осы мәндерінде жұту жолақтарының пайда болуы қаныққан көмірсутектердің айтарлықтай мөлшерінің бар екенін көрсетеді. 728 cm^{-1} -де жұту жолақтары тізбекті нормалды көмірсутектердің валенттік және деформациялық тербелулерінің арқасында пайда болады. Бұл шламның құрамында парафинді көмірсутектердің барын білдіреді. 1601 және 812 cm^{-1} жұту жолақтарының спектрі органикалық бөлікте бензолды сақиналармен байланысқан ароматты құрылымдарды, 1706 cm^{-1} қарқындылығы орташа жолақтар органикалық оттеққұрамдас қосылыстардың карбонильді топтарының бар екенін көрсетеді. Бұл жолақтың пайда болуының себебі, ұзақ уақыт бойы ашық ауада сақтағанда күн сәулесі топырақ микрофлорасының өсу процестерін және оксигеназды белсенділігін жоғарлатады. Топырақтың органикалық бөлігінде оттеққұрамдас компоненттердің мөлшері байқалды.



Сурет 4 - Микробты жасушаның әсерінен (Sh-3) кейінгі шламның органикалық бөлігінің ИҚ-спектрі

4-суретте көрсетілгендей 1 ай бойы микроағза жасушаларымен әсер еткенде топырақтың органикалық бөлігі бірқатар өзгеріске ұшырады. Биодеграцияланған топырақтың органикалық

- [7] Oren A., Gurevich P., Azachi M., Henis Y. Microbial degradation of pollutants at high salt concentrations // *Biodegradation*. -1992. - Vol. 3. - P. 387-398.
- [8] Самсонова А.С., Семочкина Н.Ф., Алещенкова З.М., Бегельман М.М. Влияние загрязнений нефтью на микрофлору почвы // *Микробиология и биотехнология на рубеже XXI столетия: материалы межд. конф. Нац. Акад. Наук Беларуси*. – Минск: Бел. Гос. Унив., 2000. - С. 204-205.
- [9] Жумагулов Б.Т. Экологические проблемы нефтегазовой отрасли // *Нефть и газ*. – 2005. – № 6. – С.40-45.
- [10] Wilson K. Preparation of genomic DNA from bacteria. *Current Protocols in Molecular Biology*. (Editors Ausubel, F. M., Brent, R., Kingston, R. E., Moore, D. D., Seidman, J. G., Smith, J. A., et al.). - New York: Wiley, 1987.- 650 p.
- [11] Нетрусов А.И., Егорова М.А., Захарчук Л.М. Практикум по микробиологии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Издательский центр; Академия, 2005. – 608 с.
- [12] Stackebrandt E., Goebel B.M. Taxonomic note: a place for DNA–DNA reassociation and 16S rRNA sequence analysis in the present species definition in bacteriology // *International Journal of Systematic Bacteriology*. – 1994. – Vol. 44. – P. 846–849.

REFERENCES

- [1] Abieva L.K. *Neft' i gaz*, **2004**, 2, 105-109 (in Russ.)
- [2] Drugov Ju.S., Rodin A.A., M.: *BINOM. Laboratorija znanij*, **2010**, 6-20 (in Russ.)
- [3] Kireeva N.A. *Biotehnologija*, **1995**, 5-6, 32-35 (in Russ.)
- [4] Orlov D.S., Bocharnikova E.A., Amosova Ja.M. *Tez. dokl. resp. sem. «Jekotoksikologija i ohrana prirody»*, **1988**, 128-130 (in Russ.)
- [5] Kireeva N.A. *Nedra*, **1994**, 171 (in Russ.)
- [6] Pikovskij Ju.A., Gennadiev A.N., Cherijskij S.S., Saharov G.N. *Pochvovedenie*, **2003**, 9, 1132-1140 (in Russ.)
- [7] Oren A., Gurevich P., Azachi M., Henis Y. *Biodegradation*, **1992**, 3, 387-398 (in Russ.)
- [8] Samsonova A.S., Semochkina N.F., Aleshhenkova Z.M. *Mikrobiologija i biotehnologija na rubezhe XXI stoletija: materialy mezhd. konf. Nac. Akad. Nauk Belarusi. Minsk: Bel. Gos. Univ.*, **2000**, 204-205 (in Russ.)
- [9] Zhumagulov B.T. *Neft' i gaz*, **2005**, 6, 40-45 (in Russ.)
- [10] Wilson K. *Current Protocols in Molecular Biology*. New York: Wiley, **1987**, 650 (in Eng.)
- [11] Netrusov A.I., Egorova M.A., Zaharchuk L.M., M.: *Izdatel'skij centr; Akademiya*, **2005**, 608 (in Russ.)
- [12] Stackebrandt E., Goebel B.M. *International Journal of Systematic Bacteriology*, **1994**, 44, 846–849 (in Eng.)

М.К. Казанкапова^{1*}, М.К. Наурызбаев², Б.Т. Ермагамбет¹, С.А. Ефремов², В. Брайда¹

¹ ТОО «Институт химии угля и технологии», г. Астана, Казахстан;

² Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан;

³ Технологический институт Стивенса, Центр экологических систем, г. Хобокен, США

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШУНГИТОВЫХ СОРБЕНТОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ

Аннотация. В лабораторных условиях проведена биоремедиация загрязненных нефтью природных объектов, иммобилизованными на шунгитовый сорбент с нефтеокисляющими микроорганизмами. Впервые представлены данные о микроорганизмах, выделенных из почв загрязненных нефтешламами, накапливающимися в резервуарах Алматинской области. Проведен скрининг и идентификация выделенных активных штаммов микроорганизмов (*Pantoea vagans*, *Pantoea ananatis*). Изучена иммобилизация клеток нефтеокисляющих бактерий на шунгитовых сорбентах Казахстана (месторождение «Бакырчик») и России (месторождение «Зажигоно»). Исследована сорбционная и деструктивная активность штаммов микроорганизмов. На основании результатов хроматографического анализа и ИК-спектроскопии, микроорганизмы (*Pantoea vagans*, *Pantoea ananatis*) обеспечивают эффективную адсорбционно-биологическую очистку почвы от нефти.

Ключевые слова: иммобилизация, адсорбция, биосорбент, микроорганизм, шунгит, нефть.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 73 – 78

UDC 378.16

L.R.Sassykova^{1*}, N.K.Zhakirova¹, A.S.Zhumakanova²¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;² JSC “D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan*e-mail: larissa.rav@mail.ru**PREPARATION OF QUALIFIED PERSONNEL OF CHEMISTS
IN KAZAKHSTAN: HISTORY AND PROSPECTS**

Abstract. The chemistry as science, solves two main tasks: practical task (synthesis of target products with necessary properties) and a theoretical task (a problem of genesis of properties of substances). Kazakhstan possesses huge reserves of mineral raw materials and enters on this indicator the five of the leading countries of the world. On the confirmed oil reserves Kazakhstan possesses 3% of world reserves of oil, enters ten the countries in the territory of which there are the biggest deposits of coal in the world and in the first twenty of the countries on gas reserves. All this dictates need of training of qualified personnel in the field of chemistry and chemical technology. The article describes the problems of chemistry education in the territory of the former USSR and Kazakhstan. The authors of the article talk about the ways of developing the teaching of chemistry in Kazakhstan, the success in the preparation of chemists and the changes in educational programs according to the integration of Kazakhstan into a single educational space. The authors conclude that it is necessary to increase the prestige of the national science by strengthening the material base of the scientific and educational laboratories of the Institutes and the Faculty of Chemistry and Chemical Technology, ensuring communication of higher education institutions with the leading scientific centers that is a basis of successful training of specialists, capable to make a notable contribution to national economy.

Keywords: chemistry, training, science of Kazakhstan, al-Farabi KazNU

УДК 378.16

Л.Р.Сасыкова¹, Н.К.Жакирова¹, А.С.Жумаканова²¹Казахский Национальный Университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан;²АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан**ПОДГОТОВКА КВАЛИФИЦИРОВАННЫХ КАДРОВ ХИМИКОВ
В КАЗАХСТАНЕ: ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Аннотация. Химия, как наука, решает две главные задачи : практическая задача (синтез целевых продуктов с необходимыми свойствами) и теоретическая задача (задача генезиса свойств веществ). Казахстан обладает огромными запасами минерального сырья и входит по этому показателю в пятерку ведущих стран мира. По подтвержденным запасам нефти Казахстан обладает 3% мирового запаса нефти, входит в десятку стран, на территории которых находятся самые большие залежи угля в мире и в первую двадцатку стран по запасам газа. Все это диктует необходимость подготовки квалифицированных кадров в области химии и химической технологии. В статье описывается проблемы обучению химии на территории бывшего СССР и Казахстана. Авторы статьи рассказывают о пути становления преподавания химии в Казахстане, успехах в подготовке химиков и изменениях в образовательных программах согласно интеграции Казахстана в единое образовательное пространство. Авторы делают вывод о необходимости повышения престижа отечественной науки путем укрепления материальной базы научных и учебных лабораторий Институты и факультета химии и химической технологии, обеспечении связи вузов с

ведущими научными центрами, что является основой успешной подготовки специалистов, способных внести ощутимый вклад в экономику страны.

Ключевые слова: химия, обучение, наука Казахстана, КазНУ им. аль-Фараби.

Перед химией, как наукой, как указывал в своих трудах В.И.Кузнецов, всегда стояли две задачи: 1 задача, практическая – это синтез веществ с необходимыми свойствами, и 2 задача, теоретическая, - это задача генезиса свойств веществ. К концу 19 века были почти полностью сформированы три концептуальные системы химии, оказавшие значительное влияние на методику преподавания. Начало первого этапа развития методики преподавания химии, по-видимому, связано с именем М.В.Ломоносова. В те времена химия была нацелена на ее практическое использование. М.В.Ломоносов подчеркивал, что в основу преподавания химии должна быть взята атомистическая теория; он писал: "Изучение химии имеет двойную цель: первая – это усовершенствование естественных наук, и вторая – это умножение жизненных благ" [1].

К 30-м годам XIX века в царской России не было учебника химии, который был бы основан на последних достижениях науки того времени и описывал бы существующие в тот период теории химии в доступной форме для широкого круга читателей. Учебник Г.И.Гесса (1831г.) «Основания чистой химии» был принят в учебных заведениях России в качестве основного руководства по химии и переиздавался семь раз. Особой заслугой Г.И.Гесса было введение номенклатуры и использование уравнений химических реакций [2].

Д.И.Менделеев указывал на необходимость изучения химии на основе изучения окружающей действительности, применения в обучении химии наблюдения, анализа и обобщения; важность химического эксперимента; необходимость использования лабораторных работ, ознакомления с важнейшими явлениями, составляющими предмет химической науки, построения обучения на основе взаимосвязи теоретических и практических знаний и необходимости развития самостоятельности обучаемых. Открытие периодического закона оказало значительное влияние на методику преподавания химии: появилась основа систематизации химического знания на основе периодического закона Д.И.Менделеева. В формировании второй концептуальной системы химии, структурной химии, огромная роль принадлежит А.М.Бутлерову. Влияние идей А.М.Бутлерова на методику преподавания химии трудно переоценить. Основания классического треугольника состав→строение→свойства, в рамках которого и в настоящий момент изучается вещество, были заложены именно А.М.Бутлеровым. Теория А.М.Бутлерова оказала свое влияние и на развитие третьего концептуального учения химии – учения о химическом процессе, именно в учении А.М.Бутлерова впервые были взаимосвязаны строение и реакционная способность веществ [3].

После Октябрьской революции становление химии в массовой школе шло нелегким путем: не раз химия объединялась с физикой и естествознанием, затем отделялась как самостоятельный предмет. Основной организационной формой в то время были лабораторно-практические занятия, а основным метод обучения – лабораторно-групповой (семинарско-групповой). Лекции применялись только для вводных занятий, подведения итогов и выводов из материала [4].

В 30-е годы 20-века серьезными теоретическими разработками по проблеме содержания учебного предмета явились работы Ю.В.Ходакова. В те годы вводили понятие "политехничность образования". Тогда было заметно увеличение числа часов для изучения химии в школе, что благотворно сказывалось на качестве химического образования. Д.М.Кирюшкиным в начале 40-х годов в связи с возникновением фабрично-заводской семилетки был поднят вопрос о необходимости введения в курс химии представлений о химическом процессе. В то время технологический материал курса был отделен от изучения теоретической части. В 30-40-е годы в вузовский курс химии была добавлена теория валентных связей и увеличился объем материала. В этот момент существовало два основных вузовских учебника по химии: Н.Л.Глинки и Б.В.Некрасова, в целом, отвечающих систематизации химии элементов на основании периодического закона Д.И.Менделеева. В начале 60-х годов курс химии в вузе состоял из материала, дублирующего школьный курс: на 20% - повторение школьных сведений, в то время, как учебник Н.Л.Глинки на 90% повторял материал школьного учебника [5, 6]. Новые программы по неорганической химии, утвержденные в 1967 г. Министерством высшего и среднего специального образования СССР, основывались на новом курсе химии, разработанным

Н.С.Ахметовым. Курс химии Н.С.Ахметова отличается высоким уровнем систематизации, особое место занимают термодинамические и кинетические представления (которые были выделены в отдельные разделы), на их основе рассматривается химия элементов. Содержание курса излагалось с учетом современных квантово-механических представлений [7, 8]. Школьные программы по химии 60-70 годов содержали вопросы, отражающие третье концептуальное учение химии - учение о химическом процессе: термодинамические и кинетические представления. В 60-70х годах XX века осуществляется попытка дифференциации образования старшеклассников. В области химического образования предусматривается введение факультативных занятий по химии с целью углубления знаний по химии школьников, а также открытие средних школ углубленным изучением химии и химической технологии. У методистов-химиков начинается серьезная работа по разработке факультативных курсов, результаты которой публикуются во всесоюзном журнале «Химия в школе». Совершенствование содержания химического образования связывается с углублением межпредметных связей химии и специальных дисциплин, что в целом определяет профессиональную направленность курса химии [9-11].

До Октябрьской революции в Казахстане не было химической науки, химической промышленности и химических учебных заведений. Химическая наука, производство и образование получили свое развитие в Казахстане лишь после Великой Октябрьской революции 1917 года. В Казахстане были проведены многочисленные поисковые геологоразведочные работы, в результате которых были обнаружены огромные запасы сырья. СССР выдвинул Казахстан на видное место в стране по развитию химической промышленности и химической науки.

В 1928 г. в Казахстане на базе Казпедвуза (открытого в Ташкенте в 1923 г.) и Практического института народного образования (открытого в Оренбурге в 1921 г.) был открыт первый университет - КазГУ с одним педагогическим факультетом, преобразованный в 1931 году в Казахский Педагогический институт (ныне КазНПУ). В 1928 году в Казахстане в КазГУ был всего один профессор химии - Н.Л.Караваев. Во вторично открытом в 1934 году, КазГУ был организован химический факультет [12]. В первые годы химическое отделение дало два выпуска (А.Н. Сембаев, А.И. Невская, А. Таджиков, А. Жумабаев, С. Арбаев, Б.Л. Майсве, А. Джамбулатова, В. Абрамова, С. Ескалиев, С. Еськов, В.Н. Васильева, Е. Вершинина, Б.А. Беремжанов и др.). Организатором и первым деканом факультета был академик АН КазССР А.Б.Бектуров. Он был инициатором приглашения молодых талантливых специалистов из крупных городов Советского Союза (Сокольский Д.В., Козловский М.Т., Усанович М.И., Стендер В.В., Сергеева В.Ф., Глаголев А.А., Чумбалов Т.К., Шарифканов А.Ш. и др.), что позволило поднять престиж факультета и качество подготовки выпускников. Большинство из них впоследствии стали выдающимися деятелями химической науки, образования и производства Казахстана.

В разные годы деканами химического факультета КазГУ были : академик АН СССР Н.Н.Ворожцов (1938-1944 гг.), член-корр. АН КазССР И.Н.Азербайбаев (1944-1946), академик АН КазССР М.И.Усанович (1946-1948), проф.А.И.Шлыгин (1948-1950), академик АН КазССР М.Т.Козловский (1950-1953), доц. С.Т.Омаров, К.А.Крупенникова (1953, 1954), член-корр. АН КазССР Б.А.Беремжанов (1954-1980). Б.А.Беремжанов в 30-х годах одним из первых начал работу по распространению знаний среди казахской молодежи, по созданию учебной литературы по химии на казахском языке. Им совместно с профессорско-преподавательским составом факультета переведено на казахский язык 10 и отредактировано 6 учебников для средней и высшей школ республики. Именно при Беремжанове А.Б. в 1958 году занятия начали вестись на казахском языке. А в 1962 г. им был издан учебник «Жалпы химия», который в то время был единственным учебником по химии для вузов на казахском языке и пользовался большим успехом. Особое место занимает деятельность Б.А. Беремжанова как декана химического факультета Казахского государственного университета. Бессменный декан факультета в течение 26 лет (до 1980 г), Б.А. Беремжанов много сил и энергии приложил для организации на факультете 6 новых кафедр: химии редких элементов, химии природных соединений, химии высокомолекулярных соединений, коллоидной химии, общей химии, химической кинетики и горения. Под его руководством химический факультет стал передовым учебным и научным центром университета. По рейтингу уровня образования в СССР химический факультет КазГУ занимал в то время третье место после Московского и Ленинградского университетов [13].

В становление химического факультета КазГУ неопределимый вклад внес основатель кафедры катализа и нефтехимии (в 1945-1970 г.г.- кафедра катализа и технической химии) академик Д.В.Сокольский. В 1937–1942 гг. он работал доцентом, зав. кафедрой, проректором КазГУ им. Кирова. В 1945–1948 гг. - зам.директора Института химических наук, в 1951–1954 гг. – ученый секретарь президиума АН КазССР, в 1965–1976 гг. вице-президент АН КазССР. В 1969–1987 гг. – директор Института органического катализа и электрохимии АН КазССР, который был основан 1 декабря 1969 г (ныне Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского). Д.В.Сокольский - создатель научной школы катализа. Большой вклад Д.В.Сокольский внес в исследование каталитической очистки газов, которые впервые были начаты в СССР. Созданная Д.В.Сокольским научная школа успешно продолжает исследования в области разработки новых каталитических и электрохимических технологий для процессов нефтехимического, неорганического и органического синтеза, переработки нефти и газа [14].

В 1980-1983г.г деканом факультета был академик НАН РК Е.Е.Ергожин. Впоследствии он работал первым проректором, ректором КазГУ и под его руководством в университете было организовано 11 научно-учебно-исследовательских лабораторий, построено 4 высотных общежития, сдан в эксплуатацию спорткомплекс. В 1983-2010 г.г. факультетом руководили проф. М.К.Наурызбаев, проф. К.Б.Мусабеков, проф. Ж.А.Абилов, проф. М.М.Буркитбаев. С 2008 г. КазГУ переименован в КазНУ. С 2010 г. химическим факультетом КазНУ руководит молодой перспективный профессор д.х.н. Е.К.Онгарбаев. В 2011 г. химический факультет переименован на факультет химии и химической технологии, объединены и укрупнены кафедры, открыты группы с английским языком обучения [15].

Казахстан обладает огромными запасами минерального сырья и входит по этому показателю в пятерку ведущих стран мира. Сегодня по подтвержденным запасам нефти Казахстан обладает 3% мирового запаса нефти. Казахстан входит в десятку стран, на территории которых находятся самые большие залежи угля в мире и в первую двадцатку стран по запасам газа [16, 17]. Все это диктует необходимость подготовки квалифицированных кадров в области химии и химической технологии. Специалисты, владеющие методами анализа и переработки углеводородного и минерального сырья будут всегда востребованы в экономике нашей страны.

Казахстан - первое Центрально-Азиатское государство, ставшее членом Болонского процесса и полноправным участником Европейского пространства высшего образования. Ведущие университеты Казахстана подписали Великую Хартию Университетов (в т.ч. Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби). После принятия в 2007 году нового Закона Республики Казахстан «Об образовании» в системе образования Казахстана регламентирована возможность реализации трехуровневой подготовки специалистов (бакалавриат – магистратура – докторантура). Каждый цикл образования является завершенным, при этом он имеет последующий выход на более высокую ступень. К настоящему времени казахстанские образовательные программы приведены в соответствие с Международной стандартной классификацией образования 2011 г. (МСКО 2011), которая предполагает наличие прикладного бакалавриата в системе образования. Внедрение трехуровневой модели способствует признанию казахстанских степеней за рубежом, открывая новые возможности для обучения и трудоустройства. Сопоставимость степеней позволяет расширять сотрудничество вузов, разрабатывать совместные и дублирующие образовательные программы [18-20].

В 2011 г. КазНУ им.аль-Фараби стал единственным из вузов Казахстана, который был принят в программу Организации Объединенных Наций «Академическое влияние», и по результатам известных рейтинговых агентств QS (Великобритания), Thomson Reuters (США) первым среди вузов Центральной Азии вошел в ранг самых известных университетов мира. В 2013 г. КазНУ принят в международную ассоциацию институтов высшего образования «Таллорес», куда входят лучшие университеты США. В 2016 г. КазНУ вошел в топ-200 самых «экологичных» вузов мира В престижном глобальном рейтинге «UI Green Metric Ranking of World Universities – 2016» КазНУ участвовал впервые и занял достойное место в группе сильнейших. Вхождение в ТОП-200 «экологичных» университетов мира свидетельствует о высоких достижениях и огромном потенциале национального университета в «зелёном развитии». По итогам исследования авторитетного рейтингового агентства World University Rankings QS (Великобритания) в 2016-2017 гг.

КазНУ им. Аль-Фараби вошел в топ-250 лучших университетов мира, заняв 236-е место среди 800 лучших университетов мира [21].

Подготовка квалифицированных кадров по химическим специальностям университета осуществляется при непосредственном сотрудничестве с ведущими научными институтами и центрами Казахстана. Так, к примеру, большое количество выпускных работ бакалавров, магистрантов и докторантов факультета химии и химической технологии КазНУ им.аль-Фараби выполняется с участием (в качестве руководителей и консультантов) сотрудников Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Института химии НАН РК им А.Б. Бектурова, Института ядерной физики НАН РК, Института металлургии НАН РК, Института геологии и минералогии НАН РК и др. Имеющееся в институтах высококлассное оборудование для проведения синтезов веществ и материалов, каталитических систем, анализа продуктов и физико-химического исследования сырья и катализаторов, изучения кинетики и механизмов реакций позволяет осуществлять подготовку конкурентоспособных специалистов, соответствующих международным стандартам и требованиям качества. Ведущие ученые этих институтов ежегодно участвуют в работе ГЭК и жюри студенческих конференций, читают специализированные курсы. В лабораториях институтов студенты факультета проходят производственную и преддипломную практику, выполняют дипломные работы, магистерские и докторские диссертации. Талантливые выпускники факультета химии и химической технологии КазНУ сегодня работают в этих институтах, участвуют в выполнении научных проектов.

Повышение престижа отечественной науки, укрепление материальной базы научных лабораторий Институтов и учебных лабораторий факультета химии и химической технологии, связь вузов с научными центрами страны - это основа успешной подготовки кадров, талантливой молодежи, которая стремилась бы работать на благо своей страны, а не уезжать в дальнее зарубежье [22-24].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Педагогика народов мира: история и современность / Под ред. К.И. Соловьевой. М., 2001.- С.76.
- [2] Пряникова В.Г. История образования и педагогической мысли: Учебник-справочник / В.Г. Пряникова, З.И. Равкин. М., 1995.-С.34.
- [3] Хрестоматия по истории школы и педагогики в России / Сост. С.Ф. Егоров. М., 1983.-С.99-112.
- [4] Химия факультеті. Қазақ ұлттық университетіне 75 жыл. – Алматы, 2009.-С.12-14.
- [5] Кузнецов В.И. Общая химия. Тенденции развития. М.: Высшая школа, 1989. - 288с.
- [6] Соловьев Ю.И. Герман Иванович Гесс. М.: Изд-во АН СССР, 1962.-104с.
- [7] Бутлеров А.М. Введение к полному изучению органической химии. С.Пб.: тип. В.Демакова, 1887.- 720с.
- [8] Культурная жизнь в СССР. 1917–1927. Хроника. М., 1975.- С.24-26.
- [9] Наука Советского Казахстана (1920–1980 гг.). Алма-Ата, 1981.
- [10] Алматы : энциклопедия. Алматы, 1996.
- [11] Наука в Казахстане за сорок лет Советской власти. Алма-Ата, 1957.
- [12] Казахстан за 50 лет. Алма-Ата, 1971.
- [13] Чокин Ш.Ч. Путь Национальной академии наук : (воспоминания и размышления). Алматы : Ғылым, 1996.
- [14] Казахстан в период Великой Отечественной войны Советского Союза. Алма-Ата, Т. 1.-1964. -С.34-56.
- [15] Назарбаев Н.А. Казахстан - 2030: процветание, безопасность и улучшение благосостояния всех казахстанцев. Послание Президента страны народу Казахстана. – Алматы: Білім, 1997. – 256 с.
- [16] Akhmedzhanov T.K., Abd Elmaksoud A.S., Baiseit D.K., Igembaev I.B. Chemical properties of reservoirs, oil and gas of Kashagan field, southern part of pre-Caspian depression, Kazakhstan. // Int. J. Chem. Sci.-1.-2012.-P.568-578.
- [17] Sassykova L.R. Chemistry and physics of petroleum, gas and coal. Eduactional manual.-Алматы:Казак университеті.-2017.-196р. ISBN 978-601-04-2663-4.
- [18] Мусин Е.А., Сактаганова З.Г. Система высшего образования в условиях кредитной технологии обучения в Республике Казахстан // Вестник КарГУ. -2.-2008.-С.19-21.
- [19] Sassykova L.R., Zhumakanova A.S. Intensification of training in chemical disciplines of specialization in the conditions of credit system of education. // Изв.НАН РК, сер.химии и технологии.-1.-2017.-С.-16-21.
- [20] Сасыкова Л.Р., Отжан У., Курманситова А.К., Серикканов А., Жумаканова А.С., Кенжебеков А. Қазақстандағы химияны оқыту. Жоғары оқу орындарының ғылыми орталықтармен байланысы - еліміздің сәтті кадрларын даярлау негізі. // Изв.НАН РК, сер.химии и технологии.-2.-2017.-С.-141-146.
- [21] Аубакиров Е.А., Ташмухамбетова Ж.Х. О развитии и становлении химической науки и химического образования в КазНУ им.Аль-Фараби. // Высшая школа Казахстана.-2.-2017.-С. 62-64.
- [22] ҚР Президентінің халқына жолдауы: «Нұрлы жол – болашаққа бастар жол». – Астана, 11 қараша 2014 ж.
- [23] Рахимбек Х. Перспективы компетентностного подхода в национальных моделях высшего образования // Вестн.АПН Казахстана. - 4-5.-2005.- С.39, 44.
- [24] М. Журинов. О совершенствовании образования и науки в республике Казахстан // Вестник НАН РК 2016, 5, 272-273.

REFERENCES

- [1] Pedagogics of the peoples of the world: history and modernity, under the editorship of K.I. Solovyova, M., **2001**, 76. (In Russ.)
- [2] Pryanikov V.G. The history of education and educational thought: Tutorial Directory M., **1995**, 34. (In Russ.)
- [3] The anthology of history of school and pedagogics in Russia, author S.Ph.Egorov, M., 99-112, **1983**, 99-112. (In Russ.)
- [4] Chemistry faculty. 75 years of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, **2009**, 12-14. (In Kazakh.)
- [5] Kuznetsov V.I. General chemistry. Development trends. Moscow : Higher School, **1989**, 288 p. (In Russ.)
- [6] Soloviev Y.I., Germain Henri Hess. M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, **1962**. 104p. (In Russ.)
- [7] Butlerov A.M. Introduction to the complete study of organic chemistry, S.Pb., **1887**, 720 p. (In Russ.)
- [8] Cultural life in the USSR. 1917-1927. Chronicle, M., **1975**, 24-26. (In Russ.)
- [9] Science Soviet Kazakhstan (1920-1980), Alma-Ata, **1981**. (In Russ.)
- [10] Almaty: Encyclopedia. Almaty, **1996**. (In Russ.)
- [11] Science in Kazakhstan over forty years of Soviet power, Alma-Ata, **1957**. (In Russ.)
- [12] Kazakhstan for 50 years, Alma-Ata, **1971**. (In Russ.)
- [13] Chokin Sh.Ch. Way of the National Academy of Sciences (memory and thinking), Almaty: Gylym, **1996**. (In Russ.)
- [14] Kazakhstan during The Great Patriotic War of the Soviet Union, Alma-Ata, V.1, **1964**, 34-56. (In Russ.)
- [15] Nazarbayev N.A. Kazakhstan - 2030: Prosperity, security and improvement of welfare of all Kazakhs. Message from the President to the people of Kazakhstan, Almaty: Bilim, **1997**, 256 p. (In Russ.)
- [16] Akhmedzhanov T.K., Abd Elmaksoud A.S., Baiseit D.K., Igambaev I.B. Chemical properties of reservoirs, oil and gas of Kashagan field, southern part of pre-Caspian depression, Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 1, **2012**, 568-578. (In Eng.)
- [17] Sassykova L.R. Chemistry and physics of petroleum, gas and coal, Educational manual, Алматы: *Қазақ университеті*. -**2017**.-196р. ISBN 978-601-04-2663-4. (In Eng.)
- [18] Mussin E.A., Saktaganova Zh.G., *Vestnik KarGU*, 2, **2008**, 19-21. (In Russ.)
- [19] Sassykova L.R., Zhumakanova A.S., *Izvestiya NAS RK.*, 1, **2017**, 16-21. (In Eng.)
- [20] Sassykova L.R., Otzhan U.N., Kurmansitova A.K., Serikkanov A.A., Zhumakanova A.S., Kenzhebekov A.S., *Izvestiya NAS RK.*, 2, **2017**, 141-146. (In Kaz.)
- [21] Sassykova L.R., Aubakirov Y.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Vysshaya shkola Kazakhstana, -2.-2017.-62-64. (In Russ.)
- [22] KR Prezidentinin halkyna zholdaуy "Nurly Zhol – bolashakka Bastar Zhol", Astana, 2014.
- [23] Rakhimbek Kh., *Vestnik APN Kazakhstan*, 4-5, **2005**, 39, 44. (In Russ.)
- [24] Zhurinov M., *Vestnik NAS RK.*, 5, **2016**, 272-273. (In Russ.)

УДК 378.16

Л.Р.Сасыкова^{1*}, Н.Қ.Жәкірова¹, А.С.Жұмақанова²

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

²Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан

**ҚАЗАҚСТАНДА БІЛІКТІ ХИМИК МАМАНДАРДЫ ДАЙЫНДАУ:
ТАРИХЫ МЕН БОЛАШАҒЫ**

Аннотация. Химия, ғылым ретінде, екі негізгі міндетті шешеді: практикалық міндет (қажетті қасиеттері бар мақсатты өнімдер синтезі) және теориялық міндет (заттар қасиетінің генезис міндеті). Қазақстан минералды шикізаттың аса үлкен қорына ие және осы көрсеткіштер бойынша дүние жүзі елдерінің алдыңғы бестігіне кіреді. Анықталған мұнай қоры бойынша Қазақстан дүние жүзіндегі мұнай қорының 3% -ын құрайды, дүние жүзі бойынша территориясында көмірдің ең үлкен қоры бар елдердің ішінде ондыққа кіреді және газдың қоры бойынша алдыңғы жиырма елдің қатарында. Осының бәрі химия және химиялық технология саласында білікті мамандарды дайындау қажеттілігін тудырады. Мақалада химияны оқытудың бұрынғы ССРО мен Қазақстан территориясындағы мәселелерін баяндайды. Мақала авторлары химияны Қазақстанда оқытудың өткен жолдары туралы, химиктерді дайындаудағы жеткен жетістіктері және Қазақстанның интеграцияға сәйкес бірыңғай білім беру кеңістігіне ену мақсатында білім беру бағдарламаларына өзгерістер жасау жайлы баяндайды. Авторлар отандық ғылымның мәртебесін көтеру үшін Институт пен химия және химиялық технология факультетінің ғылыми және оқу зертханаларындағы материалдық базаны нығайту, ел экономикасына келелі үлес қосатын мамандарды дайындаудың негізгі болып табылатын ЖОО-ы мен жетекші ғылыми орталықтар арасында байланыс орнату қажеттігі туралы ұсыныстар жасайды.

Тірек сөздер: химия, оқыту, Қазақстан ғылымы, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 79 – 86

A. Mamyrbekova¹, A.D. Mamitova¹, B.Zh. Shirinbekova², A. Mamyrbekova²¹M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent;²A. Yasawi International kazakh-turkish university, Turkestan, Kazakhstan)E-mail: aigul_akm@mail.ru**PRODUCTION OF FINELY DIVIDED COPPER POWDER FROM WATER-CONTAINING DIMETHYLSULPHOXIDE ELECTROLYTES**

Abstract. The possibility of the electroprecipitation of copper powder via the cathodic reduction of an electrolyte solution containing copper(II) nitrate trihydrate and dimethylsulphoxide (DMSO) is shown. The effect electrolysis conditions (current density, concentration and temperature of electrolyte) have on the dimensional characteristics of copper powder is studied. The size and shape of the particles of the powders were determined by means of electron microscopy; the qualitative composition of the powders, with thermogravimetric method. Fine copper powders with particle sizes of 50 μm were obtained from dimethylsulphoxide aqueous solutions via electrochemical synthesis, and their physicochemical properties were studied. It was found that the powders obtained from 0,1–0,4 M solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in DMSO contained the maximum amount of particles with sizes of 30–40 μm . By the results of a radiographic method of research it is determined that the structure of the received powder contain Cu, Cu_2O and CuO.

Key words: Dimethylsulphoxide, crystalhydrate of nitrate of copper (II), electrolyte, electroconductive, current density, thermogravimetry.

УДК 541.138.3:546

А. Мамырбекова¹, А.Д. Мамитова¹, Б.Ж. Шырынбекова², А. Мамырбекова²¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент;²Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави, Туркестан, Казахстан)**ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНО-ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Аннотация. Показана возможность электроосаждения медного порошка путем катодного восстановления из раствора электролита, содержащего тригидрат нитрата меди(II) и диметилсульфоксид (ДМСО). Исследовано влияние режимов электролиза: плотности тока, концентрации и температуры электролита на размерные характеристики полученных порошков меди. Размер и форму частиц полученных порошков определяли с помощью электронной микроскопии. Качественный состав порошка определен методом гравиметрии. Методом электрохимического синтеза получены мелкодисперсные медные порошки из диметилсульфоксидно-водных растворов с размерами частиц до 50 мкм и изучены их физико-химические свойства. Установлено, что максимальным содержанием частиц с размерами 30-40 мкм обладают порошки, полученные из 0,1-0,4 М растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО. По результатам гравиметрического метода исследования определено, что в состав полученных порошков входят Cu, Cu_2O и CuO.

Ключевые слова: диметилсульфоксид, тригидрат нитрата меди(II), электролит, электропроводность, плотность тока, термогравиметрия.

Введение. В последние годы интенсивное развитие получили работы в области создания качественно новых материалов на основе ультрадисперсных и наноразмерных металлических

порошков, наиболее широко распространенными из которых являются порошки меди. Одной из важнейших задач подобных работ является разработка методов и изучение закономерностей синтеза тонкодисперсных и наноразмерных медных порошков, а также изучение их физико-химических свойств.

Тонкодисперсные порошки меди широко применяются для создания на их основе различных материалов, обладающих свойствами, ценными для практического использования [1]. Свойства материалов на основе тонкодисперсных медных порошков в значительной степени определяются размером частиц и составом соединений порошкообразного компонента [2]. Медьсодержащие порошки с большей удельной поверхностью обеспечивают более равномерное распределение частиц порошка в полимерной матрице или смазочным материалом, высокую каталитическую активность [3].

В научной литературе имеется ряд работ, касающихся разработок электрохимического получения медьсодержащих порошков [4,5]. Анализ литературных данных показывает, что влиять на морфологию электролитических медных порошков можно, изменяя параметры процесса осаждения и вводом в электролит различных органических и неорганических добавок. Варьирование параметров электролитического осаждения, а именно плотности тока, режима перемешивания, температуры электролита, материал электрода, дает возможность влиять на параметры формы частиц, такие как неравноосность, удельная поверхность, а также размер катодного осадка [6-8]. Варьирование химического состава электролита также позволяет влиять на структуру, размер, форму и химический состав порошков. В частности, введение в состав электролита химически-активных соединений, таких как комплексообразователи и поверхностно-активные вещества, позволяет получать порошки более высокого качества с повышенными технологическими свойствами [9-12].

Основной целью работы являлось исследование структуры и свойств качественных тонкодисперсных медных порошков из диметилсульфоксид-ного электролита, определение оптимальных условий получения медных порошков. Электролит для получения медного порошка из неводного раствора на основе диметилсульфоксида (ДМСО) в качестве донора ионов меди содержит тригидрат нитрат меди(II) при следующем соотношении компонентов: тригидрат нитрата меди(II) – 0,1- 0,4 моль/л; ДМСО – до 1 л.

Методика эксперимента

Растворы электролитов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО готовились в интервале концентраций 0,01-3 моль/л. Приготовленные растворы перед измерениями выдерживали не менее суток для достижения в системе ионного равновесия.

ДМСО – квалификации «х.ч.» подвергался вакуумной перегонке ($n_D^{25} = 1,4816$). Приготовленные растворы электролитов перед электролизом выдерживали не менее суток для достижения в системе ионного равновесия.

Электроосаждение медного порошка проводили в гальваностатическом режиме в термостатируемой стеклянной ячейке, снабженной винипластовой крышкой с параллельно закрепленными анодами, без принудительного перемешивания. В качестве катода использовали стальной цилиндрический стержень, который помещали в центре крышки. В качестве растворимых анодов использовали пластины, изготовленные из электролитически чистой меди. В качестве нерастворимых анодов использовали платиновые пластины. Преимуществом применения растворимых анодов является то, что электролиз можно проводить довольно длительное время.

По окончании электролиза полученный осадок многократно промывали бидистиллированной водой до постоянного значения электропроводности промывных вод и высушивали до порошкообразного состояния с постоянным весом.

Размер и форму частиц полученных порошков определяли с помощью электронной микроскопии. В работе использовали растровый электронный микроскоп JSM 6490 LA при увеличении в 2000 и 5000 раз.

С целью изучения распределения по размерам частиц медного порошка использовали лазерный анализатор марки LS 13 320 с жидкостным, водным модулем. Диапазон измерения размера частиц колеблется от 20 мкм до 500 мкм. Для измерения частиц дифракционным методом

использовали лазерный свет с длиной волны 750 нм, сформированный в ультразвуковом излучателе, входящем в комплект с прибором LS 13 320.

Рентгеноструктурный анализ электролитических порошков меди выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 (монокроматическое CuK_α -излучение). Скорость вращения счетчика - 2 град/мин.

Поляризационные измерения проводились в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50-1. Скорость развертки потенциала 5 мВ/сек. Рабочим электродом служила платиновая проволока, на которую предварительно в стандартных условиях электролитически наносили слой меди толщиной 18-20 мкм. В качестве электрода сравнения использовали серебряный электрод $\text{Ag}/0,01 \text{ M AgNO}_3$ в ДМСО, потенциал которого измерен нами относительно насыщенного ртутно-сульфатного электрода $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 1 н H_2SO_4 и в пересчете на водородную шкалу составил +0,3 В.

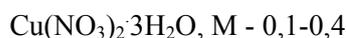
Термогравиметрические исследования медьсодержащих порошков проводились на «Микротермовесах TG 209 F1» в температурном диапазоне от 20 до 960°C. Скорость нагрева образца составляла 10 К/мин. Нагревание порошков производилось в атмосфере воздуха и атмосфере аргона. При выбранных условиях эксперимента погрешность составляла: при изменении температуры образца $\pm 0,1$ К; при изменении массы образца $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ мг. Калориметрические измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) марки DSC 204 F1 фирмы NETZSCH в интервале температур от 20 до 600°C в атмосфере воздуха и аргона. Погрешность определения ΔH процесса составляла $\pm 0,1$ Дж/г. Порошок с наибольшим количеством частиц размером менее 100 мкм исследовался методами рентгенографии и термогравиметрии.

Экспериментальная часть

Как показали исследования объемных и транспортных свойств растворов тригидрата нитрата меди(II) в ДМСО, максимум электропроводности наблюдается в 0,4 М растворе нитрата меди(II) в ДМСО при 15°C, который смещается до 0,6 М при более высоких температурах. В связи с этим, для изучения возможности электроосаждения медного порошка из диметилсульфоксида выбран интервал концентраций соли меди 0,1-0,6 М. В растворах с концентрацией 0,5 М соли меди в ДМСО и выше, заметно повышается вязкость, снижая подвижность ионов металла.

В электролите для получения медного порошка, в результате взаимодействия компонентов, образуются, вероятно, ионы меди(II), нитрат-ионы, а также сольватоккомплексы $[\text{Cu}(\text{ДМСО})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и ион-аддукты $[(\text{CH}_3)_2\text{SONO}_3]$, обуславливающие электропроводность раствора. Влияние диметилсульфоксида на электрокристаллизацию медного порошка связано, очевидно, с его поверхностно-активными и комплексообразующими свойствами.

Результаты исследования влияния различных параметров: плотность тока, концентрация электролита, температура показали, что тонкодисперсные порошки меди можно получить из электролита на основе диметилсульфоксида следующего состава:



$t, ^\circ\text{C} - 20-25$

$i_k, \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} - 400 - 1200$

Чистота медных порошков подтверждена результатами рентгенофазового анализа. Максимальный выход меди по току наблюдается в 0,4 М растворе тригидрата нитрата меди в ДМСО и составляет 98-99%.

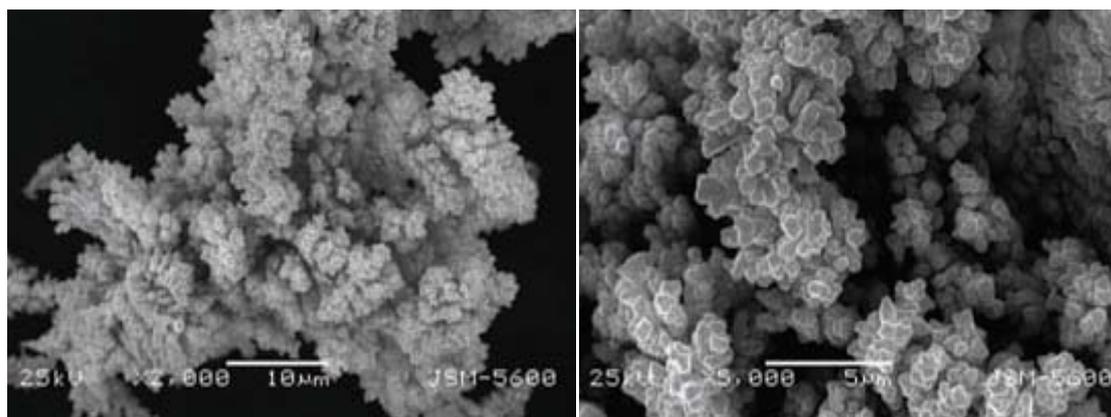
Наиболее благоприятными условиями получения качественных тонкодисперсных медных порошков является интервал концентраций 0,1-0,4 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и температур 10-25°C. Ассоциация ионов, усиливающаяся с ростом температуры, и повышение вязкости электролита в более концентрированных диметилсульфоксидных растворах тригидрата нитрата меди, снижающие проводимость раствора, обуславливают затруднение восстановления ионов металла и ухудшение качества получаемых порошков.

Размер и форму частиц полученных порошков определяли по микрофотографиям, полученных с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6490 LA. Для каждого препарата порошка меди, полученного после электролиза делали несколько микрофотографий, что обеспечивало возможность определения дисперсного состава порошка.

Электролитический метод позволяет получать химически чистые медные порошки, которые имеют уникальные стабильные свойства (дендритная форма, плотная текстура частичек). Свойства таких порошков регулируют не только в процессе переработки (сушки, размола, других технологических операций), но и варьированием параметров электролитического осаждения. Однако медные порошки, полученные методом электролиза, имеют ряд недостатков. В первую очередь это низкая насыпная плотность и практически нулевая текучесть, что значительно затрудняет процесс формования заготовок в промышленных условиях. Кроме того, производимые в настоящее время методом электролиза медные порошки имеют достаточно большой размер частиц (50-200 мкм), в то время как современные технологии требуют получения микропорошков с размером до 20 мкм, что позволит получать изделия с повышенными механическими свойствами.

Анализ проведенных предыдущих исследований показывает, что варьирование химического состава электролита позволяет влиять на структуру, размер, форму и химический состав порошков. В частности, варьирование параметров электролиза дает возможность влиять на параметры формы частиц, удельную поверхность, размер медного порошка, а также технологические свойства порошка (насыпную плотность, уплотняемость и т.д.). Варьирование параметров электролитического осаждения, а именно плотности тока, режима перемешивания, температуры электролита, формы катода (пластина и стержень), дает возможность влиять на параметры формы частиц, такие как неравноосность, удельная поверхность, а также размер катодного осадка. Варьирование концентрации предлагаемого диметилсульфоксидного электролита также позволяет влиять на структуру, размер, форму и химический состав порошков, позволяет получать порошки более высокого качества с повышенными технологическими свойствами. В тоже время изменение не должно приводить к снижению величины выхода по току, как одного из основных экономических показателей процесса электролиза, что осуществить создает определенные сложности.

Размер полученных медьсодержащих порошков при температуре 25°C, концентрации электролита 0,4 М и различных плотностях определяли из электронно-микроскопических снимков при увеличении в 2000 и 5000 раз (рис. 1-3). Высокая разрешающая способность микроскопа позволила определить размер мелких частичек, который находился в пределах от 10 до 120 мкм. Электронно-микроскопические изображения порошка представляют собой данные о распределении по размерам электрохимически восстановленных медьсодержащих частиц.



а

б

Рисунок 1 - Морфология медных порошков, полученных из 0,4 М раствора тригидрата нитрата меди в ДМСО и плотности тока 900 А/м² (а- x2000, б – x5000)

Как видно из микроснимков, структура дисперсного осадка представляет собой совокупность частиц с размерами от 20 до 120 мкм. Крупные частицы представляют собой слабосвязанные агрегаты, а форму более мелких частиц с достаточной степенью приближенности можно принять сферической. Поэтому размеры частиц характеризуются одним параметром - диаметром.

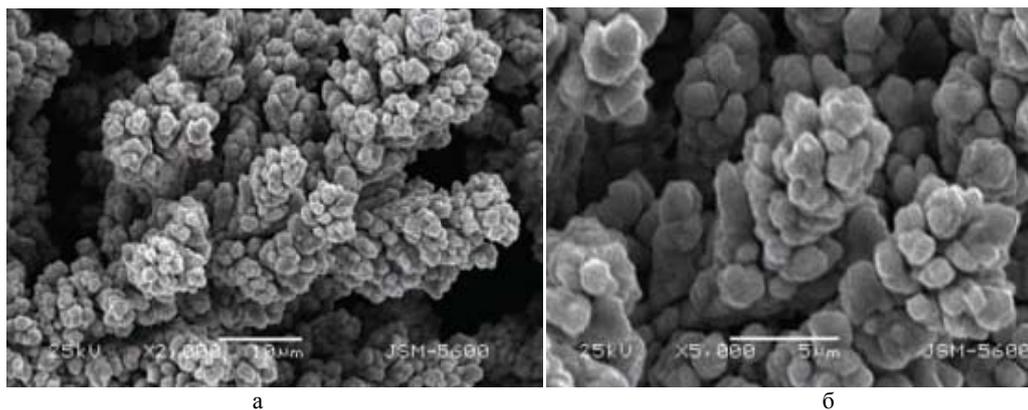


Рисунок 2 - Микрофотография медного порошка, полученного из 0,4 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО при плотности тока 1000 A/m^2 (а- $\times 2000$, б – $\times 5000$)

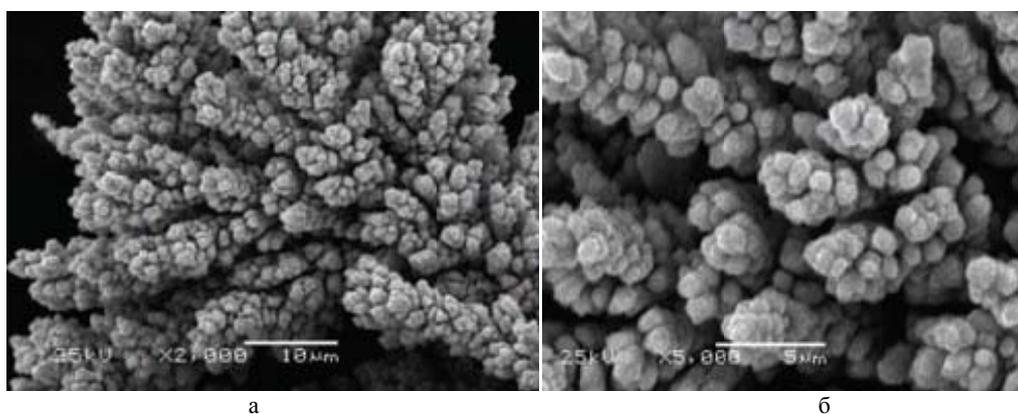


Рисунок 3 - Микрофотография медного порошка, полученного из 0,4 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО при плотности тока 1100 A/m^2 (а- $\times 2000$, б – $\times 5000$)

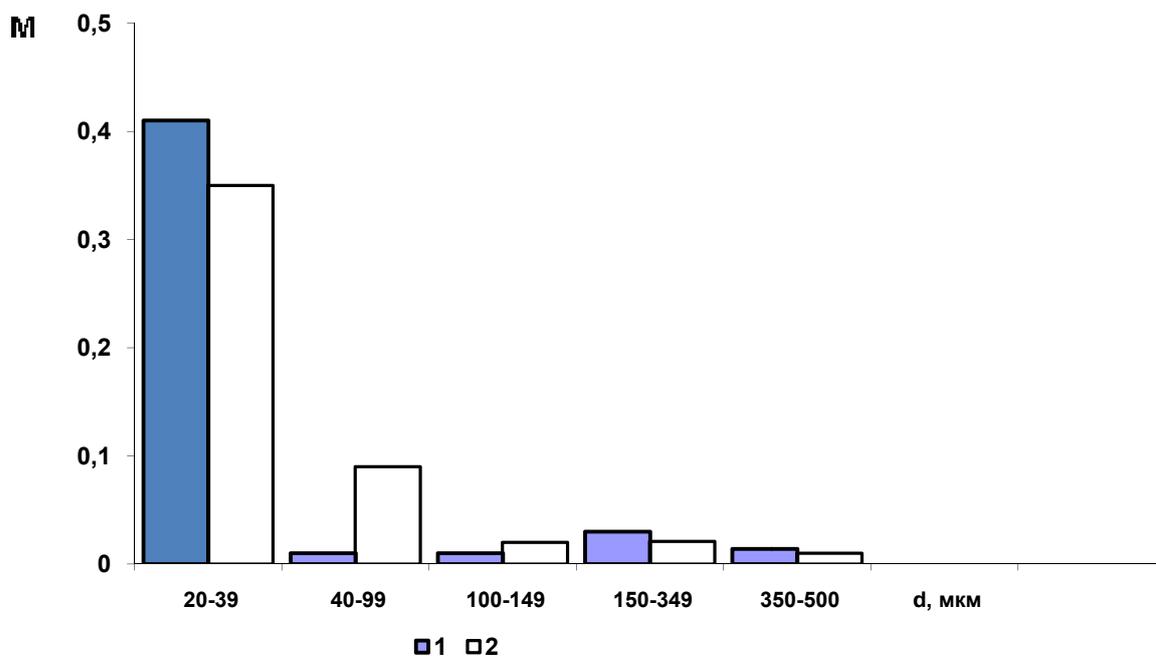


Рисунок 4 - Гистограммы распределения частиц по размерам для порошков, полученных при температуре 25°C : 1 – порошок, полученный с использованием нерастворимых анодов; 2 – порошок, полученный с использованием растворимых анодов

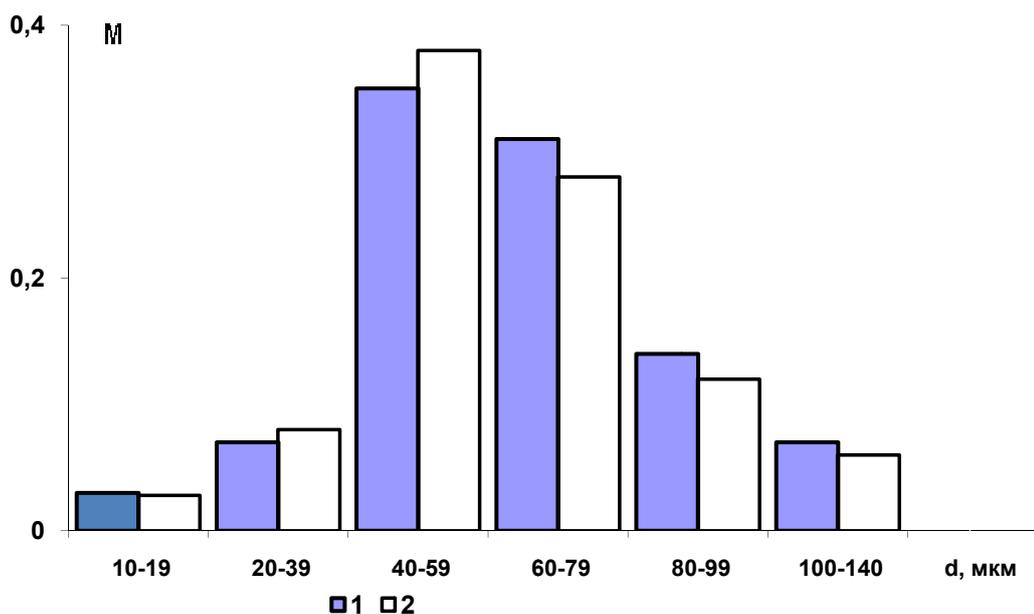


Рисунок 5 - Гистограммы распределения частиц по размерам для порошков, полученных при температуре 35°C: 1 – порошок, полученный с использованием нерастворимых анодов; 2 – порошок, полученный с использованием растворимых анодов

По результатам большой серии экспериментов строили гистограммы распределения частиц по размерам (рис. 4, 5). 85-90% частиц имеют размеры 20-100 мкм, количество более крупных частиц составляет ~ 10-15% от общей суммы.

По результатам анализа гранулометрического состава медьсодержащих порошков можно сделать заключение, что количество частиц с размерами от 20 до 500 мкм практически не зависит от материала анодов.

Очевидно, что решающую роль в формировании ультрадисперсных частиц играет концентрация электролита. В технологическом плане более экономичным и перспективным является проведение электролиза с растворимыми (медными) анодами. Оптимальная концентрация электролита для электрохимического синтеза ультрадисперсных порошков составляет 0,4 М.

Как следует из данных термогравиметрического анализа на кривой изменения массы образца в атмосфере воздуха можно выделить два участка для порошка, полученного с использованием как растворимого, так и нерастворимого анодов. Первый участок находится в интервале температур до 200°C, который показывает незначительное уменьшение массы образца, связанное с испарением растворителя. Второй участок при температурах выше 200°C соответствует увеличению массы образца вследствие окисления компонентов порошка. На кривой изменения массы образца при нагревании в атмосфере аргона для порошка, полученного с использованием растворимого анода, во всем температурном диапазоне (от 20 до 940°C) наблюдается уменьшение массы образца, связанное с постепенным испарением растворителя. Результаты исследования методом ДСК порошка, полученного с использованием растворимого анода, показали, что на кривой ДСК также можно выделить два интервала (рис. 6). В диапазоне температур от 20 до 220°, на кривой (рис. 6) отмечается минимум, соответствующий эндотермическому процессу (испарение растворителя). При дальнейшем увеличении температуры до 600°C наблюдаются перегиб и максимум, соответствующие интенсивным экзотермическим процессам, связанным с окислением компонентов порошка. При температуре ~400°C происходит окисление меди до CuO по следующему уравнению реакции:



При дальнейшем нагревании наблюдаются доокисление Cu₂O до CuO и окисление меди до Cu₂O по следующему уравнению реакции:



По окончании термогравиметрических экспериментов в тигле остается порошок черного цвета, соответствующий CuO.

По результатам проведенных исследований физико-химических свойств ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим катодным осаждением, установлено, что материал анода практически не влияет на их химический состав и размерные характеристики.

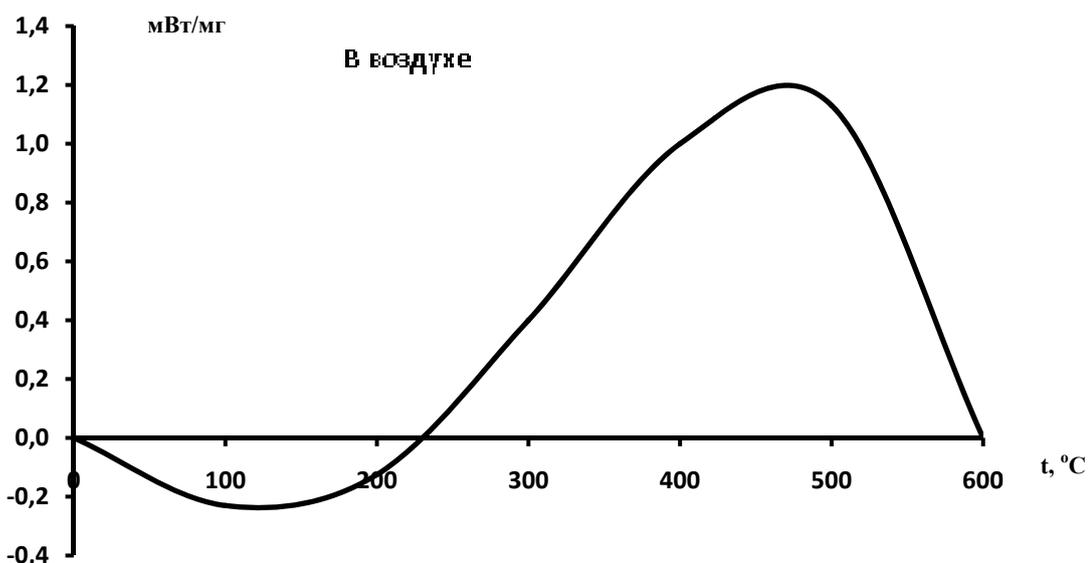


Рисунок 6 - Результаты дифференциального сканирующего калориметрирования порошка, полученного с использованием растворимого анода

Выводы. Таким образом, показана возможность эффективного использования растворимого анода для электрохимического получения наноразмерного медьсодержащего порошка с размером частиц менее 100 мкм. Методом электрохимического синтеза получены мелкодисперсные медные порошки из диметилсульфоксидно-водных растворов с размерами частиц до 50 мкм и изучены их физико-химические свойства. Установлено, что максимальным содержанием частиц с размерами 30-40 мкм обладают порошки, полученные из 0.1-0.4 М растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО. По результатам гравиметрического метода исследования определено, что в состав полученных порошков входят Cu, Cu_2O и CuO.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом. - М.: Metallurgia, 1971.- 134 с.
- [2] Ничипоренко О.С., Помосов А.В., Набойченко С.С. Порошки меди и ее сплавов.- М.: Metallurgia, 1988.- 204 с.
- [3] Тесакова М.В., Парфенюк В.И. Электрорекристаллизация ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков из водно-изопропанольных растворов сульфата меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2008. - Т. 51. - № 2. - С. 54-58.
- [4] Schlafer H.L., Schaffernicht W. Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen // Angew. Chemie. - 1990. - Bd. 72.- S. 618.
- [5] Kinsinger J.B., Tannahill M.M., Greenberg M.S., Popov A.I. Studies of Dimethylsulfoxide association in Dimethylsulfoxide – Pyridine Mixtures // J. Phys. Chem. -1973.-V. 77, N 20.- P. 2444.
- [6] Внуков А.А., Чигиринец Е.Э., Рослик И.Г. Влияние режима электролиза и функциональных добавок в электролит на свойства и морфологию поверхности частиц медных электролитических порошков // Вестник НТУ «ХПИ». - Харьков, 2009.- С. 15-20.
- [7] Tatsuko T. The electrodepositions of copper and nickel from their trifluoroacetate N,N-dimethylformamide baths // Bull. Chem. Soc. Jap. - 1974. - V. 47. - № 2. - P. 257.
- [8] Duda L., Placzala T., Skonecki E. Wplyw rozpuszczalnikow organicznych na czystosc otrzymywanej elektrolitycznie miedzi i szybkość jej wydzielenia // Chemia Stosowana. - 1989.-V. XXXIII. – N 4. - P. 687.

- [9] Kinsinger J.B., Tannahill M.M., Greenberg M.S., Popov A.I. Studies of Dimethylsulfoxide association in Dimethylsulfoxide – Pyridine Mixtures // *J. Phys. Chem.* -1973.- V. 77. - N 20.- P. 2444.
- [10] Arnold Vernon Nonaqueous electroplating solutions and processing // Патент США №3616280. Оpubл. 26.10.71.
- [11] Christie R., Ward J. Electrodeposition of metals // Патент Великобритании №1410764. Оpubл. 21.05.74.
- [12] Malyszko J., Scendo M. Electrodekinetics of the Cu(II)/Cu(I) system at platinum in water + dimethylsulphoxide (DMSO) mixtures // *J. Electroanal. Chem.* - 1988. - V. 250. – N 1.-P. 61.

REFERENCES

- [1] Nomberg M.I. Production of electrolytic copper powder method. M.: Metallurgija, **1971**. 134 p. (in Russ.).
- [2] Nichiporenko O.S., Pomosov A.V., Naboichenko S.S. The powders and copper alloys. M.: Metallurgija, **1988**. 204 p. (in Russ.).
- [3] Tecakova M.V., Papfenjuk V.I. // *Izv. vuzov. Ximija i xim. Tehnologija*, **2008**, T. 51, № 2, 54–58 (in Russ.).
- [4] Schlafer H.L., Schaffernicht W. // *Angew. Chemie*, **1990**, Bd. 72, 618 (in Eng.).
- [5] Kinsinger J.B., Tannahill M.M., Greenberg M.S., Popov A.I. // *J. Phys. Chem.*, **1973**, V. 77, N 20, 2444 (in Eng.).
- [6] Vnukov A.A., Chigipinec E.Je., Pochlik I.G. // *Vestnik NTU «XPI»*, **2009**, 15-20 (in Russ.).
- [7] Tatsuko T. // *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1974, V. 47, № 2, 257 (in Eng.).
- [8] Duda L., Tlaczala T., Skonecki E. // *Chemia Stosowana*, **1989**, V. XXXIII, N 4, 687 (in Eng.).
- [9] Kinsinger J.B., Tannahill M.M., Greenberg M.S., Popov A.I. // *J. Phys. Chem.*, **1973**, V. 77, N 20, 2444 (in Eng.).
- [10] Arnold Vernon (1971) Nonaqueous electroplating solutions and processing // Patent of USA №3616280 (in Eng.).
- [11] Christie R., Ward J. (1974) Electrodeposition of metals // Patent of Great Britain №1410764 (in Eng.).
- [12] Malyszko J., Scendo M. // *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, V. 250, N 1, 61 (in Eng.).

А. Мамырбекова¹, А.Д. Мамитова¹, Б.Ж. Шырынбекова², А. Мамырбекова²

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент;
²Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан)

ҚҰРАМЫНДА ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДІ БАР ЭЛЕКТРОЛИТ ЕРІТІНДІЛЕРІНЕН ҰСАҚ ДИСПЕРСТІ МЫС ҰНТАҚТАРЫН АЛУ

Аннотация. Құрамында диметилсульфоксид және мыс(II) нитратының тригидраты бар электролит ерітінділерінен катодты тотықсыздану арқылы ұсақ дисперсті мыс ұнтақтарын электротүндыру мүмкіндігі көрсетілген. Электролиз параметрлері: ток тығыздығы, электролит концентрация мен температурасының әсері алынған мыс ұнтақтарының өлшемді сипаттамаларына зерттелген. Алынған ұнтақ бөлшектерінің өлшемі мен пішіні электронды микроскопия әдісімен анықталған. Ұнтақтың сапалық құрамы гравиметрия әдісімен анықталған. Электрохимиялық әдісімен құрамында диметилсульфоксиді бар сулы ерітінділерінен өлшемі 50 мкм дейін мыс ұнтағының бөлшектері алынған және олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелген. Максимальды мөлшерде өлшемі 30-40 мкм ұнтақ бөлшектері 0,1-0,4 М Cu(NO₃)₂·3H₂O - ДМСО ерітінділерінен алынған. Гравиметриялық әдісінің нәтижелері бойынша алынған ұнтақтардың құрамында Cu, Cu₂O және CuO бар.

Тірек сөздер: Диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының тригидраты, электролит, электрөткізгіштік, ток тығыздығы, термогравиметрия.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 87 – 94

**N.N. Mofa, A.M. Kaliyeva, B.S. Sadykov,
T.B. Oserov, T.A. Shabanova, Z.A.Mansurov**Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
E-mail: asem.kaliyeva@mail.ru**COMPOSITE MATERIALS WITH SILVER NANOPARTICLES**

Abstract. Novel nanocomposite materials which are obtained using silver ions are considered in the article. Nanocomposite colloidal systems based on silicon dioxide and sol of silver, which are intended as fillers for gel systems for pharmaceutical and cosmetic purposes are synthesized. Hydrosol of silver nanoparticles was obtained by chemical reduction of silver nitrate by glucose. For stabilization of sol of silver a number of modifying additives (citric acid, glucose, gelatin, glycerin and other ingredients) which are capable to create the finest layers on the surface of metal particle thus preventing the particles from sticking together and precipitating were used. In addition, various active additives, which determine the specific functional purposes of the drug, were introduced into the composite system. Among them are citric, lactic acid and urea. The change in the properties of prepared drug depending on the type and amount of introducing ingredients and conditions for stabilization of the system are studied. A complex investigation of structure and properties of resulting composite systems is carried out. The change in viscosity, pH, and electrophysical characteristics of colloidal compositions was studied. For regulation of the homogeneity of structure and properties of resulting compositions ultrasonic treatment was used. It is shown that ultrasonic treatment contributes to increase of the viscosity index of analyzed compositions.

Key words: nanocomposite materials, silver nanoparticles, nanocosmetics.

УДК 665.58:661.12

**Н.Н. Мофа, А.М. Калиева, Б.С. Садыков,
Т.Б. Осеров, Т.А. Шабанова, З.А. Мансуров**

Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА**

Аннотация. В статье рассматриваются нанокomпозиционные материалы, полученные с использованием ионов серебра. Синтезированы нанокomпозиционные коллоидные системы на основе диоксида кремния с золем серебра, предназначенные в качестве наполнителей гелевых систем фармацевтического и косметического назначения. Гидрозоль наночастиц серебра был получен путем химического восстановления нитрата серебра глюкозой. Для стабилизации золя серебра использовались различные модифицирующие добавки (лимонная кислота, глюкоза, желатин, глицерин и другие ингредиенты), способные создавать на поверхности металлической частицы тончайшие слои, препятствующие слипанию частиц и выпадению их в осадок. Кроме того, в композиционную систему вводились различные активные добавки, определяющие конкретное функциональное назначение препарата. В качестве таких добавок служили лимонная, молочная кислоты и мочевины. Рассмотрено изменение свойств приготовленных препаратов в зависимости от вида и количества вводимых ингредиентов и условия стабилизации системы. Проведено комплексное исследование структуры и свойств полученных композиционных систем. Исследовалось изменение, вязкости, pH и электрофизических характеристик коллоидных композиций. Для урегулирования однородности структуры и свойств композиционных смесевых композиций использовалась ультразвуковая обработка. Показано, что ультразвуковая обработка способствует повышению показателей вязкости анализируемых композиций.

Ключевые слова: нанокomпозитные материалы, наночастицы серебра, нанокосметика.

Введение. При разработке новых нанокompозитных материалов для различных областей применения большое внимание уделяется получению наноматериалов на основе наночастиц металлов и их соединений. Это обусловлено широким спектром их практического применения, в которых используются специфические свойства как самих наночастиц, так и модифицированных ими материалов. В последние десятилетия большой интерес вызывают материалы медико-биологического назначения, то есть наноматериалы, предназначенные для создания изделий, устройств и препаратов, применяемых в медицине, биотехнологии, косметологии [1-7]. При создании антимикробных препаратов, значительная роль отводится наночастицам серебра [8-11].

На сегодняшний день существуют различные способы получения наночастиц серебра, при этом от условий проведения процесса синтеза наночастиц серебра и используемых стабилизаторов зависят медико-биологические и технологические свойства препаратов на его основе. В связи с этим, изучение закономерностей синтеза и стабилизации наночастиц серебра в водных средах с целью получения высокоэффективных химико-биологического действия препаратов, а также разработка научно-обоснованной технологии получения комплексного антимикробного препарата на основе наночастиц серебра, является актуальной и практически востребованной [12-14].

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являются гелевые системы на основе желатина с коллоидной смесью диоксида кремния и серебряного золя, прошедшие механохимическую обработку (МХО) и ультразвуковую обработку (УЗО), а также нанокompозиционные системы на их основе с участием различных активных добавок синтетического происхождения.

Приготовление гелевых систем на желатиновой основе проводилось путем нагревания на водяной бане глицерина с желатином, предварительно разбухшим в воде. Количество желатина составляло 1-6%, а глицерин 44-49% от общей массы желатино-глицериновой основы, остальное вода. В качестве наполнителей гелевых систем фармацевтического и косметического назначения был выбран нанопорошок диоксида кремния, что обеспечивает очистку либо лечебно-профилактическую обработку поверхности кожи. Частицы синтетического аморфного диоксида кремния чистотой 99,9 %, не имеют четкой огранки, а характеризуются рыхлой пластинчатой структурой.

Механохимическую обработку порошков диоксида кремния проводили в шаровой лабораторной мельнице (активаторе) МЛ-1р производитель ЗАО «ПАРИТЕТ» г. Екатеринбург. Мельница предназначена для тонкого мокрого или сухого измельчения материалов, емкость барабана 12 литров, скорость вращения - 100 оборот./мин, мощность – до 0,55 кВт. Измельчение проводилось в водно-спиртовом растворе, при измельчении варьировалось время измельчения и вводимые модифицирующие добавки в виде коллоидных растворов серебра, стабилизированных различными органическими соединениями.

Ультразвуковая обработка систем проводилась в водной среде. Электроакустическим излучателем служили пьезоэлектрические резонанснонастроенные преобразователи с частотой 40 кГц и мощностью 50W. УЗО проводилось при вариации времени воздействия. Гелевые системы обрабатывались также в ультразвуковом многофункциональном аппарате «Малыш» модели УЗТА – 0,05/27-0 с частотой возбуждаемых колебаний 27 кГц и мощностью 100 ватт, производитель ООО «Центр ультразвуковых технологий», Алтайский край, г. Бийск.

Результаты и обсуждения

Данная работа направлена на разработку новых нанокompозиционных материалов с использованием ионов серебра, полученных восстановлением нитрата серебра глюкозой. Гидрозоль наночастиц серебра готовили при стехиометрическом соотношении смешением компонент: 0,005M раствора нитрата серебра и 0,05M раствора восстановителя, в соотношении объемов 1:1 на 10 мл воды. Полученный раствор обрабатывали в микроволновой печи в течение 3 минут при мощности 500 Вт. Микроволновое излучение обеспечивает быстрое и равномерное нагревание всего объема реакционного раствора, что приводит к однородности в условиях нуклеации и роста зародышей и способствует получению наночастиц наименьшего размера и одинаковой формы [15]. После микроволновой обработки золь серебра, восстановленный глюкозой при стехиометрическом соотношении компонент, имел светло-коричневую окраску. Для

стабилизации золь серебра использовались различные модифицирующие добавки (лимонная кислота, глюкоза, желатин, глицерин, гель на эфира-целлюлозе и другие ингредиенты), способные создавать на поверхности металлической частицы тончайшие слои, препятствующие слипанию частиц и выпадению их в осадок.

В результате формируются сферические, достаточно равномерно распределенные в жидкой среде модифицированные наночастицы серебра. Видимый средний размер кристаллитов составляет от 12 до 25 нанометров (рисунок 1).

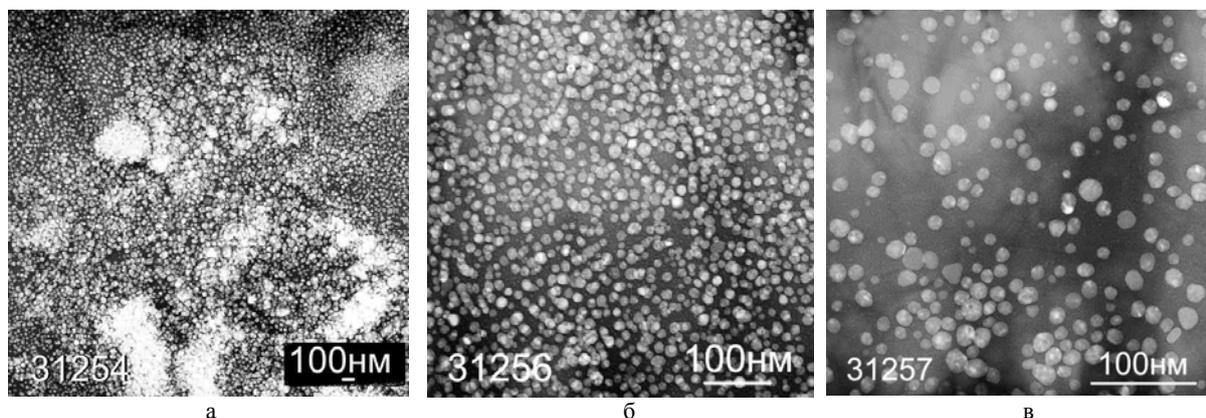


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки наночастиц серебра, модифицированные глюкозой (а), глицерином (б) и желатином (в)

Для полученных растворов серебряных золь определялся водородный показатель (рН), количество растворенных в воде элементов (ppm) и электропроводность (μS) прибором TDS/EC метр НМСОМ-80. Измерения проводились как до, так и после ультразвуковой обработки. Результаты проведенных измерений показали (таблица 1), что после ультразвуковой обработки системы повышается ее электропроводность при одновременном увеличении количества растворенных примесей, в число которых, прежде всего, входит серебро. Повышение электропроводности системы после УЗО связано не только с увеличением содержания серебра в растворе, но и с переходом его в ионизированное состояние, а следовательно, с повышением био-химической активности системы [16,17].

Таблица 1 - Результаты измерения водородного показателя (рН), количества растворенных в воде элементов (ppm) и электропроводности (μS) водных растворов восстановленного серебра в зависимости от вида модифицирующих добавок

Модификаторы	Показатели свойств					
	До УЗО			После УЗО		
	ppm	μS	pH	ppm	μS	pH
-	104	218	5,4	121	246	5,4
Глюкоза	200	377	5,4	221	403	5,0
Глицерин	159	313	5,0	186	377	4,8
Желатин	169	344	5,0	193	386	4,9

Далее полученный раствор смешивался с диспергированным диоксидом кремния, прошедшим механохимическую обработку (МХО) в течение 5 часов в водно-спиртовом растворе, и повторно подвергался МХО в мельнице в течение от 2 до 6 часов. С увеличением времени МХО дисперсность системы повышается, а поверхность частиц диоксида кремния насыщается серебром (рисунок 2).

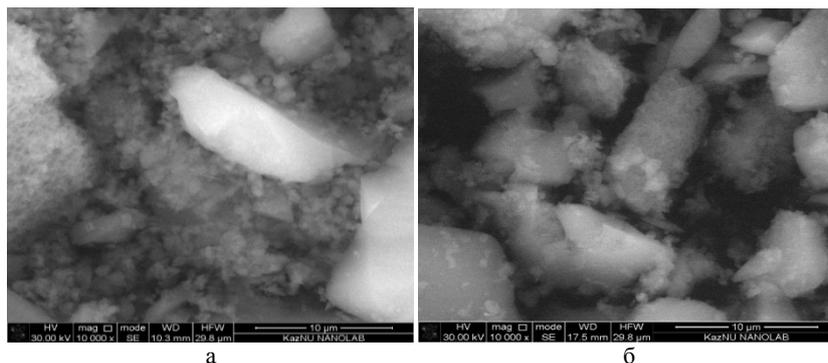


Рисунок 1- СЭМ порошка диоксида кремния после МХО в шаровой мельнице с коллоидным раствором наносеребра в течение 3(а), 6(б) часов

При использовании коллоидного раствора наносеребра, полученного в присутствии различных стабилизаторов, исключая агломерацию частиц и выпадение их в осадок, четко фиксируется одновременно с измельчением частиц аморфного диоксида кремния насыщение их серебром, количество которого зависит от условий подготовки серебрянного раствора. По результатам эксперимента больше всего серебра (до 1,3%) фиксируется в порошке диоксида кремния, обработанного серебрянным раствором, полученным химическим восстановлением глюкозой и стабилизированным глюкозой, а наименьшее количество (до 0,26%) при стабилизации раствора глицерином (рисунок 3). Промежуточные значения по насыщению серебром диоксида кремния обнаружены при стабилизации растворов желатином (до 0,53%).

В результате высушивания полученных таким образом коллоидных систем происходит расслоение их на фазовые составляющие композиции. Восстановленное серебро отделяется от поверхности частиц диоксида кремния и агломерирует. Происходит четкое разделение оксидной и металлической фракции (рисунок 3). Ультразвуковая обработка композиции способствует однородности ее состава и стабилизации структуры частиц диоксида кремния с осеребренным поверхностным слоем.

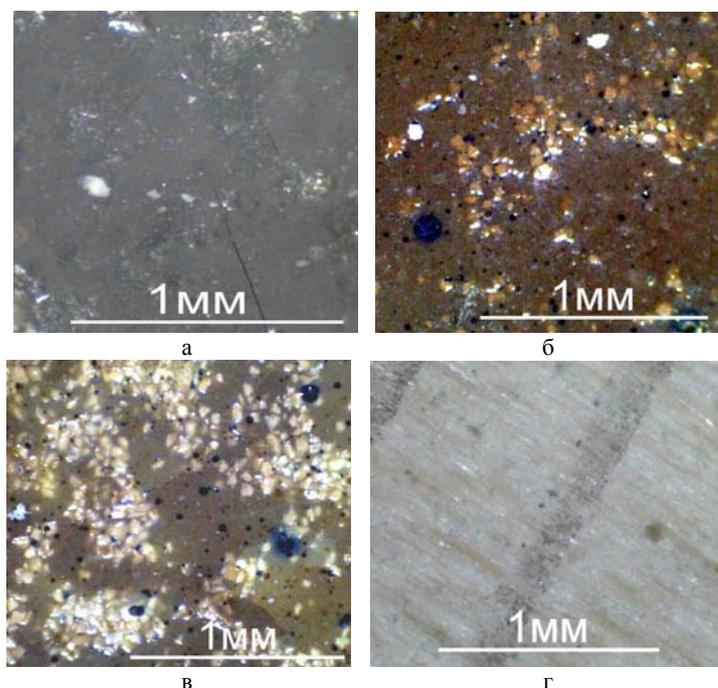


Рисунок 3 – Снимки в оптическом микроскопе пленки высушенных систем диоксида кремния после МХО с коллоидным раствором наносеребра, полученным при участии стабилизирующих добавок: глюкозы (а), глицерина (б), желатина (в, г) и дополнительно УЗО (г)

Для систем диоксида кремния с коллоидным раствором серебра, полученным химическим восстановлением глюкозой в дистиллированной воде, с использованием различных модифицирующих добавок для стабилизации ионов и наночастиц серебра от агломерации и выпадения их в осадок были проведены измерения показателей свойств до и после ультразвуковой обработки систем (таблица 2).

Таблица 2 - Изменение показателей свойств коллоидных систем диоксид кремния + водный раствор серебра (50/50) в зависимости от вида модифицирующих добавок -стабилизаторов и ультразвукового воздействия

Модификатор, 1%	Время УЗО, мин	Свойства коллоидных систем			
		pH	Вязкость, Па·с	Электропроводность, μS	Ppm
-	-	5,4	6,0	246	64
Глюкоза	-	5,3	1,03	313	93
	2	4,9	1,102	853	121
Глицерин	-	5,2	0,62	144	65
	2	5,1	0,85	1546	133
Желатин	-	5,1	0,76	127	43
	2	5,0	0,98	1682	139

Результаты проведенных измерений показали, что при введении стабилизирующих добавок - модификаторов естественно повышается количество растворенных элементов в системе, особенно после ультразвуковой обработки. После УЗО также значительно повышается электропроводность коллоидных систем, что является закономерным следствием увеличения количества заряженных частиц (ионов) и прежде всего ионов серебра в растворе. При этом вязкость системы с модификаторами значительно понижается, но после УЗО отмечается тенденция к повышению вязкости, что может быть следствием частичного перехода диоксида кремния в гелевое состояние в результате ультразвукового воздействия.

Далее насыщенный ионами серебра диоксид кремния вводился в гелевую основу. При введении осеребренного диоксида кремния в гелиевую основу (желатина-глицеринового состава) в количестве от 30 до 50%, содержание серебра в системе изменялся в диапазоне от 0,7 до 0,03%. После УЗО большая часть серебра находится в ионизированном состоянии, что обеспечивает повышенную биохимическую активность системы.

Кроме того, в композиционную систему вводились различные активные добавки, определяющие конкретное функциональное назначение препарата. В качестве таких добавок служили лимонная, молочная кислоты и мочевины. Они относятся к антисептическим добавкам противовоспалительного, а также питающего действия [18-22]. Смеси гелевой основы и наполнителя готовились при тщательном механическом перемешивании, а затем подвергались ультразвуковой обработке. Использование лимонной и молочной кислот, а также мочевины показало эффективность их действия на композицию на желатиновой основе (таблица 2). Причем рассматривались как мягкие (до 3% желатина), так и густые гели (от 3 до 6% желатина). Наполнителем служил диоксид кремния, прошедший МХО в присутствии осеребренной воды и стабилизированной желатином. Приготовленная смесь подвергалась ультразвуковой обработке. Биохимическая стабильность полученных систем контролировалась по водородному показателю pH, а физико-механические свойства оценивались по вязкости и электропроводности системы.

Результаты проведенных измерений показали, что при использовании в качестве добавок кислот показатель pH снижается до 2 и ниже, т.е. композиция имеет повышенную кислотность. Присутствие мочевины обеспечивает нейтральность среды композиции. Вязкость нарастает с увеличением содержания желатина в основе композита. Роль вводимой добавки в каждом из рассматриваемых случаев специфична. Для мягких гелей, т.е. содержащих до 3% желатина наиболее динамично нарастает вязкость композиций, содержащих лимонную кислоту, в меньшей степени изменяется вязкость мягких гелей с добавками мочевины. Изменение электропроводности

для желатиновых композиций происходит по кривой с минимумом для системы с 2,5 -3% желатина, в зависимости от вида активной добавки: молочная или лимонная кислота. В случае присутствия мочевины, чем больше желатина в системе, тем ниже значения электропроводности.

Таблица 2 - Значения водородного показателя (рН), вязкости (Па·с) и электропроводности (μS) системы на желатина-глицериновой основе с 50%осеребренного наполнителя из диоксида кремния в зависимости от вида добавок – активны ингредиентов препарата

Содержание желатина, %	Показатели свойств								
	До УЗО			После УЗО			Через 2 недели после УЗО		
	рН	Па·с	μS	рН	Па·с	μS	рН	Па·с	μS
	Молочная кислота, 0,5 %								
1,5	2,0	0,11	217	2,0	0,06	184	1,9	0,27	165
2,0	2,0	0,12	185	2,0	0,37	181	2,0	0,49	157
2,5	2,2	0,13	180	2,1	0,58	180	2,0	0,96	156
3,0	2,2	0,29	138	2,1	0,80	176	2,0	10,2	152
4,0	2,3	3,58	179	2,3	2,46	190	2,1	15,8	200
5,0	2,3	10,5	224	2,3	5,40	195	2,1	25,6	220
6,0	2,3	19,4	226	2,3	20,5	198	2,3	35,4	241
	Лимонная кислота, 0,5%								
1,5	1,5	1,0	187	1,7	0,24	144	1,7	0,32	198
2,0	1,8	1,31	160	1,8	0,26	136	1,8	0,34	188
2,5	1,8	2,34	155	1,8	0,29	129	1,8	5,40	171
3,0	1,9	2,38	168	1,9	0,71	70	1,9	6,29	169
4,0	2,2	2,84	173	2,0	0,82	163	2,1	7,1	213
5,0	2,3	17,0	196	2,2	1,47	191	2,2	18,9	218
6,0	2,4	32,9	211	2,3	2,29	239	2,2	46,4	246
	Мочевина, 0,5%								
1,5	5,5	0,21	199	5,2	0,11	150	5,1	0,13	207
2,0	5,5	0,25	159	5,2	0,14	141	5,1	0,21	197
2,5	5,5	0,31	147	5,3	0,21	136	5,1	0,40	190
3,0	5,6	0,55	135	5,4	0,31	118	5,2	0,73	143
4,0	5,8	0,80	114	5,4	0,42	101	5,2	0,97	115
5,0	5,8	24,4	74	5,4	1,14	71	5,2	28,63	98
6,0	5,9	42,7	71	5,5	1,33	68	5,5	51,86	90

Выводы. Таким образом, были установлены условия химического восстановления и получения золей серебра с учетом модификаторов и режимов ультразвуковой обработки для стабилизации и высокой активности системы. Получены механохимической обработкой измельчением в мельнице композиционные коллоидные системы на основе диоксида кремния и серебрянных растворов с различными модификаторами. Получены композиции с использованием гелевых основ желатина-глицеринового состава с различным количеством наполнителя из осеребренного диоксида кремния.

Рассмотрены системы, содержащие различные активные ингредиенты, вводимые в состав наполнителя коллоидной композиции. Полученные композиции подвергались УЗО для стабилизации структурных форм и показателей свойств гелевых систем. Показано, что УЗО обеспечивает биохимическую активность системы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения: учебное пособие / под ред. Штильмана М.И. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, -2015, -328с.
- [2] Краснопольский Ю.М., Дудниченко А.С., Швец В.И. Фармацевтическая биотехнология: бионанотехнология в фармации и медицине. Харьков: Издательский центр НТУ «ХПИ». – 2011. –С. 227.
- [3] Нестерова К. С. Перспективы развития косметического рынка на основе применения нанотехнологий // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т.22. – № 13 (93). – С.99-101.

- [4] Tu W., Liu H., Liew K.Y. Preparation and Catalytic Properties of Amphiphilic Copolymer-Stabilized Platinum Metals Colloids // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2000. – V. 229. – P.453- 461.
- [5] Cherian A. K., Rana A. C., Jain S. K. Self-assembled carbohydrate-stabilized ceramic nanoparticles for the parenteral delivery of insulin // *Drug Development and Industrial Pharmacy.* – 2000. – V.26. – № 4.– P.459-463.
- [6] Gupta A. K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Biomaterials.* – 2005. – V.26. – № 18.– P.3995–4021.
- [7]Hirsch L. R., Gobin A. M., Lowery A. R., Tam F., Drezek R. A., Halas N. J., West J. L. Metal nanoshells // *Ann. Biomed. Eng.* – 2000. – V.634(1). –P.15–22.
- [8] Бурмистров В.А., Симонова О.Г. Новый серебросодержащий препарат «Аргоника» // Сборник трудов по материалам научно-практической конференции: Серебро и висмут в медицине. – Новосибирск, 2005. – С.195 – 204.
- [9] Одегова Г.В., Бурмистров В.А., Родионов П.П. Исследование состояния серебра в серебросодержащих антибактериальных препаратах арговит и аргогель // Сборник трудов по материалам научно-практической конференции: Применение препаратов серебра в медицине, Новые химические системы и процессы в медицине под ред. Е.М. Блажитко. – Новосибирск, 2004. – С.58 – 63.
- [10] Бородин Ю.И., Рачковская Л.Н. Бурмистров В.А., Репина В.В. Использование серебросодержащих композиций в лечебной косметологии, медицине // Сборник трудов по материалам научно-практической конференции: Применение препаратов серебра в медицине, Новые химические системы и процессы в медицине под ред. Е.М. Блажитко. – Новосибирск, 2004. – С.25 – 29.
- [11] Блажитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П., Михайлов Ю.И., Родионов П.П. Серебро в медицине. – Новосибирск, Наука-Центр, 2004. – 254с.
- [12] Крутиков Ю. А., Кудринский А. А., Олейник А. Ю., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии.* –2008. –Т. 77. № 3. –С.242-269.
- [13] Кузьмина Л.Н. Получение наночастиц серебра методом химического восстановления // *Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева.* 2007. Т.Х, № 8. –С.7–12.
- [14] Mohammed F.A., Chen L., Kalaichelvan P. Inactivation of microbial infectiousness by silver nanoparticles-coated condom: a new approach to inhibit HIV- and HSV-transmitted infection // *Int. J. Nanomedicine* –2012. – № 7. –P.5007–5018.
- [15] Михеева А.Н., Панкрушина Н.А. Особенности и возможности микроволновой химии // *Наука в Сибири.* – 2010. –№ 21. – С.8-9.
- [16] Абрамов О.В., Харбенко И.Г., Швегла Ш. Ультразвуковая обработка материалов. - М.: Машиностроение 1984. - 254с.
- [17] Сабаев Ж.Ж., Калиева А., Осеров Т.Б., Мофа Н.Н., Черноглазова Т.В., Мансуров З.А. Ультразвуковая обработка - эффективный способ регулирования структуры и стабилизации физико-химических характеристик коллоидных наноструктурированных систем // *Новости науки Казахстана,* - 2016. –№ 3. –С. 120-131.
- [18] Химия для косметической продукции. / Под ред. Ованесяна П.Ю. - Красноярск: Март, 2001. – 347с.
- [19] Алюшин М.Т. Роль новых вспомогательных веществ в совершенствовании технологии мягких лекарственных форм // *Фармация.* –1980. –Т. 29, № 1. –С. 51-52.
- [20] Шикова Ю.В., Лиходед В.А., Елова Е.В., Епифанова А.В. Применение вспомогательных веществ в технологии мягких лекарственных средств // *Здоровье – основа человеческого потенциала- проблемы и пути их решения,* -2013. – Т.8, №2. –С.655-656.
- [21] Семкина О.А., Джавахян М.А., Левчук Т.А., Гагулашвили Л.И., Охотникова В.Ф. Вспомогательные вещества, используемые в технологии мягких лекарственных форм (мазей, гелей, линиментов, кремов) (обзор) // *Химико-фармацевтический журнал,* -2005. –Т.39, №9. –С.45-48.

REFERENCES

- [1] Technology of polymers for medical and biological purposes. Polymers of natural origin: a textbook / under. Ed. Shtilman M.I. - Moscow: BINOM. Laboratory of knowledge, 2015, 328p. (in Russ.).
- [2] Krasnopolsky Yu.M., Dudnichenko A.S., Shvets V.I. *Pharmaceutical Biotechnology: Bionanotechnology in Pharmacy and Medicine.* Kharkov: Publishing Center of NTU "KhPI", 2011, P. 227. (in Russ.).
- [3] Nesterova K.S. Prospects of development of cosmetic market based on its application of nanotechnologies, *Advances in Chemistry and Chemical technology*, 2008, V.22, № 13, (93), P.99-101. (in Russ.).
- [4] Tu W., Liu H., Liew K.Y. Preparation and Catalytic Properties of Amphiphilic Copolymer-Stabilized Platinum Metals Colloids // *J. Colloid and Interface Sci.*, 2000, V. 229, P.453- 461. (in Eng.).
- [5] Cherian A. K., Rana A. C., Jain S. K. Self-assembled carbohydrate-stabilized ceramic nanoparticles for the parenteral delivery of insulin // *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 2000, V.26, № 4, P.459-463. (in Eng.).
- [6] Gupta A. K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Biomaterials*, 2005, V.26, № 18, P.3995–4021. (in Eng.).
- [7] Hirsch L. R., Gobin A. M., Lowery A. R., Tam F., Drezek R. A., Halas N. J., West J. L. Metal nanoshells // *Ann. Biomed. Eng.*, 2000, V.634(1), P.15–22. (in Eng.).
- [8] Burmistrov V.A., Simonova O.G. New silver-containing drug "Argonika" // *Proceedings of scientific-practical conference: Silver and bismuth in medicine, Novosibirsk*, 2005, P.195 -204. (in Russ.).
- [9] Odegova G.V., Burmistrov V.A., Rodionov P.P. Investigation of the state of silver in silver-containing antibacterial drugs Argovit and Argogel // *Proceedings of Scientific and Practical Conference: The use of silver based drugs in medicine, New chemical systems and processes in medicine, ed. EAT. Blagitko. - Novosibirsk*, 2004, P.58 - 63. (in Russ.).

- [10] Borodin Yu.I., Rachkovskaya L.N., Burmistrov V.A., Repina V.V. Use of silver-containing compositions in medical cosmetology and medicine // *Proceedings of scientific-practical conference: The use of silver based drugs in medicine, New chemical systems and processes in medicine, ed. EAT. Blagitko. - Novosibirsk, 2004*, P.25 - 29.(in Russ.).
- [11] Blagitko EM, Burmistrov VA, Kolesnikov AP, Mikhailov Yu.I., Rodionov P.P. Silver in medicine. - Novosibirsk, *Science Center, 2004*, 254p.(in Russ.).
- [12] Krutikov Yu. A., Kudrinsky A.A., Oleinik A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: achievements and prospects // *Advances in Chemistry, 2008, V.77, № 3*, P.242-269.(in Russ.).
- [13] Kuzmina L.N. Obtaining of silver nanoparticles by chemical reduction method // *Journal of the Russian Chemical Society. DI. Mendeleev, 2007, V.X, №8*, P.7-12. (in Russ.).
- [14] F.A. Mohammed, L. Chen, P. Kalaichelvan. Inactivation of microbial infectiousness by silver nanoparticles-coated condom: a new approach to inhibit HIV- and HSV-transmitted infection // *Int. J. Nanomedicine, 2012, №7*, P.5007–5018. (inEng.).
- [15] Mikheev A.N., Pankrushina N.A. Features and capabilities of microwave chemistry // *Science in Siberia, 2010, №21*, P.8-9.(in Russ.).
- [16] Abramov O.V., Harbenko I.G., Shveгла Sh. Ultrasonic treatment of materials, *Moscow: Mechanical Engineering, 1984*, 254p. (in Russ.).
- [17] Sabayev Zh.Zh., Kaliyeva A.M., Oserov T.B., Mofa N.N., Chernoglazova T.V., Mansurov Z.A. Ultrasonic treatment as an effective way to regulate the structure and stabilization of physico-chemical characteristics of colloidal nanostructured systems // *Science News of Kazakhstan, 2016, № 3*, P.120-131.
- [18] Chemistry of cosmetic products. Ed. Ovanesyan P.Yu. - *Krasnoyarsk: March, 2001*, 347p. (in Russ.).
- [19] Alyushin M.T. The role of new auxiliary substances in improving the technology of soft medicinal forms // *Pharmacia, 1980, V.29, №1*. P.51-52.(in Russ.).
- [20] Shikova Yu.V., Likhoded V.A., Yelova E.V., Epifanova A.V. Application of auxiliaries in the technology of soft drugs // *Health as foundation of human potential - problems and their solutions, 2013, V.8, №2*, P.655-656.(in Russ.).
- [21] Semkina O.A., Dzhevakhyan M.A., Levchuk T.A., Gagulashvili L.I., Okhotnikova V.F. Auxiliary ingredients used in technology of soft medicinal forms (ointments, gels, liniments, creams) (review) // *Pharmaceutical Chemistry journal, 2005, V.39, №9*, P.45-48.(in Russ.).

Н.Н. Мофа, Ә.М. Қалиева, Б.С. Садықов, Т.Б. Осеров, Т.А. Шабанова, З.А. Мансуров

Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

ҚҰРАМЫНДА КҮМІС НАНОБӨЛШЕКТЕРІ БАР КОМПОЗИТТІ МАТЕРИАЛДАР

Аннотация. Мақалада күміс нанобөлшектері арқылы алынған жаңа нанокөпозитті материалдар қарастырылады. Фармацевтикалық және косметикалық мақсаттағы гелді жүйелердің толықтырғышы ретінде алынған, күміс золі мен кремний диоксидінің негізіндегі нанокөпозитті коллоидты жүйе жасалынды. күміс нанобөлшектерінің гидрозолі күміс нитратын глюкозамен химиялық тотықсыздандыру арқылы алынды. Күміс золін тұрақтандыру үшін бөлшектердің өзара жабысуы мен олардың тұнбаға түсуіне жол бермейтін, металл бөлшектерінің беткі қабаттарында жұқа қабаттар түзуге қабілетті әртүрлі модифицирлеуші қоспалар (лимон қышқылы, глюкоза, желатин, глицерин және т.б.) қолданылды. Сонымен қатар, көпозитті жүйеге препараттың нақты функционалды мақсатын анықтайтын әртүрлі белсенді қоспалар енгізілді. Мұндай қоспалар ретінде лимон қышқылы, сүт қышқылы және мочевина қолданылды. Құрамына енгізілген ингредиенттердің түрі мен мөлшеріне және жүйені тұрақтандыру шарттарына байланысты дайындалған препараттардың қасиеттерінің өзгерістері қарастырылды. Алынған көпозитті жүйенің құрылысы мен қасиеттеріне кешенді зерттеулер жүргізілді. Коллоидты көпозиттің тұтқырлығының, рН және электрофизикалық сипаттамаларының өзгеруі зерттелінді. Қоспалы көпозиттердің құрылымының біртектілігін және оның қасиеттерін реттеу үшін ультродыбыстық өңдеу қолданылды. ультродыбыстық өңдеу анализделініп отырған көпозиттердің тұтқырлық көрсеткіштерінің жоғарылауына ықпал ететінді анықталынды.

Тірек сөздер: нанокөпозитті материалдар, күміс нанобөлшектері, нанокосметика.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 95 – 102

UDC 544.46; 544.47:544.344; 61.51.17; 665.63-404; 665.637.64

N.K.Zhakirova^{1*}, L.R.Sassykova¹, K.A.Kadirbekov³, A.S.Zhumakanova²¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;² JSC “D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan;³ JSC “A.B.Bekturov Institute of Chemical Sciences”, Almaty, Kazakhstan*e-mail: nurbubizh@gmail.com**SYNTHESIS AND RESEARCH OF CATALYSTS
OF CRACKING ON THE BASIS OF HETEROPOLYACIDS**

Abstract. Heteropolyacids (HPA), being strong Bronsted acids and superior in strength to many mineral acids, have stronger acidic centers than HX, HY zeolites and amorphous aluminosilicates; the acidity of solid heteropolyacids is similar in acidity to superacids. The most important for catalysis are the heteropolyacids of the 12 series. The purpose of the work was the synthesis of cracking catalysts based on the natural zeolite of the Shankanay field (Kazakhstan), modified with mineral acids, organic acids and HPA, and the study of the qualitative and quantitative compositions of the working surface of the catalysts by physicochemical methods of investigation. Changes in the structure and phase composition of the surface of catalysts have been studied by a complex of physicochemical methods of analysis. IR spectroscopic analysis shows that during decationization and dealumination, the natural zeolite retains its crystalline structure. When modifying zeolite by HPA presumably formation of a bond of HPA with zeolite. Data of EM show high degrees of dispersion and distribution of particles of PW12-HPA on the surface of clinoptilolite. In EM images of a thin layer of catalyst PW12-HPA/NCl-1, spots of different sizes with different shapes and contrasts are found. Further experiments on the EDAX spectrometer showed that these spots have identical compositions identical to PW12-GPC.

Keywords: catalysis, cracking, heteropolyacids, zeolite of the Shankanay field.

УДК 544.46; 544.47:544.344; 61.51.17; 665.63-404; 665.637.64

Н.К.Жакирова^{1*}, Л.Р. Сасыкова¹, К.А.Кадирбеков², А.С.Жумаханова³¹Казахский Национальный Университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан;²АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова»;³АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА
НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ**

Аннотация. Гетерополикислоты (ГПК), являясь сильными брэнстедовскими кислотами и превосходя по силе многие минеральные кислоты, имеют более сильные кислотные центры, чем цеолиты HX, HY и аморфные алюмосиликаты; кислотность твердых гетерополикислот близка по кислотности к сверхкислотам. Наибольшее значение для катализа имеют ГПК 12 ряда. Целью работы являлся синтез катализаторов крекинга на основе природного цеолита Шанканайского месторождения (Казахстан), модифицированного минеральными кислотами, органическими кислотами и ГПК и исследование качественного и количественного составов работающей поверхности катализаторов физико-химическими методами исследования. Изменения в структуре и фазовом составе поверхности катализаторов изучены комплексом физико-химических методов анализа. Данные ИК-спектроскопического анализа показывают, что при декатионировании и деалюминировании природный цеолит сохраняет свою кристаллическую структуру. При модифицировании

цеолита ГПК предположительно образование связи ГПК с цеолитом. Данные ЭМ показывают высокие степени дисперсности и распределения частиц PW_{12} -ГПК по поверхности клиноптилолита. В ЭМ-снимках тонкого слоя катализатора PW_{12} -ГПК/НКЛ-1 пятна разных размеров сразличными формами и контрастами. Дальнейшие эксперименты на EDAX-спектрометре показали, что эти пятна имеют одинаковые составы, идентичные с PW_{12} -ГПК.

Ключевые слова: катализ, крекинг, гетерополикислоты, цеолит Шанканайского месторождения.

Введение

Гетерополикислотами (ГПК) называют соединения протона с комплексным анионом неорганических полиоксометаллатов - молибденовых, вольфрамовых, реже ванадиевых и др. [1-3]. В твердом состоянии ГПК представляют ионные кристаллы, состоящие из большого гетерополианиона, катиона, кристаллизационной воды, иногда дополнительных молекул. При удалении воды образуется ультрамикropористая структура с порами размером ~ 1 нм. [4, 5]. Уникальные физико-химические свойства гетерополикислот (ГПК), дающие большие потенциальные возможности для приготовления катализаторов с регулируемой кислотностью, дисперсностью металла-модификатора, повышенной термостабильностью обусловили их применение в качестве модификаторов гетерогенных катализаторов в катализе [6-9]. Наибольшее значение для катализа имеют ГПК 12 ряда. Они содержат гетерополианионы - структуры наиболее распространенного гетерополианиона Кеггина $X^xM_{12}^{vi}O_{40}^{x-8}$ или $X^xM_{12-n}^{vi}O_{40}^{x-n-8}$, где X – центральный атом (Si^{vi} , P^v , As^{vi}), x – его степень окисления, M – молибден, вольфрам или ванадий [10-12]. ГПК вольфрамового PW_{12} -ГПК ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$) или молибденового PMo_{12} -ГПК ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$) рядов хорошо изучены [4-6, 13-15]. В Кеггиновском анионе $H_3PW_{12}O_{40}$, например, атом вольфрама расположен в центре кислородного октаэдра. Атом фосфора окружен 12 WO_6 -октаэдрами, образуя PO_4 тетраэдр. Эта структура сохраняется в концентрированных растворах гетерополисиоединений (ГПС) даже после потери нескольких атомов кислорода. По этой причине ГПС обладают, подобно цеолитам, высокой адсорбционной способностью. Например, полярные молекулы, такие как вода и спирты, легко проникают внутрь пор ГПК и выходят из объема катализатора, расширяя и сжимая расстояния между кеггиновскими анионами, тогда как неполярные молекулы (например, углеводороды) не дают такого эффекта. Эта модель позволяет успешно объяснять характерное поведение ГПС, например, высокую каталитическую активность при низких температурах, Кеггиновская структура обладает достаточно высокой прочностью [16]. В подобных гетерополиструктурах кислотно-основные и окислительно-восстановительные, и, соответственно, каталитические свойства могут изменяться в широких пределах. Кислотно-каталитические жидкофазные процессы, основанные на ГПК-катализаторах, были осуществлены в промышленном масштабе, например, гидратация пропилена, изобутилена, бутенов, полимеризация тетрагидрофурана [17, 18].

ГПК являются сильными брэнстедовскими кислотами и превосходят по силе многие минеральные кислоты. ГПК имеют более сильные кислотные центры, чем цеолиты НХ, НУ и аморфные алюмосиликаты. Кислотность твердых ГПК близка по кислотности к сверхкислотам. Это определяет перспективность их использования в качестве кислотных гомогенных и гетерогенных катализаторов. ГПК могут быть нанесены на поверхность таких носителей, как SiO_2 , TiO_2 . Основные носители- Al_2O_3 , MgO - стремятся разложить ГПК. Твердые ГПК, в том числе, и нанесенные, используют как катализаторы в алкилировании ароматических соединений, гидратации олефинов и в других реакциях кислотного типа. Еще более широкая область их применение в реакциях, где необходимо сочетать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства катализатора [19].

Известно, что кислотная природа катализатора играет принципиальную роль в крекинге углеводородного сырья. Однако, сведений по применению ГПК в крекинге немногочисленны, при этом крекирующие свойства модифицированных ГПК природных цеолитов практически не исследованы.

Цель работы – синтез катализаторов крекинга на основе природного цеолита Шанканайского месторождения (Казахстан), модифицированного минеральными кислотами, органическими

кислотами и ГПК и исследование качественного и количественного составов работающей поверхности катализаторов физико-химическими методами исследования.

Экспериментальная часть

Для получения длинноцепных α -олефинов из парафинов были синтезированы катализаторы крекинга на основе природного цеолита Шанканайского месторождения (Казахстан) путем модифицирования природного цеолита минеральными кислотами, органическими кислотами и гетерополикислотами (ГПК). Также были приготовлены образцы на основе промышленного γ - Al_2O_3 (насыпная плотность 0,68 г/см³), модифицированного ГПК.

Для удаления с поверхности катионов различных металлов (в основном, щелочных и щелочноземельных) проводили обработку цеолита минеральными кислотами. Так, одно-, двух- и трехкратным модифицированием природного цеолита 1,75 н HCl были приготовлены образцы катализаторов крекинга: НКл-1, НКл-2 и НКл-3.

Для селективного удаления ионов железа Fe^{3+} , которые способствуют протеканию процесса науглероживания, проводили обработку цеолита органическими кислотами. Для этого были использованы такие хелатообразующие агенты, как сульфосалициловая и лимонная кислоты (10%, 20%-ной концентрации), этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль ЭДТА (трилон Б, водный раствор 10 %-ной концентрации). Все эти перечисленные соединения с ионами железа образуют устойчивые растворимые в воде комплексоны. Обработке комплексонами подвергали как природные (Кл), так и предварительно декатионированные соляной кислотой образцы (НКл-1).

Обработку цеолитов ГПК проводили для усиления силы кислых центров, на которых протекает реакция крекинга. С этой целью были приготовлены новые катализаторы крекинга декатионированного природного цеолита и промышленного оксида алюминия, которые модифицировали гетерополикислотами молибденового и вольфрамового рядов: PMo_{12} -ГПК/НКл, PMo_{12} -ГПК/ Al_2O_3 , PW_{12} -ГПК/НКл и PW_{12} -ГПК/ Al_2O_3 . ГПК были нанесены в количестве от 1 до 10% методом пропитки на поверхность декатионированного природного цеолита (НКл) по известной методике [6, 12].

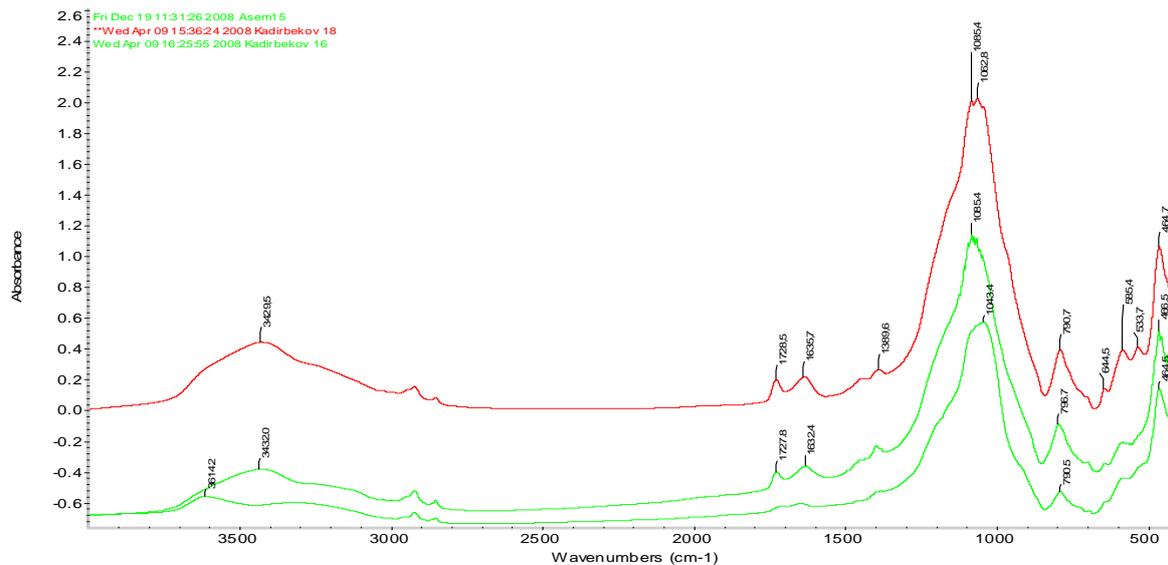
Результаты и их обсуждение

Структуру и фазовый состав катализаторов, синтезированных на основе природного цеолита Шанканайского месторождения (НКл-1), а также промышленного оксида алюминия, модифицированные ГПК молибденового и вольфрамового рядов (PW_{12} -ГПК/НКл-1 и PW_{12} -ГПК/ Al_2O_3 (содержание ГПК составляли 1%, 3%, 5% и 10%), 10% PMo_{12} -ГПК/НКл-1 и 10% PMo_{12} -ГПК/ Al_2O_3) изучали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

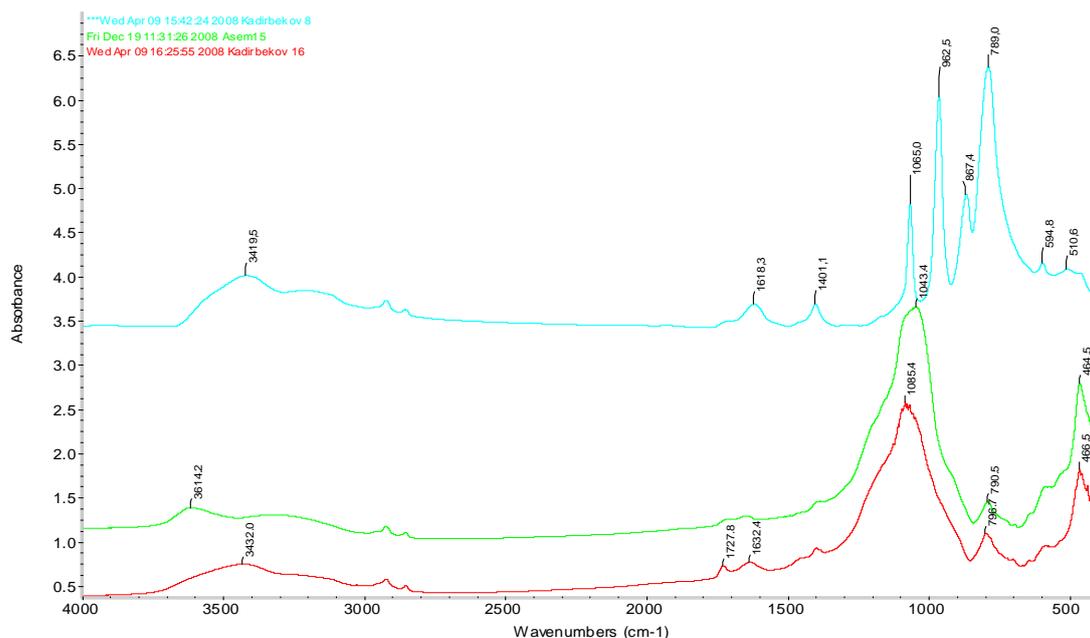
На рис.1, 2 приведены ИК-спектры 1) исходной молибденовой гетерополикислоты - PMo_{12} -ГПК, 2) исходного кислотоактивированного образца природного цеолита Шанканайского месторождения – НКл-1, 3) модифицированного молибденовой ГПК PMo_{12} -ГПК исходного кислотоактивированного образца природного цеолита - PMo_{12} -ГПК/НКл, 4) модифицированного вольфрамовой ГПК PW_{12} -ГПК исходного кислото-активированного образца природного цеолита - PW_{12} -ГПК/НКл.

ИК-спектры (рис.1, 2) исходных PMo_{12} -ГПК и PW_{12} -ГПК содержат следующие основные полосы поглощения: 510, 594, 789, 867, 962, 1065, 1400, 1618, 2850, 2925, 3210, 3419 см⁻¹, которые характерны для соединения состава $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно (рис.1,а; рис.2,а).

Результаты исследования образцов НКл-1, PMo_{12} -ГПК/НКл-1, PW_{12} -ГПК/НКл-1 методом ИК-спектроскопии и их сравнительный анализ показывают, что в их спектрах присутствуют характеристические полосы поглощения цеолита типа клиноптиллолита в области 465, 615, 780, 1060, 1635, 3460 см⁻¹. В ИК-спектрах кислото-активированного образца цеолита Шанканайского месторождения эти полосы поглощения проявляются очень отчетливо (рис.1,б,в; рис.2, б,в), т.е. при декатионировании и dealюминировании природный цеолит сохраняет свою кристаллическую структуру.



а) ИК-спектры исходной вольфрамовой гетерополиокислоты - $\text{PW}_{12}\text{-ГПК}$ ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),
 б) ИК-спектры образца НКл-1, в) ИК-спектры катализатора 10% $\text{PW}_{12}\text{-ГПК}$ /НКл-1
 Рисунок 1 – ИК-спектры катализатора 10% $\text{PW}_{12}\text{-ГПК}$ /НКл-1 и его компонентов



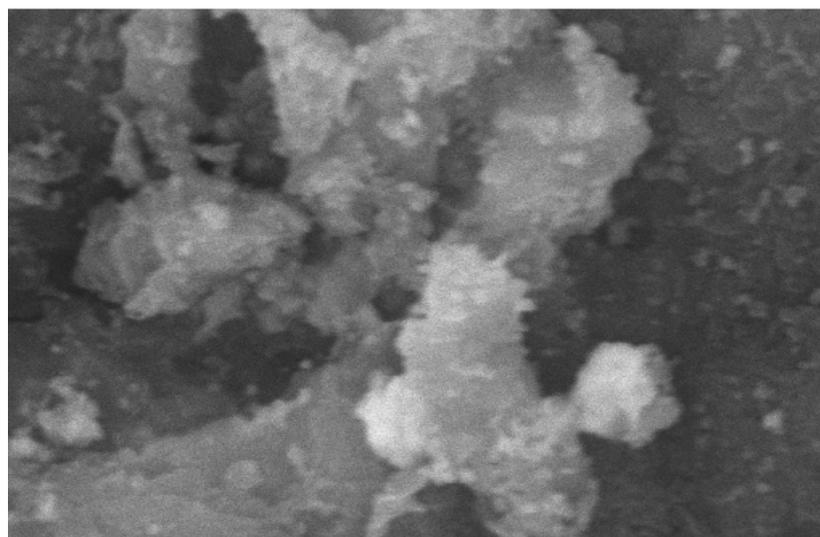
а) ИК-спектры исходной вольфрамовой ГПК - $\text{PMo}_{12}\text{-ГПК}$ ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),
 б) ИК-спектры образца НКл-1, в) ИК-спектры катализатора 10% $\text{PMo}_{12}\text{-ГПК}$ /НКл-1
 Рисунок 2 – ИК-спектры катализатора 10% $\text{PMo}_{12}\text{-ГПК}$ /НКл-1 и его компонентов

Как видно из рис.1, 2, модифицирование ГПК кислотоактивированного образца цеолита Шанканайского месторождения неоднозначно проявляются на ИК-спектрах полученных катализаторов. Например, при внесении $\text{PMo}_{12}\text{-ГПК}$ в состав цеолита на ИК-спектрах катализатора наблюдаются сдвиг некоторых полос поглощения характерных для цеолитов и появление новых полос. Так, наблюдается сдвиг полосы в области 1060 см^{-1} до 1097 см^{-1} и 1108 см^{-1} . Полоса поглощения 780 см^{-1} исчезает, а в области 800 см^{-1} появляется новая полоса, которая характерна для валентных колебаний Si-O-связи.

Этот говорит об образовании связи ГПК с цеолитом. С учетом появления сдвига полосы в области $1065\text{ до }1100\text{ см}^{-1}$ можно сделать вывод, что в структуре цеолита разрываются Al-O-Si-

связи и образуются Si-O-Si-связи, алюминий переходит в ионообменное положение. На деалюминирование каркаса клиноптилолита также указывает появление и рост по интенсивности плеча при 1210 см^{-1} на ИК-спектрах этого образца, относящееся к ассиметричным валентным колебаниям концевых групп Si-O. Однако, полного разрушения кристаллического каркаса цеолита не происходит, наблюдается только его частичная аморфизация.

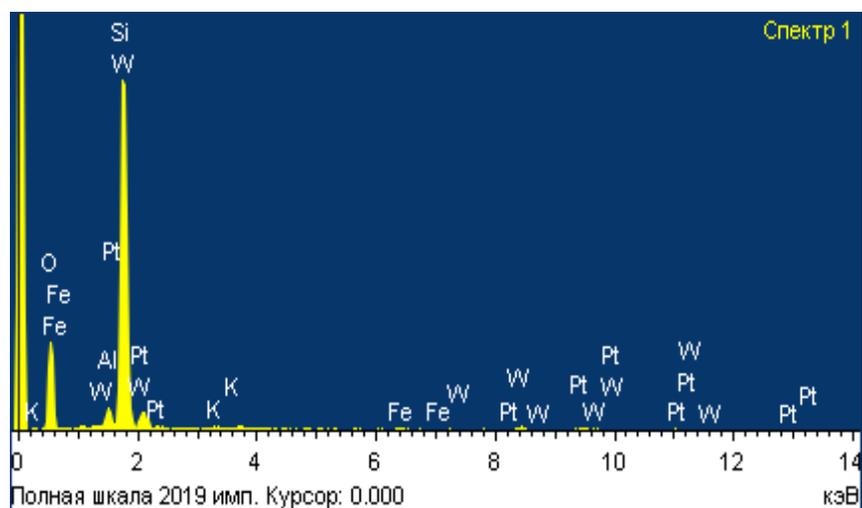
На рис.3 представлены ЭМ-снимок и элементный состав отсканированного участка катализатора PW_{12} -ГПК/НКЛ-1. Данные микроанализа показывают, что на поверхности цеолита преобладает содержание его основных элементов, в тоже время, четко проявляются интенсивности спектров компонентов ГПК (вольфрама и фосфора). По-видимому, это обусловлено высокими степенями дисперсности и распределения частиц PW_{12} -ГПК по поверхности клиноптилолита.



6мкм

Электронное изображение 1

а



б

Рисунок 3—Электронно-микроскопический снимок и элементный состав отсканированного участка катализатора PW_{12} -ГПК/НКЛ-1, полученные методом СЭМ

В электронно-микроскопических снимках тонкого слоя катализатора PW_{12} -ГПК/НКЛ-1, полученных методом ПЭМ, можно увидеть пятна разных размеров с различными формами и контрастами (рис.4). Микроаналитические эксперименты на EDAX-спектрометре показали, что вышеуказанные пятна имеют одинаковые составы, идентичные с PW_{12} -ГПК (рис.5).

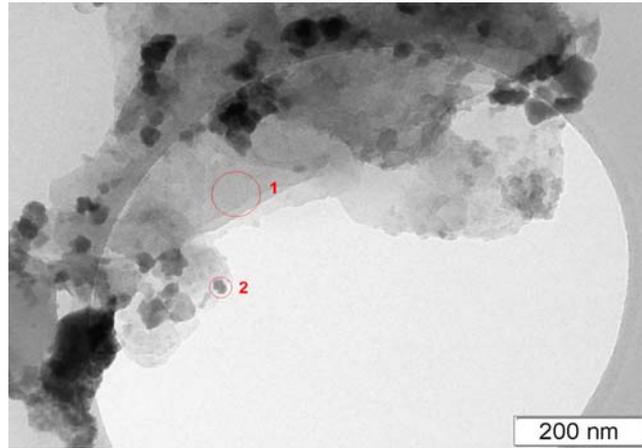


Рисунок 4 – Электронно-микроскопический снимок катализатора PW_{12} -ГПК/НКЛ-1, полученные методом ПЭМ ВР. Степень разрешения 1 см =200 нм

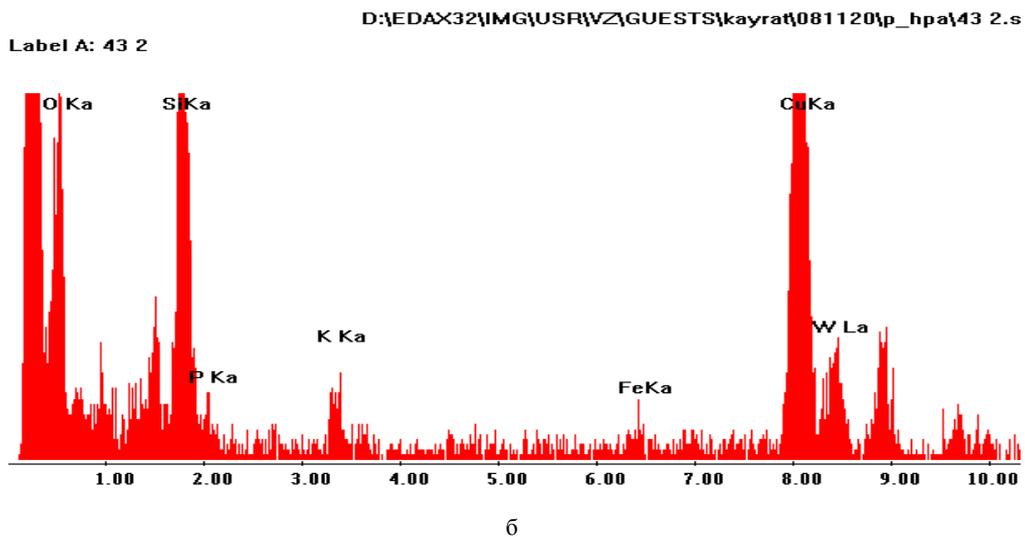
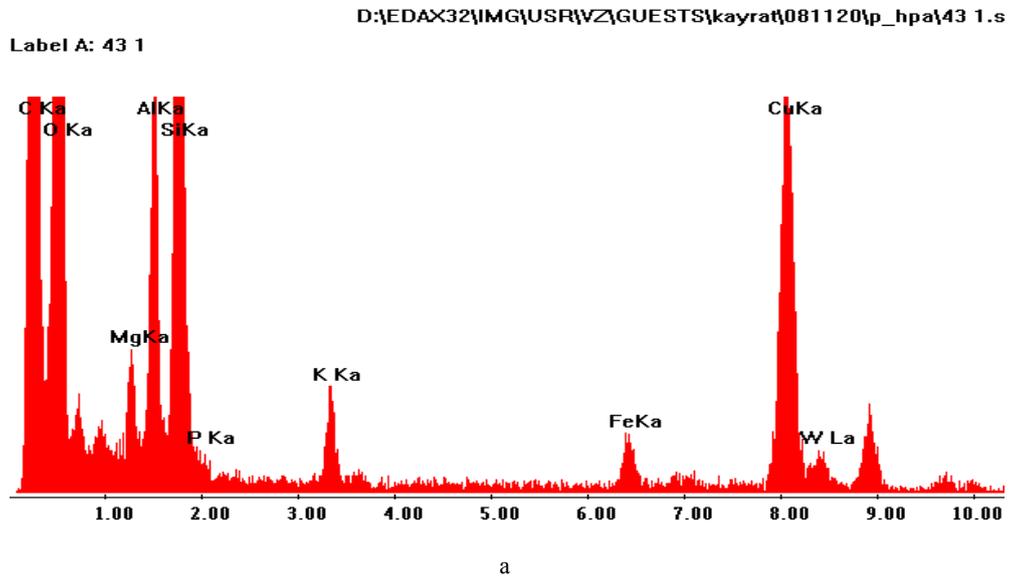


Рисунок 5– Рентгеновские спектры поверхности катализатора PW_{12} -ГПК/НКЛ-1 полученные на EDAX-спектретре: а) точка №1, б) точка №2

Считается [8, 11, 20], что при нанесении и в результате прокаливания катализатора достигается перевод PW_{12} -ГПК в высокодисперсное состояние, при котором у частиц PW_{12} -ГПК появляются особые адсорбционные и каталитические свойства.

Очевидно, что возникновение наноструктур и наличие большого количества сильных кислотных центров ведут к усилению крекирующей активности катализатора 10% PW_{12} -ГПК/НКЛ при крекинге парафинов.

Выводы

Синтезированы катализаторы крекинга на основе природного цеолита Шанканайского месторождения (Казахстан), модифицированного минеральными кислотами, органическими кислотами и ГПК и исследование качественного и количественного составов работающей поверхности катализаторов физико-химическими методами исследования. Данные ИК-спектроскопического анализа показывают, что при декатионировании и деалюминировании природный цеолит сохраняет свою кристаллическую структуру. При модифицировании цеолита ГПК можно предполагать с учетом проведенных анализов образование связи ГПК с цеолитом. Учитывая сдвиг полосы в области 1065 до 1100 cm^{-1} можно сделать вывод, что в структуре цеолита разрываются Al-O-Si- связи и образуются Si-O-Si- связи, алюминий переходит в ионообменное положение. На деалюминирование каркаса клиноптилолита также указывает появление и рост по интенсивности плеча при 1210 cm^{-1} на ИК-спектрах этого образца относящееся к ассиметричным валентным колебаниям концевых групп Si-O. Однако, полного разрушения кристаллического каркаса цеолита не происходит, наблюдается только частичная его аморфизация. Рентгенограммы образцов также свидетельствуют об изменении в структуре природного цеолита при модифицировании его ГПК.

Данные ЭМ показывают высокие степени дисперсности и распределения частиц PW_{12} -ГПК по поверхности клиноптилолита. В ЭМ-снимках тонкого слоя катализатора PW_{12} -ГПК/НКЛ-1 полученных методом ПЭМ обнаружены пятна разных размеров с различными формами и контрастами. Дальнейшие эксперименты на EDAX-спектрометре показали, что эти пятна имеют одинаковые составы, идентичные с PW_{12} -ГПК.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sutrisno J., Fuchs A. Surface Modification of Heteropolyacids (HPAs) for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) // ECS Transactions, 28 (27).-2010.-1-15.
- [2] Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва: Академкнига, 2004.– С.679.
- [3] Beltramini J.N. Catalytic properties of heteropolyacids supported on MCM-41 mesoporous silica for hydrocarbon cracking reactions // *Studies in Surface Science and Catalysis*.-146.-2003.-653-656.
- [4] Nomiya K., Murasaki H., Miwa M. Catalysis by heteropolyacids—VIII. Immobilization of kegginn-type heteropolyacids on poly(4-vinylpyridine). // *Polyhedron*.-4.-1986.-1031-1033.
- [5] Кожевников И.В. Катализ гетерополикислотами // Новое в жизни и технике. Сер.хим.: сб.-Москва: Знание.- 12.-1985– С.32.
- [6] Куликов С.М., Тимофеева М.Н., Кожевников И.В. Адсорбция пористыми носителями кремневольфрамовой гетерополикислоты из растворов.// Изв. АН СССР. - Сер. Хим.-4.-1989. - С. 763-768.
- [7] Bykhovskii M.Ya., Shibanova M. D., Udalova O. V., Shashkin D.P., Korchak V.N. Supported Heteropoly Acids as Catalysts for Paraffin Isomerization.// *Oil & Gas Technologies*. -2013.-1.-44-48.
- [8] Кожевников И.В. Успехи в области катализа гетерополисоєдєнениями. // Усп. Химии. – 1987. – 9. –1417-1443.
- [9] Кожевников И.В., Матвеев К.И. Гетерополикислоты в катализе // Усп. химии. – 1982. –11. –1875-1896.
- [10] Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В., Рунов В.К. Сорбция гетерополикомплексов пенополиуретанами // Журн. физ. химии. – 1997. – 12. – 2227–2231.
- [11] Матвеев К.И., Кожевников И.В. Новые гомогенные катализаторы на основе гетерополикислот // Кинетика и катализ. – 1980. – 5. – С. 1189–1198.
- [12] Дубовик Д.Б., Иванов А.В., Тихомирова Т.И. Определение кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде гетерополикислот (обзор) // Журн. аналит. химии. – 2003. – 9. – 902–921.
- [13] Kozhevnikov I.V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquidphase reactions // *Chem. Rev.* – 1998. – 98. – 171–198.
- [14] Ono Y., Heteropolyacids//*Ganday Gagaku, Chemistry Today*.-1981.-124.-10-17.
- [15] Ghosh A.K., Moffat J. Acidity of Heteropoly Compounds. // *J. Catalysis*. – 1986. – 2. – 238-245.
- [16] Капустин Г.И., Кустов Л.И., Глonti Г.О. Адсорбционно-калориметрическое и ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия NH_3 с кислотными центрами цеолитов при повышении температурах. // Кинетика и катализ. – 1987. –5. – 1129-1134.

- [17] Капустин Г.И., Бруева Т.Р., Клячко А. Л. И др. Изучение кислотности гетерополикислот. // Кинетика и катализ. –1990. –4. – 1017-1020.
- [18] Wang Y., Wang J. Preparation, characterization, catalytic properties of heteropolar acid, which impregnated the ultrastable Y-zeolite. II. Isopropylation of naphthalene. // Petrochem. Technol. – 2003. –6. –453-457.
- [19] Okuhara T. Heteropolyacid - heterogeneous catalyst. //Shokubai. Catalysts and Catalysis. –2003. – 1. –32-34.
- [20] Ren Y., Yue B., Gu M., He H. Progress of the application of mesoporous silica-supported heteropolyacids in heterogeneous catalysis and preparation of nanostructured metal oxides. // Materials. – 2010. – 3. – 764–785.

REFERENCES

- [1] Sutrisno J., Fuchsa A., *ECS Transactions*, 28 (27), 2010, p.1-15. (In Eng).
- [2] Krylov O.V. Geterogenyy kataliz. Moskva: Akademkniga, **2004**, p.679. (In Russ.).
- [3] Beltramini J.N., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2003**, Vol.146, p.653-656. (In Eng).
- [4] Nomiya K., Murasaki H., Miwa M., *Polyhedron*, **1986**, Vol.4, p.1031-1033. (In Eng).
- [5] Kozhevnikov I.V. Novoye v zhizni i tekhnike. Ser.khim.: sb.-Moskva: *Znaniye*, **1985**, Vol.12, p.32. (In Russ.).
- [6] Kulikov S.M., Timofeyeva M.N., Kozhevnikov I.V., *Izv. AN SSSR, ser. khim.*, **1989**, Vol.4, p.763-768. (In Russ.).
- [7] Bykhovskii M. Ya., Shibanova M. D., Udalova O. V., Shashkin D. P., Korchak V. N., *Oil & Gas Technologies*, **2013**, Vol.1, p.44-48. (In Eng).
- [8] Kozhevnikov.I.V., *Usp. Khimii.*, **1987**, Vol.9, p.1417-1443. (In Russ.).
- [9] Kozhevnikov.I.V., *Usp. Khimii.*, **1982**, Vol.11, p.1875-1896. (In Russ.).
- [10] Dmitriyenko S.G., Goncharova L.V., Runov V.K., *Zhurn. fiz. Khimii*, **1997**, Vol.12, p. 2227–2231. (In Russ.).
- [11] Matveyev K.I., Kozhevnikov I.V., *Kinetika i kataliz*, **1980**, Vol.5, p.1189–1198. (In Russ.).
- [12] Dubovik D.B., Ivanov A.V., Tikhomirova T.I., *Zhurn. analit. Khimii*, **2003**, Vol.9, p.902–921. (In Russ.).
- [13] Kozhevnikov I.V., *Chem. Rev.*, **1998**, Vol.98, p.171–198. (In Eng).
- [14] Ono Y., *Ganday Gagaku, Chemistry Today*, **1981**, Vol.124, p.10-17. (In Eng).
- [15] Ghosh A.K., Moffat J., *J.Catalysis*, **1986**, Vol.2, p.238-245. (In Eng).
- [16] Kapustin G.I., Kustov L.I., Glonti G.O, *Kinetika i kataliz*, 1987, Vol.5, p.1129-1134. (In Russ.).
- [17] Kapustin G.I., Brueva T.R., Klyachko A.L., *Kinetika i kataliz*, **1990**, Vol.4, p.1017-1020. (In Russ.).
- [18] Wang Y., Wang J., *Petrochem. Technol*, **2003**, Vol.6, p.453-457. (In Eng).
- [19] Okuhara T., *Shokubai, Catalysts and Catalysis*, 2003, Vol.1, p.32-34. (In Eng).
- [20] Ren Y., Yue B., Gu M., He H., *Materials*, **2010**, Vol.3, p.764–785. (In Eng).

УДК 544.46; 544.47:544.344; 61.51.17; 665.63-404; 665.637.64

Н.Қ.Жәкірова^{1*}, Л.Р.Сасықова¹, Қ.А.Қадірбеков², А.С.Жұмақанова³

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

²А.Б.Бектуров атындағы химия ғылымдарының Институты Алматы қ., Қазақстан;

³Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан

ГЕТЕРОПОЛИҚЫШҚЫЛДАР НЕГІЗІНДЕГІ КРЕКИНГ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Гетерополикышқылдар (ГПК), күшті брэнстедтік қышқылдарға жата тұра, көптеген минералды қышқылдардан күші бойынша артық болғандықтан қышқылдық орталықтары да күшті, НХ, НУ цеолиттермен және аморфты алюмосиликаттармен салыстырғанда: қатты гетерополикышқылдар қышқылдығы жағынан аса қышқылдарға жақын. Катализ үшін 12 қатардағы ГПК аса маңызды. Жұмыстың мақсаты крекинг катализаторларын табиғи Шаңқанай кенорнының (Қазақстан) цеолиті негізінде, оны минералды қышқылдармен, органикалық қышқылдармен және ГПК модификациялау арқылы жасау және физика-химиялық зерттеу әдістерімен катализатордың жұмыс жасайтын бетінің сапалық және сандық құрамын зерттеу. Катализатор бетінің құрылымы мен фазалық құрамының өзгерісі физика-химиялық талдау әдістерімен кешенді зерттелді. ИҚ-спектрлік талдау нәтижелері декатиондау және деалюминийлеуде табиғи цеолит өзінің кристалдық құрылымын сақтағанын көрсетті. ГПК-ды цеолитпен модификациялағанда ГПК мен цеолит байланыс түзетіні байқалады. ЭМ нәтижелері PW₁₂-ГПК бөлшектерінің жоғары дисперсті болатынын және клиноптилолит бетінде таралатынын көрсетті. ЭМ-түсірілімдерде катализатордың жұқа қабатты PW₁₂-ГПК/НКл-1 дақтарының өлшемдері де және қоюлығы да әр түрлі екені байқалды. Әрі қарай жасалған EDAX-спектрометрдегі тәжірибе нәтижесінде осы дақтар бірдей құрамды екені байқалады, ол PW₁₂-ГПК-мен бірдей.

Тірек сөздер: катализ, крекинг, гетерополикышқылдар, Шаңқанай кенорнының цеолиті

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 103 – 109

B.K. Rakhadilov^{1,2}, M.K. Skakov¹, Zh.B. Sagdoldina¹¹Institute of Atomic Energy of NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan;²D. Serikbayev East Kazakhstan state technical university, Ust-Kamenogorsk, KazakhstanE-mail: skakovmk@mail.ru, rakhadilovb@mail.ru, sagdoldina@mail.ru**STRUCTURAL TRANSFORMATION IN STEEL 20GL
AFTER ELECTROLYTE-PLASMA SURFACE HARDENING**

Abstract. The present work is devoted to the investigation of the influence of the electrolyte-plasma surface hardening method (EPSH) process on the microstructure and mechanical properties of 20GL steel used for the preparation of railway transport products (bolster beam train and side frame). In high loading conditions, at high speeds of train traffic, as well as in cold climatic regions, it is necessary to improve the known values of properties regulated by GOST 32400\2013. EPSH is one of the ways to improve the mechanical properties of low-carbon steels.

Based on the results, it was established that after the EPSH the following morphological components of the α -phase are formed: mesoferrite, bainite and martensitic. The structure of mesoferritic crystals is non-carbide, and is fairly well developed over the surface of the sample after EPSH. To determine the effect of structural transformations on the mechanical properties of 20GL steel, were determined the microhardness and wear resistance of the samples. It is shown that the EPSH method provides the structure of mesoferrite and granular bainite with the best complex of mechanical properties of 20GL steel. The results of the study of the mechanical properties of the sample showed a slight increase in the microhardness, but a significant increase in the strength characteristics of the sample of 20GL steel after EPSH.

Key words: electrolyte-plasma surface hardening; steel; microstructure; α -phase; wear resistance.

УДК 621.9.048

Б.К. Рахадиллов^{1,2}, М.К. Скаков¹, Ж.Б. Сагдолдина¹¹«Институт атомной энергии» НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан;²Восточно-Казахстанский государственный технический университет

им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогorsk, Казахстан

**СТРУКТУРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СТАЛИ 20ГЛ
ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ
ПОВЕРХНОСТНОЙ ЗАКАЛКИ**

Аннотация. Настоящая работа посвящена исследованию влияния процесса электролитно-плазменной поверхностной закалки (ЭППЗ) на микроструктуру и механические свойства стали марки 20ГЛ, которая используется для подготовки изделий железнодорожного транспорта (балка надрессорная и рама боковая). В условиях высокого нагружения, при больших скоростях движения железнодорожных составов, а также в холодных климатических районах требуется улучшение известных значений свойств, регламентируемых ГОСТ 32400\2013. ЭППЗ является одним из способов улучшения механических свойств низкоуглеродистых сталей.

По результатам проведенных исследований установлено, что после ЭППЗ образуются следующие морфологические составляющие α -фазы: мезоферрит, бейнитная и мартенситная. Структура мезоферритных кристаллов бескарбидна и хорошо развита по поверхности образца после ЭППЗ. Для выяснения влияния структурных превращений на механические свойства стали 20ГЛ были определены микротвердость и

износостойкость образцов. Показано, что способ ЭППЗ обеспечивает получение структуры мезоферрита и зернистого бейнита с лучшим комплексом механических свойств стали 20 ГЛ. Результаты исследования механических свойств образца показали небольшое увеличение микротвердости, но значительное увеличение прочностных характеристик образца стали 20 ГЛ после ЭППЗ.

Ключевые слова: электролитно-плазменная поверхностная закалка; сталь; микроструктура; α -фаза; износостойкость.

Введение. Электролитно-плазменная поверхностная закалка (ЭППЗ) основана на использовании высокотемпературного воздействия искровых разрядов, происходящих вблизи поверхности обрабатываемого изделия, погруженного в ванну с электролитом. При пропускании электрического тока через электролит на поверхности катода, которым служит обрабатываемое изделие, образуется тонкий слой плазмы, где происходит преобразование электрической энергии в тепло [1-4]. При этом закалка производится путем периодического нагрева и охлаждения поверхности обрабатываемого изделия за счет изменения электрического потенциала в слое плазмы, создаваемом между электродами (катод – погруженный в электролит образец, анод – металлический корпус рабочей ванны) [5]. Основными достоинствами ЭППЗ являются: эффективность поверхностного упрочнения, значительная глубина упрочненных слоев достигает до 10 мм [6], экологическая безопасность, связанная с возможностью реализации процесса без использования токсичных электролитов и соединений (нейтральные слабые водные растворы солей и кальцинированной соды), которые не требуют специальных очистных сооружений для их утилизации [7].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния процесса ЭППЗ на структуру и свойства стали марки 20ГЛ, которая используется для подготовки изделий железнодорожного транспорта (балка наддресорная и рама боковая), выпускаемых на АО «Востокмашзавод», Казахстан, г. Усть-Каменогорск. В условиях высокого нагружения, при больших скоростях движения железнодорожных составов, а также в холодных климатических районах требуется улучшение известных значений свойств, регламентируемых ГОСТ 32400\2013 [8]. В связи с этим изучение особенностей изменения структуры и механических свойств стали 20ГЛ после ЭППЗ представляет большой научный и практический интерес.

Методика эксперимента. Образцы для исследования были вырезаны из изделий в виде параллелепипедов с размерами $8 \times 20 \times 20$ мм³, подвергнутых термообработке в заводских условиях. Обрезку образцов проводили алмазным диском толщиной в 1 мм, который был погружен в охлаждающую жидкость. ЭППЗ образцов сталей выполнили на установке электролитно-плазменной обработки, которая разработана и изготовлена в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ВКГТУ им. Д. Серикбаева [9-11]. Процесс ЭППЗ проводили в электролите из водного раствора 20% карбоната натрия в следующем режиме: подаваемое напряжение между анодом и образцом при нагреве до температуры закалки – 320 В, время нагрева электролитно-плазменным воздействием 2 и 3 секунд, при этом образцы нагревались до ~ 850 °С.

Морфология поверхности образцов, обработанных ЭППЗ, была изучена на оптических микроскопах «ALTA MI-MET-1M» и «ММР-4». Перед исследованием образцы были отшлифованы и отполированы. Для выявления границ зерен и частиц карбидных фаз было применено химическое травление шлифов в 4 % спиртовом растворе азотной кислоты (время травления 5-7 с).

Микроструктура и элементный состав образца были исследованы на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6390LV, с приставкой энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) INCA Energy. Рентгенофазное исследование образцов проводили на дифрактометре X'Pert PRO. Съемку дифрактограмм проводили с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 2,2897$ Å) при напряжении 40 кВ. Расшифровка дифрактограмм проводилась вручную с использованием стандартных методик и базы данных PDF-4, а количественный анализ выполнялся с помощью программы PowderCell.

Измерение микротвердости образцов сталей проводили на приборе ПМТ-3М при нагрузке на индентор $P = 1$ Н и времени выдержки при этой нагрузке 10 сек по методу Виккерса. Трибологическое испытание на трение скольжения проводили на высокотемпературном трибометре ТНТ-S-BE-0000 с использованием стандартной методики «шар-диск». В качестве контртела использовали шарик диаметром 6 мм, из сертифицированного материала – Al_2O_3 . Испытания проводили в комнатной

температуре и при нагрузке 1 Н с линейной скоростью 2 см/сек и радиусом кривизны износа 5 мм, путь трения составлял 31,4 м. Испытание образцов на абразивное изнашивание проводили на экспериментальной установке для испытаний на абразивное изнашивание при трении о не жестко закрепленные частицы абразива по схеме «вращающийся ролик – плоская поверхность». Для тестирования абразивного истирания на резиновом круге, поверхности образцов были отшлифованы и отполированы, так же они были очищены с помощью ацетона и высушены. Цилиндрический резиновый ролик, прижатый радиальной поверхностью к плоской поверхности исследуемого образца с усилием 22 Н, вращался с частотой 1 с^{-1} . Скорость поступления абразивных частиц между резиновым колесом и образцом, то есть в зону испытания составила 41-42 г/мин. В качестве абразивных частиц использовался электрокорунд зернистостью 200-250 мкм. Износостойкость испытуемого обработанного образца оценивалась путем сравнения его износа с износом эталонного образца (не обработанного образца). Износ измеряли весовым методом на аналитических весах АДВ-200 с точностью до 0,0001 г. Образцы взвешивались каждую минуту и тестировались в течение трех минут, длина всего износа составляла 28,8 м. Перед взвешиванием образцы обдувались с помощью сжатого воздуха для удаления оставшихся частиц песка на пробах. Износостойкость испытуемого материала оценивали по убыли массы образцов за время испытания согласно ГОСТ-23.208-79.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показана микроструктура поперечного сечения стали 20ГЛ после ЭППЗ. Толщина модифицированного слоя примерно составляет 500-550 мкм. Микроструктуру условно можно разделить на 3 зоны: 1 – зона интенсивных структурных превращений, закаленный слой; 2 – зона термического влияния; 3 – зона, имеющая структуру исходной матрицы. В переходной зоне представлена более мелкозернистая структура, характерная для зоны термического влияния, по сравнению с крупнозернистой структурой матрицы. В работе [12] доказано, что для сталей типа 20ГЛ рациональной является измельченная структура с наличием субструктурных участков на основе зернистого бейнита (рисунки 2б и 3б). Стоит отметить, что по особенностям микроструктуры, базирующейся на кинетической диаграмме распада аустенита, большинство металлургов подразделяют бейнит только на верхний и нижний. Однако, основываясь на морфологических особенностях, бейнит подразделяют на сферический (зернистый), столбчатый, обратный и игольчатый [13].

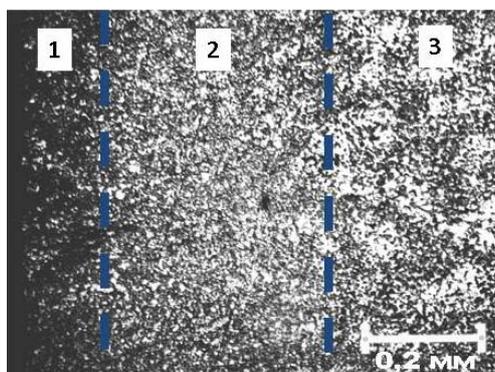


Рисунок 1 – Микроструктура поперечного сечения сталей 20ГЛ после ЭППЗ с продолжительностью нагрева 2 с

Металлографический анализ показал, что в исходном состоянии структура стали 20ГЛ, соответственно ГОСТ 32400\2013, представляет структуру недогретый стали, которая состоит феррита и перлита, с выделением перлита по границам аустенитных зерен первичной кристаллизации (рисунок 2а). Более детальное исследование с помощью СЭМ показало, что структура состоит из пластинчатого перлита (рисунок 3а), такая структура является недопустимой микроструктурой стали рам и балок по ГОСТ 32400\2013. Это может быть причиной несоответствия отливок 20ГЛ техническим требованиям, исследованные в работе [14].

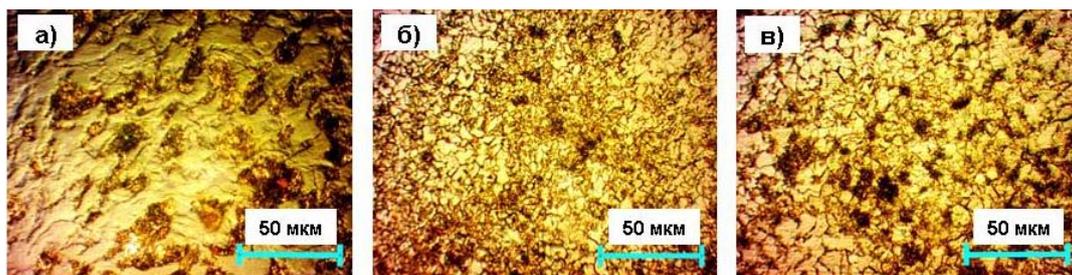


Рисунок 2 – Микроструктура поверхности сталей 20ГЛдо (а) и после ЭППЗ с продолжительностью нагрева 2 с(б) и 3 с (в)

После ЭППЗ в течение времени 2 с наблюдается, что структура состоит из трех морфологических составляющих α -фазы: добейнитной (мезоферрит), бейнитной и мартенситной. Добейнитная структура образуется на начальном этапе структурного превращения (светлые кристаллы, рисунок 3б) [13]. Мезоферрит образуется на начальном этапе превращения, который условно можно считать бескарбидным. Условно потому, что добейнитная-фаза пересыщена углеродом и из неё после образования вследствие самоотпуска выделяются карбиды[15]. После начального бескарбидного этапа следует процесс превращения аустенита в мартенсит. Однако результаты ЭДС анализа до и после ЭППЗ с продолжительностью нагрева 2 с и 3 с не показали значительные изменения элементного состава исследуемых образцов. После ЭППЗ в течение 2 сна поверхности образца зафиксировано появление оксида (рисунок 3б). Это может быть обусловлено окислительным процессом при разогреве электролита в плазменном слое.

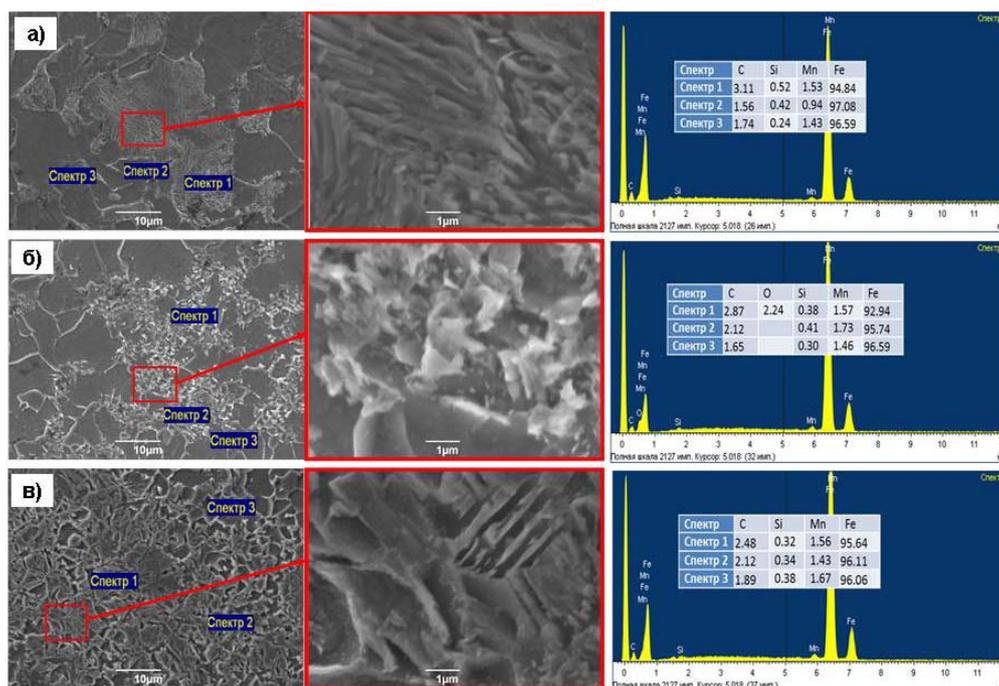


Рисунок 3 –СЭМ изображение микроструктуры стали 20ГЛ с результатом ЭДС анализа до (а) и после ЭППЗ с продолжительностью нагрева 2 с (б) и 3 с (в)

В закаленном образце с продолжительностью нагрева 3 с, сравнительно длительного пребывания при температуре нагрева и последующего резкого охлаждения, обнаружено образование реечного мартенсита с толщиной рейки ~0,3 мкм и вытянутые в одном направлении. Формирование реечного типа мартенсита приводит к снижению прочности аустенита. Однако игольчатая микроструктура соответствует структуре перегретой стали, и соответствует требованиям стандарта ГОСТ 32400\2013. На поверхности образца наблюдается интенсивное образование мезоферрита, образование зернистого бейнита не обнаружено. Стоит отметить, что

мезоферрита тем больше, чем выше температура превращения [15]. Зерна мезоферрита в основном имеют полиэдрическую форму и различаются размерами в зависимости от времени образования.

На рисунке 4 представлены дифрактограммы исходной (после стандартной термической обработки) стали 20ГЛ дои после ЭППЗ. Рентгенофазный анализ показал, что на дифрактограммах присутствуют линии α -фазы и слабые рефлексы цементита и оксида. Изменение относительной интенсивности линии (110) после ЭППЗ свидетельствует об изменении механизмов кристаллизации и размера кристаллов. Значительное снижение интенсивности линии (110) закаленного образца с продолжительностью нагрева 2 с (рисунок 4а) может быть связано с измельчением блоков внутри зерна аустенита, соответственно с результатом металлографического анализа (рисунок 2б). В пределах разрешающей способности метода рентгенофазного анализа образование карбидных и оксидных фаз после ЭППЗ обнаружено не было. В обзорной работе [13] показано, что в низкоуглеродистых сталях при распаде аустенита в промежуточной области, карбидная фаза может быть вообще не выделяться, а конечная структура состоит из избыточной по углероду α -фазы (добейнитный феррит) и остаточного аустенита. Аналогичную структуру в работе [16] обозначили термином «бейнит без видимых выделений карбидной фазы».

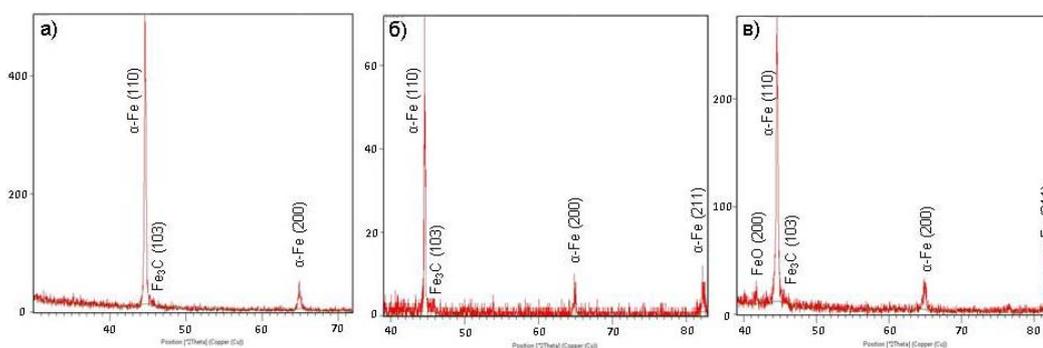


Рисунок 4 – Дифрактограмма стали 20ГЛ до (а) и после ЭППЗ с продолжительностью нагрева 2 с (б) и 3 с (в)

Для выяснения влияния структурных превращений поверхности после ЭППЗ на механические свойства стали 20ГЛ были определены микротвердость и износостойкость образцов (рисунок 5). На рисунке 5а приведена зависимость значений микротвердости от продолжительности воздействия ЭППЗ. Микротвердость образца после ЭППЗ увеличивается. Однако наблюдается некоторое различие в изменении твердости образцов, обработанных разное время нагрева. Значительный рост микротвердости образца после ЭППЗ в течение 2 с может быть связан с измельчением блоков внутри зерна аустенита.

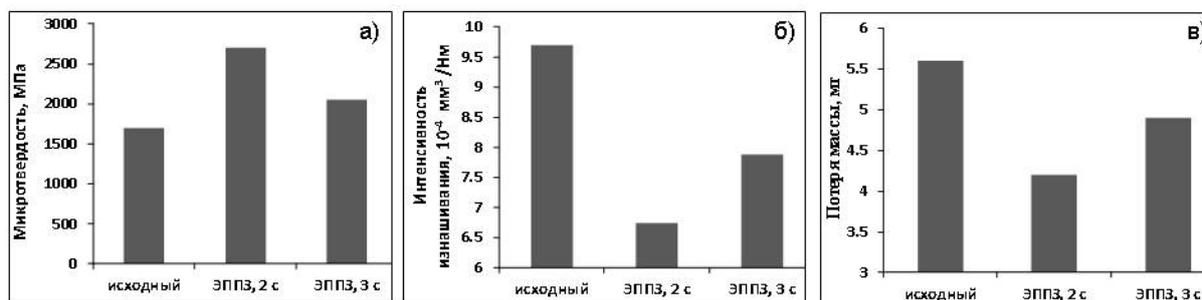


Рисунок 5 – Результаты исследования механических свойств стали 20ГЛ: (а) микротвердость; (б) интенсивность изнашивания; (в) абразивный износ

На рисунке 5б показана интенсивность изнашивания образцов допосле ЭППЗ. Видно, что обработанные образцы показывают значительное снижение интенсивности изнашивания по сравнению с исходным образцом, которые указывает на значительное повышение износостойкости стали. Сравнительно небольшое увеличение износостойкости образца после ЭППЗ 3с по

сравнению с закаленным образцом в течение 2 с, очевидно связано формирование речного типа мартенсита, который приводит к снижению прочности аустенита (рисунок 3в). Результаты испытания образцов на абразивный износ охарактеризовали потерю массы образцов после испытания. Потеря массы упрочненных образцов меньше чем не упрочненного образца, что указывает на повышение стойкости абразивному износу стали 20ГЛ после ЭППЗ. Таким образом, результаты исследования механических свойств образца показали небольшое увеличение микротвердости, но значительное увеличение прочностных характеристик образца после ЭППЗ.

Выводы.

1. Выявлено, что после ЭППЗ микроструктура поперечного сечения сталей 20ГЛ состоит из 3 зон: 1 – зона интенсивных структурных превращений, закаленный слой; 2 – зона термического влияния; 3 – зона, имеющая структуру исходной матрицы. Толщина модифицированного слоя примерно составляет 500-550 мкм;

2. Установлено, что после ЭППЗ образуются следующие морфологические составляющие α -фазы: добенитная (мезоферрит), бейнитная и мартенситная. Структура мезоферритных кристаллов бескарбидна, и достаточно хорошо развита по поверхности образца после ЭППЗ;

3. Рентгенофазный анализ показал, что на дифрактограммах присутствуют линии α -фазы и слабые рефлексы цементита и оксида. Значительное снижение интенсивности линии (110) α -фазы после ЭППЗ с продолжительностью нагрева 2 с может быть связано с измельчением блоков внутри зерна аустенита;

4. Показано, что способ ЭППЗ обеспечивает получение структуры мезоферрита и зернистого бейнита с лучшим комплексом механических свойств стали 20 ГЛ. Результаты исследования механических свойств образца показали небольшое увеличение микротвердости, но значительное увеличение прочностных характеристик образца стали 20 ГЛ после ЭППЗ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ясногородский Я.З. Автоматический нагрев в электролите. – М.: Изд. Оборонгиз, 1947. – 24 с.
- [2] Дураджи В.Н., Парсадаян А.С, Нагрев металлов в электролитной плазме. – Кишинев: Изд. Штиинца, 1988. – 214 с.
- [3] Белкин П.Н. Электрохимико – термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Изд. Мир, 2005. – 336с.
- [4] Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. – Киев: Изд. Наукова думка, 1995. – 196 с.
- [5] Тюрин Ю.Н., Погребняк А.Д. Особенности электролитно-плазменной закалки (ЭПЗ) // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – №11. – С.119-120.
- [6] TyurinYu.N, Pogrebnyak A.D. Electric heating using a liquid electrode //Surf. and Coat. Tech. 2001. V. 142–144. P. 293–299.
- [7] Yerokhin A.I., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surf. and Coat. Tech. –1999. – V.122. – P. 73–93.
- [8] Рама боковая и балка наддресорная литые тележек железнодорожных грузовых вагонов ГОСТ 3240-2013 - 2014. – Введ. 2014-01-07. –М.: Изд-во Стандартиформ, 2014. –50 с.:ил.
- [9] Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Жакупова А.Е., Гречаник А.А. Способ электролитно-плазменного упрочнения пилообразного режущего инструмента. – Инновационный патент на изобретение РК, № 27496, Бюл. № 10, 2013.
- [10] Скаков М.К., Рахадиллов Б.К. Способ плазменно-дугового упрочнения режущего инструмента. – Инновационный патент на изобретение РК, № 26919, Бюл. № 5, 2013.
- [11] Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Рахадиллов М.К. Способ упрочнения рабочей поверхности режущего инструмента электролитно-плазменным нагревом //Станочный парк,- 2013. –№6 (105). – С.30-33.
- [12] Сильман Г.И., Серпик Л.Г., Федосюк А.А. Рациональное структурирование сталей типа 20Г и 20ГЛ //Теоретические и технологические основы рационального структурирования чугунов и сталей. Юбилейный сборник монографических научных работ. Под ред. Г.И. Сильмана. – Брянск: Изд-во БГИТА, 2010. – 402 с.
- [13] Филатов Ю.А. Строение и условия формирования промежуточных структур зернистой морфологии в низкоуглеродистых низколегированных сталях бейнитного класса: дис... канд. тех. наук: - Барнаул, 2008. –164 с.
- [14] Павлов А.В., Квеглис Л.И., Романова А.А. [и др.] Исследование отливок из стали 20ГЛ на предмет соответствия техническим требованиям железнодорожного транспорта // Инновации в науке: сб. ст. по матер. XLVII междунар. науч.-практ. конф. № 7(44). – Новосибирск: СибАК, 2015.
- [15] Свищенко В.В., Чепрасов Д.П., Иванайский А.А. Формирование в промежуточной области сьруктур зернистой морфологии и некоторые вопросы терминологии, //Ползуновский альманах. – 2003. – №4. – С.111-114.
- [16] Малышевский В.А., Семичева Т.Г., Хлусова Е.И. Влияние легирующих элементов и структуры на свойства низкоуглеродистой улучшаемой стали // МиТОМ. – 2001, №9. – С. 5-9.

REFERENCES

- [1] Jasnogorodskij Ja.Z. Avtomaticheskij nagrev v jelectrolite. – M.:Oborongiz, **1947**. 24 p. (in Russ.).
- [2] Duradzi V.N., Parsadanjan A.S, Nagrevmetallov v jelectrolitnojplazme. – Kishinev: Shtiinca, **1988**. 214 p. (in Russ.).
- [3] Belkin P.N. Jelektrohimiko – termicheskaja obrabotka metallov i splavov. – M.: Mir, **2005**. 336 p. (in Russ.).
- [4] Chernenko V.I., Snezhko L.A., Papanova I.I., Litovchenko K.I. Teorija i tehnologija anodnyh processov privysokih naprjazhenijah. – Kiev: Naukovadumka, **1995**. 196 p. (in Russ.).
- [5] Tjurin Ju.N., Pogrebnjak A.D. *Zhurnaltehnicheskoffiziki*. **2002**. 72/11, 119-120 (in Russ.).
- [6] Tyurin Yu.N., Pogrebnjak A.D. *Surf. and Coat. Tech.* **2001**. 142–144, 293–299 (in Eng.).
- [7] Yerokhin A.I., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. *Surf. and Coat. Tech.* **1999**. 122, 73–93 (in Eng.).
- [8] Rama bokovaja i Balka nadressornaja litye telezhok zheleznodorozhnyh gruzovyh vagonov GOST 3240-2013 - 2014. – Vved. 2014-01-07. – M.: Standartinform, **2014**. 50 p. (in Russ.).
- [9] Skakov M.K., Rahadilov B.K., Zhakupova A.E., Grechanik A.A. Sposob jelectrolitno-plazmennogo uprochnenija pilooobraznogo rezhushhego instrumenta. – Innovacionnyj pa-tent naizobretenie RK, № 27496, Bjul. № 10, **2013**. (in Russ.).
- [10] Skakov M.K., Rahadilov B.K. Sposob plazmenno-dugovogo uprochnenija rezhushhego instrumenta. – Innovacionnyj patent naizobretenie RK, № 26919, Bjul. № 5, **2013**. (in Russ.).
- [11] Skakov M.K., Rahadilov B.K., Rahadilov M.K. *Stanochnyjpark*. **2013**. 6(105), 30-33(inRuss.).
- [12] Sil'man G.I., Serpik L.G., Fedosjuk A.A. Teoreticheskie i tehnologicheskie osnovy racional'nogo strukturirovanija chugunov i stalej. Jubilejnyj sbornik monograficheskijh nauchnyh rabot. – Brjansk: BGITA, **2010**. 402 p. (in Russ.).
- [13] Filatov Ju.A. Stroenie i uslovija formirovanij apromezhutochnyh struktur zernistoj morfologii v nizkou glerodistyhnikolegirovannyhstaljahbejnitnogoklas-sa: dis... kand. teh. nauk: - Barnaul, **2008**. 164 p. (inRuss.).
- [14] Pavlov A.V., Kveglis L.I., Romanova A.A. [i dr.]. *Innovacii v nauke: sb. st.po mater. XLVII mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* **2015**. 7(44)(inRuss.).
- [15] Svishhenko V.V., Cheprasov D.P., Ivanajskij A.A. *Polzunovskijal'manah*. **2003**. 4, 111-114(inRuss.).
- [16] Malyshevskij V.A., Semicheva T.G., Hlusova E.I. *MiTOM*. **2001**. 9, 5-9(inRuss.).

Б.К. Рахадиллов^{1,2}, М.К. Скаков¹, Ж.Б. Сагдолдина¹

¹«Атом энергия институты» ҰЯОҚР, Курчатов, Қазақстан

²Д. Серикбаев атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік техникалық университеті Өскемен, Қазақстан

ЭЛЕКТРОЛИТТІК ПЛАЗМАЛЫҚ БЕТТІК БЕРІКТЕНДІРУДЕН КЕЙІН 20ГЛ БОЛАТТЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ӨЗГЕРІСТЕРІ

Аннотация. Ұсынылып отырған жұмысте мiр жол транспорты өнiмдерiн жасауға қолданылатын 20 ГЛ болаттың электролиттік плазмалық беттік берiктендiру (ЭПББ) процесiнен кейiнгi микроқұрылымы мен механикалық қасиеттерiн зерттеуге арналған. Ауыр салмақты жүк тиеу жағдайында, поездардың жоғары жылдамдықты қозғалысы кезiнде, сондай-ақ суық климатты аймақтарда ГОСТ 32400\2013 мемлекеттік стандарты бойынша регламенттелетiн белгiлi қасиеттерiн жетiлдiру қажеттiлiгi туындайды. Төмен көмiртектi болаттардың механикалық қасиеттерiн жақсартатын әдiс ЭПББ болып табылады.

Орындалған зерттеулер нәтижесiнде ЭПББ процесiнен кейiн α-фазаның мынандай морфологиялық құрамдары анықталды: мезоферрит, бейнит и мартенсит. Мезоферрит кристаллдарының құрамы карбидсiз және ЭПББ кейiн беткi қабатта жақсы таралған. Құрылымдық өзгерiстердiң 20ГЛ болаттың механикалық қасиеттерiне әсерiн анықтау үшiн үлгiлердiң микроқатандығы мен тозуға төзiмдiлiгi анықталды. ЭПББ 20ГЛ болаттың жақсы кешендiк механикалық қасиеттерiне ие мезоферрит және түйiршiктелген бейнит құрылымдарын алуды қамтамасыз ететiнi көрсетiлдi. Үлгiлердiң механикалық қасиеттерiн зерттеу нәтижелерi аса көп емес микроқатандықтың артқанын және 20ГЛ болаттың ЭПББ кейiн айтарлықтай қатаңдық сипаттамаларының артқанын көрсеттi.

Тiрек сөздер: электролиттік плазмалық беттік берiктендiру; болат; микроқұрылым; α-фаза; тозуға төзiмдiлiк.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 110 – 118

**B.K. Kasenov¹, Sh.B. Kasanova¹, Zh.I. Sagintaeva¹,
M.O. Turtubaeva², E.E. Kuanyshbekov¹, M.A. Issabaeva²**

¹ J. Abishev Chemical - Metallurgical Institute, Karaganda, kasenov1946@mail.ru;

² Pavlodar state University of S. Toraigyrov, Pavlodar

THERMODYNAMIC AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF NEW ZINCATO-MANGANITES $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} -Sr, Ba)

Abstract: The results of thermodynamic and electrophysical studies of zincate-manganites $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} -Sr, Ba) are presented in the article.

Zinc-manganites of the composition $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} -Sr, Ba) were synthesized by the ceramic technology from Nd (III), Zn (II), Mn (III) oxides and alkaline earth metal carbonates. It is established that they all crystallize in cubic syngony. The parameters of their crystal lattices are determined. The temperature dependences of the heat capacity of zincate-manganites $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} -Sr, Ba) were studied by the method of dynamic calorimetry on the device IT-S-400 in the interval 298.15-673 K. It is established that the curve of the $C_p \sim f(T)$ curve of zincate-manganites has λ -shaped effects, probably related to phase transitions of the second kind. Based on the experimental data, taking into account the temperatures of the phase transitions, the equations of the temperature dependences of the heat capacity of zincate-manganites are derived. The values of $C_p(T)$ and the thermodynamic functions $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $S^\circ(T)$, and $\Phi^{\text{xx}}(T)$ are calculated. Further, the temperature dependences of the electrical capacitance (C), the dielectric permittivity (ϵ), and the electrical resistance (R) of the resulting new zincate manganites were studied on the LCR device (Taiwan production) in the 293-483 K interval. It is established that the compounds in the indicated temperature range show variable types of conductivity: semiconducting and metallic.

Keywords: Zincato-manganite, dynamic calorimetry, heat capacity, thermodynamic functions, electrical capacitance, electrical resistivity, dielectric constant.

УДК 66-971+546.65:47:711:65:442

**Б.К. Касенов¹, Ш.Б. Касанова¹, Ж.И. Сагинтаева¹,
М.О. Туртубаева², Е.Е. Куанышбеков¹, М.А. Исабаева²**

¹ Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда;

² Павлодарский гос. университет им. С. Торайгырова, Павлодар

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ЦИНКАТО-МАНГАНИТОВ $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} – Sr, Ba)

Аннотация. В статье приводятся результаты термодинамических и электрофизических исследований цинкато-манганитов $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} – Sr, Ba).

Методом керамической технологии из оксидов Nd (III), Zn (II), Mn (III) и карбонатов щелочно-земельных металлов синтезированы цинкато-манганиты состава $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} – Sr, Ba). Установлено, что все они кристаллизуются в кубической сингонии. Определены параметры их кристаллических решеток. Методом динамической калориметрии на приборе ИТ-С-400 в интервале 298.15-673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости цинкато-манганитов $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} – Sr, Ba). Установлено, что на кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ цинкато-манганитов имеются λ – образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовым переходам II рода. На основе экспериментальных данных с учетом температур фазовых

переходов выведены уравнения температурных зависимостей теплоемкости цинкато-манганитов. Рассчитаны значения $C_p^{\circ}(T)$ и термодинамических функций $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(298.15)$, $S^{\circ}(T)$ и $\Phi^{\text{xx}}(T)$. Далее на приборе LCR (Производство Тайвань) в интервале 293–483 К исследованы температурные зависимости электроемкости (С), диэлектрической проницаемости (ϵ) и электросопротивления (R) полученных новых цинкато-манганитов. Установлено, что соединения в указанном интервале температуры показывают переменные типы проводимости: полупроводниковую и металлическую.

Ключевые слова: Цинкато-манганит, динамическая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции, электроемкость, электросопротивление, диэлектрическая проницаемость.

Манганиты редкоземельных элементов (РЗЭ), допированные оксидами щелочноземельных элементов, обладают уникальными характеристиками, как эффектами гигантского и колоссального магнитосопротивления и могут использоваться в датчиках магнитного поля, считывающие головки для магнитной записи высокой плотности, датчиках перемещений температуры и т.д. [1-3].

Также магнитные полупроводники, к классу которых относится ZnO, легированный оксидами переходных металлов (Co, Mn), представляют чрезвычайный интерес для создания нового поколения устройств хранения и записи информации, поскольку позволяют оперировать как электрическими, так и магнитными степенями свободы в пределах одного и того же материала [3-4].

В лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж. Абишева проводятся систематические и целенаправленные исследования по синтезу и исследованию рентгенографических, термодинамических и электрофизических характеристик двойных и тройных манганитов, хромитов и ферритов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов, результаты которых представлены в [5-13].

На наш взгляд также особо интересным является получение новых соединений, в составы которых входят как оксиды Mn (III), цинка, РЗЭ, так и оксиды щелочноземельных металлов.

В связи вышеизложенными целью данной работы является синтез, исследование термодинамических и электрофизических свойств новых цинкато-манганитов состава $\text{NdM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} – Sr, Ba).

Подвергаемые к калориметрическому и электрофизическому исследованию цинкато-манганиты синтезированы нами методом керамической технологии из оксидов Nd_2O_3 квалификации «ос.ч.», $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{ZnO}$ – «ч.д.а.» и карбонатов Sr, Ba – «ч.д.а.». Синтез соединений проводили в печи «SNOL» в интервале 800–1200 °С в течение 20 часов с периодическим охлаждением при 800 °С, 1000 °С и 1200 °С, а также интенсивном перемешиванием и перетиранием при указанных температурах. Низкотемпературный отжиг для получения равновесных составов проведен при 400 °С в течение 20 часов. Рентгенофазовый анализ исследуемых фаз проведен на установке ДРОН-2,0. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по сто балльной шкале. Индексирование рентгенограмм соединений проводили аналитическим методом [14]. Пикнометрическую плотность фаз определяли по методике [15]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

На основании индексирования рентгенограмм цинкато-манганитов установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решеток: $\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6$ – $a=14,651\pm 0,03 \text{ \AA}$, $Z=4$, $V^0=3144,86\pm 0,09 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=786,22\pm 0,02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}}=3,79$, $\rho_{\text{пикн}}=3,83\pm 0,05 \text{ г/см}^3$; $\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6$ – $a=14,593\pm 0,024 \text{ \AA}$, $Z=4$, $V^0=3107,79\pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=776,95\pm 0,02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}}=5,04$, $\rho_{\text{пикн}}=5,09\pm 0,12 \text{ г/см}^3$.

Исследование изобарной теплоемкости цинкато-манганитов проводили в интервале 298.15–673 К на калориметре ИТ-С-400. Продолжительность измерений во всем интервале температур обработки экспериментальных данных составляла около 2.5 ч. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет $\pm 10\%$. Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_T [16, 17]. Для этого были проведены эксперименты с медным образцом и пустой ампулой. Работа прибора проверена определением теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученное значение $C_p^{\circ}(298.15) \text{ Al}_2\text{O}_3$ [76 \pm 4 Дж/моль К] удовлетворительно согласуется с его справочными данными [79 \pm 2 Дж/моль К] [18, 19]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [20]. Для значений удельных

теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения ($\overline{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности (Δ^0). В экспериментах систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры не учитывались, так как они по сравнению со случайными составляющими погрешности были пренебрежительно малы. Следует отметить, что в [21] аналогичным образом нами исследованы термодинамические свойства $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).

В таблице 1 и на рисунке 1 приведены результаты калориметрических исследований.

На основании экспериментальных данных, приведенных в таблице 1 и на рисунке 1, установлено, что на кривой зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ у $\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6$ при 473, 598 К и $\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6$ – 448, 623 К имеются аномальные λ -образные пики, вероятно, связанные с фазовыми переходами II – рода.

Таблица 1–Экспериментальные значения теплоемкостей цинкато – манганитов

T, K	$C_p \pm \overline{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta^0$, Дж/(моль·К)
$\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6$		
298.15	0,5007±0,0105	268±17
323	0,5604±0,0125	300±18
348	0,5855±0,0156	314±19
373	0,6325±0,0169	339±20
398	0,6577±0,0126	352±22
423	0,6730±0,0174	361±23
448	0,7242±0,0126	388±24
473	0,7523±0,0156	403±26
498	0,7123±0,0173	382±24
523	0,6647±0,0159	356±23
548	0,7822±0,0212	419±27
573	0,8119±0,0187	435±28
598	0,8264±0,0139	443±28
623	0,7981±0,0230	428±27
648	0,8150±0,0173	437±28
673	0,8207±0,0193	440±28
$\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6$		
298.15	0,3983±0,0108	253±18
323	0,4508±0,0142	286±22
348	0,5337±0,0113	339±24
373	0,5855±0,0177	372±27
398	0,6088±0,0106	387±28
423	0,6380±0,0121	405±29
448	0,6652±0,0202	422±30
473	0,6477±0,0181	411±29
498	0,6247±0,0139	397±27
523	0,5388±0,0156	342±24
548	0,6366±0,0204	404±27
573	0,6786±0,0179	431±29
598	0,7114±0,0165	452±31
623	0,7326±0,0132	465±33
648	0,6785±0,0172	431±31
673	0,7083±0,0224	450±32

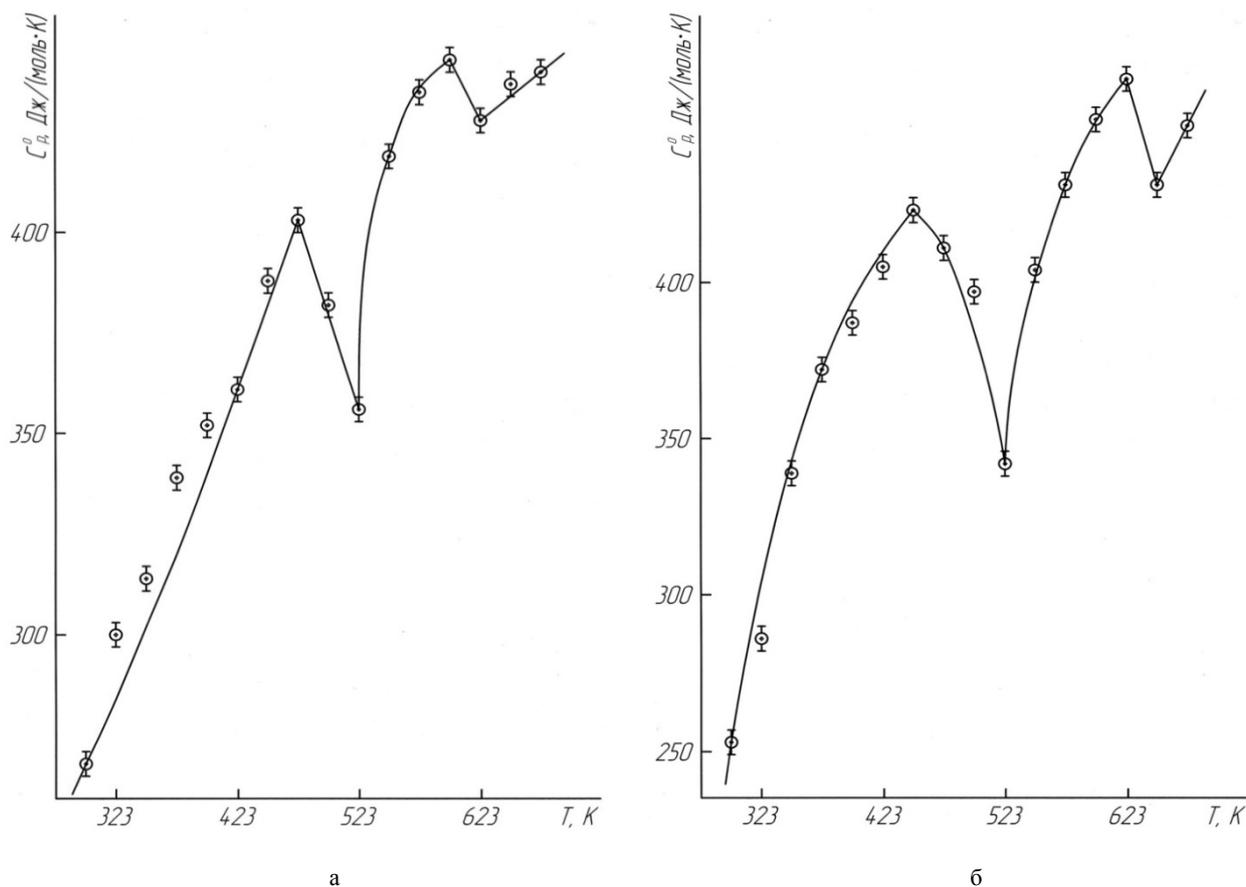


Рисунок 1 – Температурная зависимость теплоемкости цинкато-манганитов: а–NdSr₂ZnMnO₆, б–NdBa₂ZnMnO₆

Эти переходы могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения, магнитных моментов синтезированных цинкато-манганитов, диэлектрической проницаемости, электросопротивления и др.

С учетом выявленных температур фазовых переходов рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^o \sim f(T)$ цинкато-манганитов, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты уравнений температурных зависимостей теплоемкостей цинкато-манганитов

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^o = a + b \cdot T + c \cdot T^2$ Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
NdSr ₂ ZnMnO ₆	-(71±5)	957,4±61,3	-(48,16±308,61)	298-473
	847±54	-(939,5±60,2)	-	473-523
	8090±518	-(8746,9±560,5)	8640,56±553,70	523-598
	806±52	-(606,9±38,9)	-	598-623
	277±18	242,5±15,5	-	623-673
NdBa ₂ ZnMnO ₆	784±56	-(399,4±28,6)	365,43±26,20	298-448
	3758±269	-(4984,8±357,3)	2212,88±158,64	448-523
	539±39	255,9±18,3	903,48±64,77	523-623
	1322±95	-(1375,3±98,6)	-	623-648
	-(60±4)	758,2±54,3	-	648-673

Из-за технических возможностей калориметра ИТ-С-400, которые не позволяют вычислить $S^\circ(298.15)$ из опытных данных по $C_p^\circ(T)$ исследуемых соединений, их оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [22].

По известным соотношениям из опытных данных по $C_p^\circ(T)$ и расчетных значений $S^\circ(298.15)$ шагом через 25 К вычислены температурные зависимости термодинамических функций $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, которые представлены в таблице 3. Следует отметить, что функция приведенного потенциала $\Phi^{xx}(T)$ является очень удобной для расчета стандартного теплового эффекта химических реакций по III-закону термодинамики начиная с 298.15 К [23].

Таблица 3 – Термодинамические функции цинкато-манганитов в интервале 298.15-675 К [$C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, Дж/(моль·К); $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, Дж/моль]

T, К	$C_p^\circ(T) \pm \Delta$	$S^\circ(T) \pm \Delta$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) \pm \Delta$	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$
NdSr ₂ ZnMnO ₆				
298,15	268±17	273±8	-	273±8
300	269±17	275±26	540±30	273±26
325	285±18	297±28	7470±480	274±26
350	303±19	319±30	14820±950	277±26
375	322±21	341±32	22640±1450	280±26
400	342±22	362±34	30930±1980	285±27
425	362±23	383±36	39730±2550	290±27
450	383±24	405±38	49050±3140	296±28
475	405±26	426±40	58900±3770	302±28
500	378±24	446±42	68640±4400	309±29
525	354±23	464±44	77790±4980	316±30
550	422±27	482±45	87680±5620	323±30
575	447±29	502±47	98620±6320	330±31
600	441±28	521±49	109780±7030	338±32
625	426±27	538±51	120630±7730	345±32
650	434±28	555±52	131400±8420	353±33
675	440±28	572±54	142330±9120	361±34
NdBa ₂ ZnMnO ₆				
298,15	253±18	294±9	-	294±9
300	258±18	296±30	510±40	294±30
325	308±22	319±32	7610±540	295±30
350	345±25	343±35	15800±1130	298±30
375	374±27	368±37	24810±1780	302±31
400	395±28	393±40	34440±2470	307±31
425	411±29	417±42	44530±3190	312±32
450	423±30	441±45	54980±3940	319±32
475	410±29	464±47	65420±4690	326±33
500	381±27	484±49	75330±5400	333±34
525	338±24	502±51	84340±6050	341±35
550	381±27	519±53	93430±6700	349±35
575	413±30	536±54	103350±7410	356±36
600	441±32	554±56	114030±8170	364±37
625	467±33	573±58	125400±8990	372±38
650	428±31	590±60	136530±9790	380±39
675	451±32	607±62	147580±10580	388±39

Измерения электрофизических свойств проводились согласно методикам [24, 25].

Исследование электрофизических свойств (емкости, электропроводности диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления) проводилось путем измерения емкости образцов на серийном приборе LCR-800 (Taiwan) при рабочей частоте 1кГц

непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме со временем выдержки при каждой фиксированной температуре.

Предварительно изготавливались плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1,3 мм со связующей добавкой (~1,5 %). Прессование проводилось под давлением 20 кг/см². Полученные диски обжигались в силиковой печи при 1000°C в течение 6 часов. С целью придания достаточной для проведения эксперимента прочности образцы выдерживали в течение 8 часов при температуре 600 °С. Далее проводилось их тщательное двухстороннее шлифование. Применена двухэлектродная система, электроды нанесены вжиганием серебряной пасты.

Диэлектрическая проницаемость определялась из емкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов.

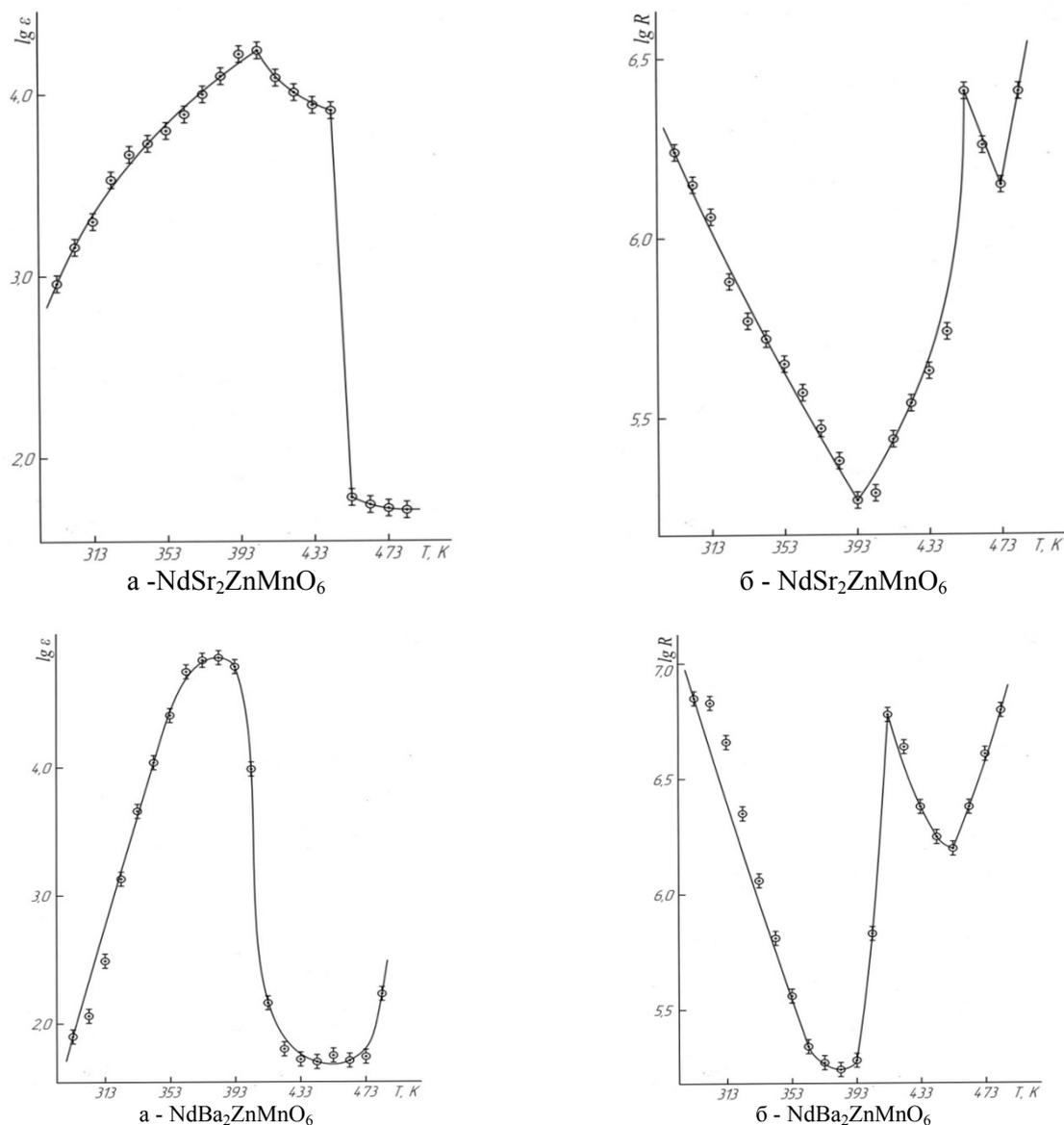


Рисунок 2 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и электросопротивления (б) цинкато-манганитов $\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6$ и $\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6$ в интервале 293-483 К

Для получения зависимости между электрической индукцией D и напряженностью электрического поля E использована схема Сойера-Тауэра. Визуальное наблюдение D (E петли гистерезиса) проводилось на осциллографе С1-83 с делителем напряжения, состоящим из сопротивления 6 мОм и 700 кОм, и эталонным конденсатором 0,15 мкФ. Частота генератора 300 Гц. Во

всех температурных исследованиях образцы помещались в печь, температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к вольтметру В2-34 с погрешностью $\pm 0,1$ мВ. Скорость изменения температуры ~ 5 К/мин.

Величина диэлектрической проницаемости при каждой температуре определялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}, \quad (1)$$

где $C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot S}{d}$ – емкость конденсатора без исследуемого вещества (воздушного).

Поскольку керамические материалы обладают определенной инерционностью, изменение электрофизических свойств, данные по интегральному электрическому сопротивлению и емкости определялись только после предварительной выдержки в течение $\sim 0,5$ часа при фиксированной температуре. Это особенно важно в области аномальных изменений указанных выше характеристик. Для сравнения данных по электропроводности проводятся также измерения методом непосредственного отклонения с помощью термоомметра Е6-13А.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ε) и электросопротивления (R) $\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6$ и $\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6$ в интервале 293-483 К. Установлено, что $\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6$ в интервале 293-403 К проявляет полупроводниковый, 403-453 К – металлический, 453-473 К – полупроводниковый и 473-483 К – металлический, а $\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6$ при 293-399 К – полупроводниковый, 393-413 К – металлический, 413-453 К – полупроводниковый, 453-483 К – металлический тип проводимости.

Таким образом, впервые методом керамической технологии получены новые соединения – цинкато-манганиты состава $\text{NdM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} – Sr, Ba), определены типы их сингонии, параметры решеток и в интервале температур 298.15-673 К экспериментально исследованы изобарные теплоемкости цинкато-манганитов $\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6$ и $\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6$. Выявлены температуры их фазовых переходов II-рода, с учетом которых выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости и вычислены функции $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{\text{xx}}(T)$. В интервале 293-483 К исследованы температурные зависимости емкости, диэлектрической проницаемости и электросопротивления исследуемых соединений. Установлено, что они в указанном интервале температуры обладают как полупроводниковыми, так металлическими типами проводимости.

ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал РХО им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [2] Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.М., Майзель О.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. – Екатеринбург: УРО РАН, 2000. – 398 с. ISBN: 5 – 7691 – 0968 – 8.
- [3] Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с. П 2605000000 – 138 59 – 86 · 040(01) – 86
- [4] Бурова Л.И. Химическое осаждение из газовой фазы, структура и свойства тонких пленок ZnO , $\text{ZnO}(\text{Ga}_2\text{O}_3)$ и $\text{ZnO}(\text{CoO})$. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 24 с.
- [5] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Адекенов С.М., Бектурганов Ж.С., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Оралова А.Т., Жумадиловым Е.К. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: Изд-во «Тенгри», 2012. – 317 с. ISBN: 978-601-80284-0-3.
- [6] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Абилядаева А.Ж., Едильбаева С.Т., Сергазина С.М., Толоконников Е.Г., Жумадилов Е.К. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: Изд-во «Тенгри», 2012. – 112 с. ISBN: 978-601-80229-8-2.
- [7] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенов Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: Типография «Тенгри», 2013. – 172 с. ISBN 978-601-80339-9-5.
- [8] Ермаганбетов К.Т., Чиркова Л.С., Касенов Б.К. Магнитные свойства и явления переноса в манганитах. – Караганда: Типография издательства КарГУ им. Е.А. Букетова, 2016. – 135 с. ISBN 978-9965-07-979-5.

[9] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Касенов Ш.Б., Сагинтаев Ж.И., Исабаев М.А. Манганиты, хромиты, ферриты редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов. – Караганда: Типография ТОО «Litera», 2016. – 616 с. ISBN 978-601-210-194-2.

[10] Касенова Ш.Б., Мустафин Е.С., Касенов Б.К., Акишева Ж.Н., Бектурганов Ж.С. Теплоемкость и термодинамические функции манганита $DyLiMgMn_2O_6$ // Журнал физ. химии. – 2005.– Т. 79, № 2.– С. 377-379.

[11] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Едильбаева С.Т., Сагинтаева Ж.И., Давренбекова С.Ж. Калориметрия и термодинамические функции манганитов $NdM^I_3Mg_3Mn_4O_{12}$ ($M^I=Li, Na, K$) в интервале 298,15-673K// Теплофизика высоких температур. – 2009.– Т. 47, № 1.– С. 31-36.

[12] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Абилядаева А.Ж., Сагинтаева Ж.И., Давренбеков С.Ж. Теплоемкость и термодинамические функции манганито-ферритов $NdM^I MnFeO_5$ ($M^I=Li, Na$) в интервале 298,15-673K// Журнал физ. химии. – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 739-743. DOI: [10.7868/S0044453713050117](https://doi.org/10.7868/S0044453713050117)

[13] Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Бектурганов Н.С., Ермаганбетов К.Т., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И. Теплоемкость и термодинамические функции нового наноструктурированного купрато-манганита $NdCa_2CuMnO_6$ // Журнал физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 10. – С. 1615-1618. DOI: [10.7868/S0044453714100215](https://doi.org/10.7868/S0044453714100215)

[14] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с. К $\frac{20502-147}{077(02)-76}$ 141 – 75.

[15] Кивилис С.С. Техника измерений жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с. Т-02537.

[16] Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с. Т $\frac{2706000000}{038(01)-86}$ 71 – 86 .

[17] Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. –Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.

[18] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington, 1978. – 456 p. 024-001-03065-9

[19] Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1971. – Вып. 5. – 532 с. Т-12570.

[20] Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221 с. 2-5-4
175-69

[21] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е., Ермаганбетов К.Т. Термодинамические свойства цинкато-манганитов состава ($M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$) // Журнал физ. химии. – 2016. – Т. 90. – № 4. – С. 517. DOI: [10.1134/S0036024416040117](https://doi.org/10.1134/S0036024416040117)

[22] Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123. П $\frac{1805000000-725}{042(02)-87}$ 138 – 87 – 1.

[23] Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1960. – Т. 1. – 230 с. Т-11547.

[24] Окадзак К. Технология керамических диэлектриков. – М.: Энергия, 1976. – 256 с.

[25] Жумадилов Е.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С., Касенов Б.К., Едильбаева С.Т. Исследование электрофизических свойств хромита $GdSrCr_2O_{5,5}$ // Вестник НАН РК. – 2004. – № 5. – С. 114-118.

REFERENCES

- [1] Tret'jakov Ju.D., Brylev O.A. (2000) Zhurnal RHO im. D.I. Mendeleeva, 45, 4, 10-16. (In Russian).
- [2] Balakirev V.F., Barhatov V.P., Golikov Ju.M., Majzel' O.G. (2000) Manganates: equilibrium and unstable states, URO RAN, 98. ISBN: 5 – 7691 – 0968 – 8. (In Russian).
- [3] Portnoj K.I., Timofeeva N.I. (1986) Oxygen compounds of rare earth elements, Metallurgija, 480. П $\frac{2605000000-138}{040(01)-86}$ 59 – 86. (In Russian).
- [4] Burova L.I. (2011) Chemical deposition from the gas phase, the structure and properties of thin films of ZnO, ZnO (Ga_2O_3) and ZnO (CoO) Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. MGU im. M.V. Lomonosova, 24. (In Russian).
- [5] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Adekenov S.M., Bekturganov Zh.S., Kasenova Sh.B., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Oralova A.T., Zhumadilovym E.K. (2012) Double and triple manganites of alkaline, alkaline earth and rare earth metals. Karaganda, Tengri. ISBN: 978-601-80284-0-3. (In Russian).
- [6] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S., Ermagambet B.T., Kasenova Sh.B., Davrenbekov S.Zh., Sagintaeva Zh.I., Abil'daeva A.Zh., Edil'baeva S.T., Sergazina S.M., Tolokonnikov E.G., Zhumadilov E.K. (2012) Radiography, thermodynamics and electrophysics of binary ferrites of alkaline, alkaline earth and rare earth metals. Karaganda, Tengri. ISBN: 978-601-80229-8-2. (In Russian).
- [7] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S., Kasenov Sh.B., Ermagambet B.T., Sagintaeva Zh.I., Zhumadilov E.K. (2013) Double and triple chromites of alkali, alkaline earth and rare earth metals. Karaganda, Tengri, ISBN: 978-601-80339-9-5. (In Russian).
- [8] Ermaganbetov K.T., Chirkova L.S., Kasenov B.K. (2016) Magnetic properties and transport phenomena in manganites. Karaganda, KarGU im. E.A. Buketova, ISBN: 978-9965-07-979-5. (In Russian).
- [9] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Kasenov Sh.B., Sagintaev Zh.I., Isabaev M.A. (2016) Manganites, chromites, ferrites of rare-earth, alkaline and alkaline-earth metals. Karaganda, Litera, ISBN: 978-601-210-194-2. (In Russian).

[10] Kasenova Sh.B., Mustafin E.S., Kasenov B.K., Akisheva Zh.N., Bekturganov Zh.S. (2005) Journal of Physical Chemistry [Zhurnal fiz. himii.], 79, 2: 377-379. (In Russian).

[11] Kasenov B.K., Mustafin E.S., Kasenova Sh.B., Edil'baeva S.T., Sagintaeva Zh.I., Davrenbekova S.Zh. (2009) Thermal physics of high temperatures [Teplofizika vysokih temperatur.] 47, 1: 31-36. (In Russian).

[12] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Abil'daeva A.Zh., Sagintaeva Zh.I., Davrenbekov S.Zh. (2013) The heat capacity and thermodynamic functions of manganite-ferrites $NdM^I MnFeO_5$ ($M^I = Li, Na$) in the range 298.15-673 K, Journal of Physical Chemistry [Zhurnal fiz. himii.] 87, 5: 739-743. DOI: 10.7868/S0044453713050117

[13] Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I. Bekturganov N.S., Ermaganbetov K.T., Kuanyshbekov E.E., Sejsenova A.A., Smagulova D.I. (2014). Heat capacity and thermodynamic functions of the new nanostructured cuprate - manganite $NdCa_2CuMnO_6$, Journal of Physical Chemistry [Zhurnal fiz. himii.] 88, 10: 1615-1618. DOI: 10.7868/S0044453714100215

[14] Kovba L.M., Trunov V.K. (1969) X-ray phase analysis, MGU, 232, $K^{\frac{20502-147}{077(02)-76}}$ 141 – 75. (In Russian).

[15] Kivilis S.S. (1959) The technique of measuring liquids and solids, Standartgiz, 191. T-02537. (In Russian).

[16] Platonov E.S., Buravoj S.E., Kurepin V.V., Petrov G.S. (1986) Thermophysical measurements and instruments, Mashinostroenie, 256. $T^{\frac{2706000000-071}{038(01)-86}}$ 71 – 86. (In Russian).

[17] Tehnicheskoe opisaniye i instrukciya po ekspluatatsii IT-S-400. (1986) Aktjbinskiy zavod «Jetalon», 48. (In Russian).

[18] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. (1978) Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures, Washington, 456. 024-001-03065-9. (In English)

[19] Thermal constants of substances. (1971) Spravochnik, P. Glushko, VINITI, 5, 532. T-12570. (In Russian).

[20] Spiridonov V.P., Lopatkin A.A. (1970). Mathematical processing of experimental data, MGU, 221. $\frac{2-5-4}{175-69}$ (In Russian).

[21] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Seisenova A.A., Turtubaeva M.O., Kuanyshbekov E.E., Ermaganbetov K.T. (2016) The thermodynamic properties of the zincate-manganite composition (M^{II} -Mg, Ca, Sr, Ba), Journal of Physical Chemistry [Zhurnal fiz. himii.]. Chem. Phys, 90, 4. 739. DOI: 10.1134/S0036024416040117.

[22] Kumok V.N. (1987) The problem of harmonization of methods for estimating thermodynamic characteristics, Direct and inverse problems of chemical thermodynamics, Nauka, 108-123, $P^{\frac{1805000000-725}{042(02)-87}}$ 138 – 87 – 1. (In Russian).

[23] Gerasimov Ja.I., Krestovnikov A.N., Shahov A.S. (1960) Chemical thermodynamics in non-ferrous metallurgy, Metallurgija, 1. 230, 11547. (In Russian).

Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования КН МОН РК 2126/ГФ4 «Физико-химические основы получения ряда новых полифункциональных соединений из оксидов s-, d- и f- элементов».

*Б.Қ. ҚАСЕНОВ¹, Ш.Б. ҚАСЕНОВА¹, Ж.И. САҒЫНТАЕВА¹,
М.О. ТҮРТҮБАЕВА², Е.Е. ҚУАНЫШБЕКОВ¹, М.А. ИСАБАЕВА²*

¹ Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.

² С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар қ.

ЖАҢА $NdM^{II}_2ZnMnO_6$ ($M^{II} - Sr, Ba$) ЦИНКАТ-МАНГАНИТТЕРІНІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Түйін. Мақалада $NdM^{II}_2ZnMnO_6$ ($M^{II} - Sr, Ba$) цинкат-манганиттердің термодинамикалық және электрфизикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Керамикалық әдіспен Nd (III), Zn (II), Mn (III) тотықтары мен сілтілі-жер металдар карбонаттарынан құрамы $NdM^{II}_2ZnMnO_6$ ($M^{II} - Sr, Ba$) цинкат-манганиттері синтезделініп алынды. Олардың кубтық сингонияда кристалданатыны және кристалдық тор көрсеткіштері анықталды. Динамикалық калориметрия әдісі арқылы ИТ-С-400 қондырғысында 298,15-673 К аралығында цинкато-манганиттердің $NdM^{II}_2ZnMnO_6$ ($M^{II} - Sr, Ba$) жылусыйымдылықтарының температураға тәуелділіктері зерттелінді.

$C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II-текті фазалық ауысуға жататын λ – тәрізді эффектiлер байқалады. Фазалық температураларды ескере отырып, тәжірибелік берілімдер негізінде жылу сыйымдылық-тарының температураға тәуелділік теңдеулері қорытылып шығарылды.

$C_p(T)$ мәндері мен термодинамикалық функциялар $H^\circ(T) - H^\circ(298.15), S^\circ(T)$ және $\Phi^{xx}(T)$ қорытылып шығарылды. Әрі қарай LCR (өндіруші «Тайвань») қондырғысында 293-483 К аралықта жаңа цинкат-манганиттердің электр сыйымдылық (C), диэлектрлік өтімділік (ϵ) және электр қарсылықтарының (R) температураға тәуелділіктері зерттелді.

Қосылыстар көрсетілген температуралар аралығында ауыспалы: жартылай өткізгіштік және металдық өтімділік қасиет көрсетеді.

Тірек сөздер: Цинкат-манганит, динамикалық калориметрия, жылусыйымдылық, термодинамикалық функция, электр сыйымдылық, электр қарсылық, диэлектрлік өтімділік.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 119 – 126

**B.T. Tuktin, E.K. Zhandarov, A.M. Zulpuhar,
A.Zh. Kubasheva, A.S. Tenizbayeva, V.I. Yaskevich**

D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
E-mail: tuktin_balga@mail.ru

INVESTIGATION OF HYDROTREATING OF GASOLINE AND DIESEL OIL FRACTIONS OVER MODIFIED ALUMO-COBALT- MOLYBDENIC CATALYSTS KGO-9 AND KGO-16

Abstract. The paper presents the results of large-scale investigation of hydroprocessing of straight-run gasoline and diesel fractions over the new zeolite-containing alumo-cobalt-molybdenum catalysts modified with metals with variable valency, phosphorus and rare earth elements. When hydroprocessing straight-run gasoline, the KGO-16 catalyst has the greatest hydrodesulphurizing activity. On this catalyst the degree of hydrodesulfurization reaches 98%. Over the catalyst KGO-16 the octane number of gasoline by the research method after hydroprocessing rises from 79 to 86. The results obtained with the enlarged tests of the catalyst KGO-16 during the hydroprocessing of diesel oil fractions show that the greatest decrease in the pour point and cloud point at a occurs at a temperature of 380-400°C. When hydrotreating diesel and gasoline fractions, the smallest residual sulfur content is observed at a temperature of 400°C. The studied catalysts make it possible to obtain winter grades of diesel fuels with a low sulfur content.

Key words: zeolite, diesel fuel, gasoline, catalyst, hydrotreating

УДК 541.128.665

**Б.Т. Туктин, Е.К. Жандаров, А.М. Зулпухар,
А.Ж. Кубашева, А.С. Тенизбаева, В.И. Яскеевич**

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ БЕНЗИНОВЫХ И ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОКОБАЛЬТМОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ КГО-9 И КГО-16

Аннотация. В работе приведены результаты укрупненных испытаний процесса гидропереработки прямогонной бензиновой и дизельной фракций на новых цеолитсодержащих алюмокобальтмолибденовых катализаторах, модифицированных металлами переменной валентности, фосфором и РЗЭ. При гидропереработке прямогонного бензина наибольшей гидрообессеривающей активностью обладает катализатор КГО-16. На этом катализаторе степень гидрообессеривания достигает 98%. На катализаторе КГО-16 октановое число бензина по исследовательскому методу после гидропереработки повышается от 79 до 86. Результаты, полученные в укрупненных испытаниях катализатора КГО-16 в процессе гидропереработки дизельных фракций нефти, показывают, что наибольшее снижение температуры застывания и помутнения происходит при температуре 380 - 400°C. При гидропереработке дизельных и бензиновых фракций наименьшее остаточное содержание серы наблюдается при температуре 400°C. Изученные катализаторы позволяют получать зимние сорта дизельных топлив с низким содержанием серы.

Ключевые слова: цеолит, дизельное топливо, бензин, катализатор, гидропереработка.

Введение

В последнее время, в связи с вовлечением в переработку высокосернистой нефти и углублением ее переработки возросли требования, предъявляемые к катализаторам гидроочистки бензиновых и дизельных фракций нефти. В мировом производстве моторных топлив наблюдается постоянная тенденция ужесточения их экологических характеристик. Согласно международным стандартам, требуется существенное ограничение содержания серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов в моторных топливах. Актуальной задачей является получение высококачественных дизельных топлив со сверхнизким содержанием серы (50 ppm и менее). Известные промышленные катализаторы не обеспечивают необходимой степени гидроочистки. Во многих странах ведется поиск катализаторов, позволяющих увеличить глубину удаления серосодержащих соединений, и усовершенствуется технология производства моторных топлив. Разрабатываются специфичные каталитические системы, предназначенные для гидроочистки конкретного вида нефтепродукта. Возрастает потребность в малосернистых низкосазывающих дизельных топливах. В нефтеперерабатывающей промышленности для получения высококачественных моторных топлив все более широко применяются процессы гидроочистки и гидроизомеризации [1 - 20].

В данной работе приведены результаты укрупненных лабораторных исследований процесса гидропереработки бензиновой и дизельной фракций нефти на новых цеолитсодержащих алюмокобальтмолибденовых катализаторах, модифицированных металлами переменной валентности, фосфором и РЗЭ (КГО-9, КГО-16).

Экспериментальная часть

Были приготовлены укрупненные партии цеолитсодержащих алюмокобальтмолибденовых катализаторов КГО- 9, КГО-16 и проведены укрупненные лабораторные испытания процесса гидропереработки бензиновых и дизельных фракций нефти на этих катализаторах. Катализаторы готовили пропиткой смеси гидроксида алюминия и цеолита ZSM водными растворами солей модифицирующих добавок. После формования проводилась сушка катализатора при 150⁰С и прокаливание при 550⁰С в течение 5 часов.

Укрупненные испытания катализаторов в процессах гидропереработки бензиновых и дизельных фракций проводили в укрупненной проточной установке высокого давления со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400⁰С, давлении 4,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Температуры застывания, помутнения и предельную температуру фильтруемости дизельного топлива определяли на приборах "ЛАЗ-М2" и "ЛАЗ-М3". Углеводородный состав продуктов реакции анализировали на хроматографах «Хроматэк-Кристалл 5000.2» и «Хром-5». Анализ содержания серы в исходном сырье и продуктах проводился в ТОО «Oilsert International» (г. Алматы) и лаборатории физико-химических методов ИТКЭ им. Д.В.Сокольского.

Результаты и их обсуждение

Проведены укрупненные испытания катализатора КГО-9 при гидропереработке бензиновых фракций нефти при температуре 320-400⁰С, давлении 4,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹ (таблица 1).

При гидропереработке бензина с содержанием серы 0,0081% на катализаторе КГО-9 с ростом температуры от 320 до 400⁰С содержание изоалканов растет с 39,5 до 42,3% (таблица 1). Концентрация ароматических и нафтеновых углеводородов в получаемом катализате при этом практически не изменяется: 9,6-10,1% и 18,5-20,7% соответственно. Количество олефинов в образующемся продукте составляет 4,8-5,8%. Выход жидкой фазы с ростом температуры от 320 до 400⁰С меняется от 100 до 77,5%. Октановое число облагороженного при 400⁰С бензина составляет 82,1 (И.М.) и 65,2 (М.М.). При гидропереработке бензиновой фракции в этих условиях содержание серы в конечном продукте снижается с 0,0081% (исходный бензин) до 0,0022%.

Исследован процесс гидропереработки бензиновой фракции с содержанием серы 0,0588% на катализаторе КГО-9 (таблица 2). При гидропереработке бензина на катализаторе КГО-9 в интервале температур 320 - 400⁰С максимальное содержание изоалканов в получаемом катализате наблюдается при 320-350⁰С и равно 43,7- 43,9%, что незначительно выше, чем в исходной

бензиновой фракции. Количество ароматических углеводородов растет от 8,4 до 15,3%, тогда как выход нафтеновых углеводородов уменьшается от 18,1 до 12,7%. Выход олефинов колеблется в пределах 4,1 - 5,5%. Выход жидкой фазы с ростом температуры от 320 до 400⁰С уменьшается от 100 до 78,6%. Октановое число облагороженного бензина равно 82,2 (И.М.) и 68,4 (М.М.). Остаточное содержание серы в катализате с ростом температуры до 320⁰С снизилось по сравнению с исходным с 0,0588 до 0,0042, а при 400⁰С - до 0,0015%.

Таблица 1 - Влияние температуры на процесс превращение бензина с содержанием серы 0,0081% на катализаторе КГО-9 при P=4,0МПа и V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Т°С				
	Исх	320	350	380	400
Парафины C ₅ -C ₆	27,5	27,6	27,9	26,2	24,3
Изо-алканы	39,8	39,5	36,4	40,7	42,3
Олефины	5,8	4,8	5,8	4,8	4,7
Ароматические углеводороды	8,7	9,6	9,2	9,0	10,1
Нафтеновые углеводороды	18,2	18,5	20,7	19,3	18,6
Выход жидкой фазы	-	100	100	85,0	77,5
Октановое число по исслед. методу	79,2	79,5	79,0	80,7	82,1
Октановое число по моторному методу	61,1	61,6	60,8	63,1	65,2
Массовая доля серы, %	0,0081	0,0050	0,0037	0,0034	0,0022

Таблица 2 - Влияние температуры на процесс превращение бензина с содержанием серы 0,0588% на катализаторе КГО-9 при P=4,0МПа и V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Т°С				
	Исх	320	350	380	400
Парафины C ₅ -C ₆	25,6	24,0	23,5	24,9	26,4
Изо-алканы	39,6	43,7	43,9	40,9	41,5
Олефины	4,9	5,5	5,4	4,8	4,1
Ароматические углеводороды	9,2	8,4	11,6	15,5	15,3
Нафтеновые углеводороды	20,7	18,1	15,3	13,6	12,7
Выход жидкой фазы	-	100,0	90,0	85,0	78,6
Октановое число по исслед. методу	79,2	79,5	79,5	79,9	82,2
Октановое число по моторному методу	62,7	63,7	65,6	66,6	68,4
Массовая доля серы, %	0,0588	0,0042	0,0032	0,0020	0,0015

При гидропереработке бензина, содержащего 0,0083% серы, на катализаторе КГО-9 при температурах процесса 320-400⁰С содержание изоалканов равно 39,3 - 42,1% (таблица 3). При варьировании температуры в интервале 320-400⁰С количество ароматических и нафтеновых углеводородов незначительно растет от 9,8 до 11,4% и от 19,7 до 22,2%. Количество олефинов в катализате колеблется в пределах 5,4-6,1%. Выход жидкой фазы с ростом температуры от 320 до 400⁰С меняется от 87,0 до 75,0%. Октановое число облагороженного при 400⁰С бензина составляет 83,7 (И.М.) и 79,0 (М.М.).

При гидропереработке бензиновой фракции в этих условиях содержание серы в получаемом продукте снижается с 0,0083% (исходный бензин) до 0,0021%.

При испытаниях катализатора КГО-9 в процессе одностадийной гидропереработки дизельной фракции нефти с содержанием серы 0,5845% показано, что с ростом температуры процесса от 320 до 400⁰С температура застывания дизельной фракции после ее гидропереработки на катализаторе снизилась на 29,0-51,4⁰С по сравнению с исходным сырьем: от минус 16,2 до минус 66,3-45,2⁰С

(таблица 4). Температура помутнения в этих условиях меняется от минус 11,8 до минус 67,6 - 41,0 °С. При температуре проведения процесса 400⁰С предельная температура фильтруемости равна минус 32⁰С. Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет 87,5-95,0%. Содержание серы после гидропереработки дизельной фракции при 380-400⁰С на катализаторе КГО-9 понижается от 0,5845 до 0,2440- 0,1210 %.

Таблица 3 - Влияние температуры на процесс превращение бензина с содержанием серы 0,0083% на катализаторе КГО-9 при P=4,0 МПа и V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Т°С				
	Исх	320	350	380	400
Парафины C ₅ -C ₆	25,7	25,4	24,4	23,2	18,9
Изо-алканы	40,3	39,3	39,9	39,4	42,1
Олефины	5,1	5,8	6,1	5,7	5,4
Ароматические углеводороды	8,9	9,8	9,3	9,4	11,4
Нафтенновые углеводороды	20,0	19,7	20,3	22,3	22,2
Выход жидкой фазы		87,0	85,0	77,5	75,0
Октановое число по исслед. методу	89,3	85,7	86,2	85,9	87,3
Октановое число по моторному методу	82,3	77,7	78,2	79,9	79,0
Массовая доля серы, %	0,0083	0,0027	0,0034	0,0031	0,0021

При гидропереработке дизельной фракции нефти с более высоким содержанием серы (0,8042%) на катализаторе КГО- 9 в интервале 320-400⁰С наблюдается снижение температуры застывания от минус 14,4 до минус 38,7⁰С (таблица 5). Температура помутнения в этих условиях меняется от минус 10,7 до минус 38,5⁰С. Предельная температура фильтруемости при 400⁰С составляет минус 31⁰С. Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет 95,0-100%. При этом содержание серы снижается от 0,8042 % в исходной фракции до 0,2060-0,3710%.

Таблица 4 - Гидропереработка дизельной фракции нефти с содержанием серы 0,5845% на катализаторе КГО-9

Катализатор	Температура процесса, °С	Т помут, °С	Т заст, °С	Выход, %	Массовая доля серы, %	Предельная температура фильтруемости, °С
Исходная дизельная фракция		-11,8	-16,2		0,5845	-
КГО-9	320	-52,6	-52,9	95	0,2000	-
	350	-67,6	-67,6	90	0,1210	-
	380	-66,1	-66,3	87,5	0,1340	-
	400	-41,0	-45,2	87,5	0,2440	-32

Таблица 5 - Гидропереработка дизельных фракции нефти с содержанием серы 0,8042% на катализаторе КГО-9

Катализатор	Температура процесса, °С	Т помут, °С	Т заст, °С	Выход, %	Массовая доля серы, %	Предельная температура фильтруемости, °С
Исходная дизельная фракция		-10,7	-14,4		0,8042	-
КГО-9	320	-13,7	-21,6	100	0,3710	-
	350	-23,2	-30,7	100	0,2780	-
	380	-32,9	-38,0	97,5	0,2060	-
	400	-38,5	-38,7	95,0	0,2133	-31

Анализ результатов, полученных при укрупненных испытаниях катализатора КГО-9 в гидропереработке дизельных фракций нефти, показывает, что наибольшее снижение температуры застывания и помутнения происходит при температуре 380 - 400⁰С. При гидропереработке

дизельных и бензиновых фракций наименьшее остаточное содержание серы наблюдается при температуре 400°C.

Катализатор КГО-16 испытан в процессе гидропереработки дизельной фракции нефти с содержанием серы 0,8042% (таблица 6). Температура застывания дизельной фракции после ее гидропереработки на катализаторе КГО-16 при 400°C снизилась до минус 52,8°C, тогда как в исходном сырье температура застывания равна минус 14,4°C. Температура помутнения в этих условиях меняется от минус 10,7 до минус 52,5°C. Предельная температура фильтруемости при температуре гидропереработки 400°C составляет минус 48°C. Выход гидрооблагороженного дизельного топлива колеблется в пределах 87,5-100%. При этом содержание серы снижается от 0,8042% в исходной фракции до 0,0952%.

При укрупненных испытаниях катализатора КГО-16 в процессе гидропереработки дизельной фракции нефти с содержанием серы 0,5845% выявлено, что с повышением температуры процесса от 320 до 400°C температура застывания дизельной фракции после ее гидропереработки на катализаторе снизилась на 18,1°C по сравнению с исходным сырьем: от минус 16,2 до минус 34,3°C (таблица 7). Температура помутнения в этих условиях меняется от минус 11,8 до минус 32,0°C. Температура предельной фильтруемости при 400°C составляет минус 32°C. Выход гидрооблагороженного дизельного топлива несколько понижается с ростом температуры гидропереработки от 100 до 93,0%. Содержание серы после гидропереработки дизельной фракции при 320-400°C на катализаторе КГО-16 понижается от 0,5845 до 0,0610%.

Таблица 6 - Гидропереработка дизельной фракции нефти с содержанием серы 0,8042% на катализаторе КГО-16

Катализатор	Температура процесса, °C	T помут, °C	T заст, °C	Выход, %	Массовая доля серы, %	Предельная температура фильтруемости, °C
Исходная дизельная фракция		-10,7	-14,4		0,8042	-
КГО-16	320	-23,5	-29,4	100	0,3100	-
	350	-38,0	-40,9	100	0,2600	-
	380	-39,1	-39,4	95	0,2400	-
	400	-52,5	-52,8	87,5	0,0952	-48

Таблица 7 - Гидропереработка дизельных фракции нефти с содержанием серы 0,5845% на катализаторе КГО-9

Катализатор	Температура процесса, °C	T помут, °C	T заст, °C	Выход, %	Массовая доля серы, %	Предельная температура фильтруемости °C
Исходная дизельная фракция		-11,8	-16,2		0,5845	-
КГО-16	320	-16,6	-25,3	100	0,2680	-
	350	-23,8	-30,5	100	0,1370	-
	380	-31,3	-33,7	96	0,0620	-
	400	-32,0	-34,3	93	0,0610	-32

Проведены укрупненные испытания катализатора КГО-16 при гидропереработки бензиновых фракций нефти при температуре 320-400°C давлении 4,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹. Исследования показали, что изменение температуры гидропереработки бензиновой фракции с содержанием серы 0,0588% на катализаторе КГО-16 в интервале 320-400 °C не оказывает существенного влияния на количество изо-алканов в катализате (таблица 8). Содержание ароматических и нафтеновых углеводородов повышается от 8,9 до 18,6% и от 20,0 до 24,5% соответственно. Количество олефиновых углеводородов колеблется в пределах от 5,1 до 6,2%. В этих условиях наблюдается снижение выхода жидкой фазы от 100,0 до 62,5% Октановое число получаемого бензина равно 86,0 (ИМ) и 72,6 (ММ). В бензине, гидрооблагороженном на катализаторе КГО-16, происходит снижение содержания серы по сравнению с исходным с 0,0588 до 0,0012%.

Таблица 8 - Влияние температуры на процесс гидропереработки бензина с содержанием серы 0,0588% на КГО-16 при P=4,0 МПа и V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Т°С				
	Исх	320	350	380	400
Парафины C ₅ -C ₆	25,7	19,4	18,4	12,1	11,0
Изо-алканы	40,3	41,1	42,2	40,5	39,7
Олефины	5,1	5,9	5,2	5,8	6,2
Ароматические углеводороды	8,9	9,1	12,8	11,8	18,6
Нафтенновые углеводороды	20,0	24,5	21,5	29,8	24,5
Выход жидкой фазы	-	100	87,5	80,0	62,5
Октановое число по исслед методу	79,0	79,1	82,0	82,7	86,0
Октановое число по моторному методу	62,4	63,9	67,2	69,7	72,6
Массовая доля серы, %	0,0588	0,0019	0,0020	0,0013	0,0012

Исследован процесс гидропереработки бензиновой фракции с содержанием серы 0,0081% на катализаторе КГО-16 (таблица 9). Выход жидкой фазы с ростом температуры от 320 до 400 °С уменьшается от 83,5 до 70,0%. При гидропереработке бензина на катализаторе КГО-16 в интервале температур 320 - 400°С максимальное содержание изоалканов в получаемом катализате наблюдается при 320°С и равно 41,3%. Следует отметить, количество изо-алканов в получаемом после гидропереработки катализате мало зависит от температуры процесса и равно 36,9-41,3%, что выше, чем в исходной бензиновой фракции. Количество ароматических углеводородов повышается от 8,7 до 19,7% с ростом температуры процесса до 400°С. Количество олефинов незначительно увеличивается по сравнению с исходным от 5,8 до 6,2%. Количество нафтенновых углеводородов в образующемся катализате колеблется в пределах 20,1-25,3%.

Октановое число обогащенного бензина повышается по сравнению с исходным от 19,2 до 87,3 (И.М.) и от 61,1 до 72,7 (М.М.). Содержание серы в катализате с ростом температуры процесса до 400°С снизилось по сравнению с исходным от с 0,0081 до 0,0023%.

Таблица 9 - Влияние температуры на процесс превращение бензина с содержанием серы 0,0081% катализаторе КГО-16 при P=4,0 МПа и V=2,0 ч⁻¹

Продукты, %	Т°С					
	Исх	320	350	380	380	400
Парафины C ₅ -C ₆	27,5	17,0	12,7	12,8	18,2	14,2
Изо-алканы	39,8	41,3	40,0	36,9	39,2	39,8
Олефины	5,8	5,6	6,3	5,6	6,6	6,2
Ароматические углеводороды	8,7	12,9	15,7	22,8	12,6	19,7
Нафтенновых углеводороды	18,2	23,2	25,3	21,9	23,4	20,1
Выход жидкой фазы	-	77,0	60,0	65,0	-	50,0
Октановое число по исслед. методу	79,2	84,0	86,4	85,2	82,5	87,3
Октановое число по моторному методу	61,1	68,7	71,0	70,8	68,2	72,7
Массовая доля серы,%	0,0081	0,0036	0,0027	0,0023	0,0021	0,0016

Выводы. Результаты, полученные при укрупненных испытаниях катализатора КГО-16 в гидропереработке дизельных фракций нефти, показывают, что наибольшее снижение температуры застывания и помутнения происходит при температуре 380 - 400°С. При гидропереработке дизельных и бензиновых фракций наименьшее остаточное содержание серы наблюдается при температуре 400°С. Изученные катализаторы позволяют получать зимние сорта дизельных топлив с низким содержанием серы. Таким образом, данные, полученные при исследовании процесса гидропереработки прямогонной бензиновой и дизельной фракций на катализаторах КГО-9 и КГО-16, показывают, что разработанные и синтезированные катализаторы обладают полифункциональными свойствами и в одну стадию проводят гидроочистку, гидроизомеризацию с получением малосернистого, низкозастывающего дизельного топлива и малосернистого высокооктанового бензина.

Источник финансирования исследований: Работа выполнена в рамках программы ПЦФ "Разработка катализаторов и безотходных технологий комплексной переработки углеводородного сырья для производства высококачественных моторных топлив" Комитета науки МОН РК.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Klicpera T., Zdazil M. Preparation of high-activity MgO-supported Co-Mo and Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts // *J.catal.* - 2002. - Vol. 206, № 2. - P. 314-320.
- [2] Барсуков О.В., Талисман Е.Л., Насиров Р.К. О перспективных катализаторах гидроочистки нефтяных фракций // *Нефтепереработка и нефтехимия.* - 1996. - № 9. - С. 14-21.
- [3] Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Eliche-Quesada D. Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization // *Fuel.* - 2008. - V. 87. - P. 1195-2006.
- [4] Dengqian Zhang, Aijun Duan, Zhen Zhao, Chunming Xu. Synthesis, characterization and catalytic performance of NiMo catalysts supported on hierarchically porous Beta-KIT-6 material in the hydrodesulfurization of dibenzothiophen // *J. of catalysis.* - 2010. - V. 274, № 2. - P. 273-286.
- [5] Youssef Saih, Kohichi Segawa. Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4,6- dimethylidibenzothiophene // *Applied. catalysis A.* - 2009. - V. 353. - P. 258-265.
- [6] Неведов Б.К. Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4 // *Катализ в промышленности.* - 2003. - № 2. - С. 20-27.
- [7] Радченко Е.Д., Неведов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. - М.: Химия, 1987.- 224 с.
- [8] Toru Takatsuka, Shin-ichi Inoue, Yukitaka Wada. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil // *Catalysis Today.* - 1997. - Vol. 39. - P. 69-75.
- [9] Озеренко А.А., Заманов В.В. Нано-технология глубокой переработки нефти // *Нефтепереработка и нефтехимия.* - 2007.- № 3. - С. 28-32.
- [10] Рустанов М.И., Абад-Заде Х.И., Пириев Н.Н., Гадтров Г.Х., Мухтарова Г.С., Ибрагимов Р.Г. Разработка технологии и комплексной схемы для получения экологически чистого бензина и дизельного топлива из казахстанской нефти // *Нефтепереработка и нефтехимия.* - 2009. - № 10. - С. 8-13.
- [11] Егоров О.И., Чигаркина О.А., Баймуқанов А.С. Нефтегазовый комплекс Казахстана: проблемы развития и эффективного функционирования. - Алматы, 2003. - 536 с.
- [12] Смирнов В.К., Ирисова К.Н, Талисман Е.Л. Новые катализаторы гидрооблагораживания нефтяных фракций и опыт их эксплуатации // *Катализ в промышленности.* - 2003.-№ 2. - С.30-36.
- [13] Кашин О.Н., Ермоленко А.Д., Фирсова Т.Г., Рудин М.Г. Проблемы производства высококачественных бензинов и дизельных топлив // *Нефтепереработка и нефтехимия.* - 2005. - № 5. - С. 32-38.
- [14] Зуйков А.В., Чернышева Е.А, Хавкин В.А., Особенности гидрирование полициклических ароматических углеводородов в условиях получения низкосернистого дизельного топлива процессом гидроочистки // *Нефтепереработка и нефтехимия.* - 2012. - № 5. - С. 23-27.
- [15] Файрузов Д.Х., Файрузов Р.Х., Ситдикова А.В., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Производства сверхмалосернистого дизельного топлива // *Нефтепереработка и нефтехимия.* - 2009. - № 6. - С. 12-18.
- [16] Chavarria J.C., Ramirez J., Gonzalez H and Baltanas M.A. Modelling of hexadecane hydroisomerization and hydrocracking reactions on a Mo/HB-alumina Bifunctional catalyst, using the single event concept // *Catal.Today.* - 2004. - Vol. 98, № 1-2. - P. 235-242.
- [17] Deng Zhonghuo, Wang Tiefeng, Wang Zhanwen. Hydrodesulfurization of diesel in a slurry reactor // *Chem. Eng. Sci.* - 2010. - V. 65, № 1. - P. 480-486.
- [18] Filipe Marques Mota, Christophe Bouchy, Emmanuelle Guillon, Antoine Fécant, Nicolas Bats, Johan A. Martens. IZM-2: A promising new zeolite for the selective hydroisomerization of long-chain n-alkanes // *J. of Catalysis.* - 2013. - V. 301. - P. 20-29.
- [19] Velichkina L. M. Hydrogen-Free Domestic Technologies for Conversion of Low-Octane Gasoline Distillates on Zeolite Catalysts // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* - 2009. - Vol. 43, № 4. - С. 486-493.
- [20] Looij van F., Laan van der P., Stork W.H.J., DiCamillo D.J., Swain J. Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel // *J.Appl.Cat.A: General.* - 1998. - Vol. 170. - P. 1-12.

REFERENCES

- [1] Klicpera T., Zdazil M. *J.catal.* **2002.** 206, № 2, 314-320 (in Eng).
- [2] Barsukov O.V., Talisman B.L., Nasirov R.K. *Refining and Petrochemica*, **1996**, 9, 14-21. (in Russ).
- [3] Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Eliche-Quesada D. *Fuel*. **2008.** 87, 1195-2006. (in Eng).
- [4] Dengqian Zhang, Aijun Duan, Zhen Zhao, Chunming Xu. *J. of catalysis.* **2010.** 274, 2, 273-286. (in Eng).
- [5] Youssef Saih, Kohichi Segawa. *Applied. catalysis A.* **2009.** 353, 258-265. (in Eng).
- [6] Nefedov B.K. *Catalysis in Industry.* **2003**, 2, 20-27. (in Russ).
- [7] Radchenko B.D., Nefedov B.K., Aliyev P.P. Industrial catalysts of hydrogenation refining processes. M.: Chemistry, **987**, S. 227. (in Russ)
- [8] Toru Takatsuka, Shin-ichi Inoue, Yukitaka Wada. *Catalysis Today.* **1997**, 39, 69-75. (in Eng).

- [9] Ozerenko A.A., Zamanov V.V. *Refining and Petrochemicals*. **2007**, 3, 28-32. (in Russ).
- [10] Rustanov M.I., Abad-Zade X.I., Piriyeu N.N., Gadtrov G.H., Mukhtarova G.S., Ibragimov R.G. *Refining and Petrochemicals*. **2009**, 10, 8-13. (in Russ).
- [11] Egorov O.I., Chigarkina O.A., Baimukanov A.S. Oil and gas complex of Kazakhstan: problems of development and effective functioning. - Almaty, **2003**. 536 p. (in Russ).
- [12] Smirnov V.K., Irisova K.N., Talisman E.L. *Catalysis in industry*. **2003**, 2, 30-36. (in Russ).
- [13] Kashin O.N., Ermolenko A.D., Firsova T.G., Rudin M.G. *Refining and Petrochemicals*. **2005**, 5, 32-38. (in Russ).
- [14] Zuikov A.V., Chernyshev E.A., Khavkin V.A. *Refining and Petrochemicals*. **2012**, 5, 23-27. (in Russ).
- [15] Fairuzov D.H., Fairuzov A.D., Sitdikova A.V., Baulin O.A., Rakhimov M.N. *Refining and Petrochemicals*. **2009**, 6, 12-18. (in Russ).
- [16] Chavarria J.C., Ramirez J., Gonzalez H and Baltanas M.A. *Catal. Today*. **2004**, 98, 1-2, 235-242. (in Eng).
- [17] Deng Zhonghuo, Wang Tiefeng, Wang Zhanwen. *Chem. Eng. Sci.* **2010**. 65, 1, 80-486. (in Eng).
- [18] Filipe Marques Mota, Christophe Bouchy, Emmanuelle Guillon, Antoine Fécant, Nicolas Bats, Johan A. Martens. *J. of Catalysis*. **2013**, 301, 20-29. (in Eng).
- [19] Velichkina L. M. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. **2009**, 43, 4, 486-493. (in Eng).
- [20] Looij van F., Laan van der P., Stork W.H.J., DiCamillo D.J., Swain J. *J.Appl.Cat.A: General*. **1998**, 170, 1-12. (in Eng).

Б.Т. Туктин, Е.К. Жандаров, А.М. Зулпухар, А.Ж. Кубашева, А.С. Тенизбаева, В. И. Яскеевич

Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан

**КГО-9 ЖӘНЕ КГО-16 МОДИФИЦИРЛЕНГЕН АЛЮМОКОБАЛЬТМОЛИБДЕН
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА МҰНАЙДЫҢ БЕНЗИН ЖӘНЕ ДИЗЕЛЬ ФРАКЦИЯЛАРЫН
ГИДРОӨНДЕУДІ ЗЕРТТЕУ**

Аннотация. Жұмыста фосфор, сирек кездесетін жер элементтері және ауыспалы валентті металдармен модифицирленген жаңа цеолитқұрамды алюмокобальтмолибденді катализаторларда тура айдалған бензин және дизель фракцияларын гидроөндеудегі ірілендірілген сынақтар нәтижелері көрсетілді. Тура айдалған бензинді гидроөндегенде КГО-16 катализаторы жоғары гидрокүкіртсіздендіру қабілетіне ие. Осы катализаторда гидрокүкіртсіздендіру дәрежесі 98%-ды құрайды. КГО-16 катализаторында бензиннің зерттеу әдісі бойынша октан саны 79-дан 86-ға өсті. КГО-16 катализаторының мұнайдың дизельді фракцияларын гидроөндеу процесінде ірілендірілген сынақтардың нәтижесінде қату және лайлану температурасының ең көп төмендеуі 380 - 400°C-та байқалды. Бензин және дизель фракцияларын гидроөндеу кезінде қалдық күкірттің ең аз мөлшері 400°C-та анықталды. Зерттелген катализаторлар қыстық күкірті аз дизель отындарын алуға мүмкіндік береді.

Тірек сөздер: цеолит, дизель отыны, бензин, катализатор, гидроөндеу.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 127 – 134

Tuktin BT, Shapovalova L.B., Kubasheva A.Zh., Egizbaeva R.I.

Institute of Fuels, Catalysis and Electrochemistry. DV Sokolsky, Almaty, Kazakhstan

E-mail: tuktin_balga@mail.ru**PROCESSING OF ASSOCIATED PETROLEUM GAS
ON MODIFIED ZEOLITECONTAINING KPM-CATALYSTS**

Abstract: In this paper, we present the results of a study of the processing of sulfur-containing associated petroleum gas on new zeolite-containing catalysts modified with metals of variable valence. The influence of the nature of the components of the active phase of the catalyst and the conditions of the process on the conversion of sulfur-containing associated petroleum gas and the composition of the resulting compounds was studied. During processing of associated petroleum gas, gaseous and liquid products form on the synthesized catalysts. In the liquid phase, aromatic compounds (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, naphthalene, phenanthrene) are found, and in the gas phase C₁-C₄ hydrocarbons are contained. When processing associated petroleum gas on KPM catalysts, an increase in the conversion to 100% is observed with an increase in temperature from 450 to 750°C. Under these conditions, the yield of toluene is much higher than that of benzene and xylene. In reaction products, naphthalene and phenanthrene prevail. When carrying out a non-oxidative conversion of associated petroleum gas on a KPM catalyst, the amount of sulfur-containing compounds is significantly reduced compared to the feed gas. At elevated temperatures (more than 500°C), carbonylsulphide and methylmercaptan are not available for the processing of associated petroleum gas.

The developed catalysts of the KPM group allow simultaneous deep desulfurization and obtain aromatic hydrocarbons.

Key words: associated petroleum gas, aromatic hydrocarbons, catalyst, zeolite, sulfur-containing compounds.

Б.Т. Туктин, Л.Б. Шаповалова, А.Ж. Кубашева, Р.И. Егизбаева

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

**ПЕРЕРАБОТКА ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ КПМ**

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования процесса переработки серосодержащего попутного нефтяного газа на новых цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных металлами переменной валентности. Исследовано влияние природы компонентов активной фазы катализатора и условий проведения процесса на конверсию серосодержащего попутного нефтяного газа и состав образующихся соединений. При переработке попутного нефтяного газа на синтезированных катализаторах образуются газообразные и жидкие продукты. В жидкой фазе обнаружены ароматические соединения (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, нафталин, фенантрен), а в газовой фазе содержатся C₁-C₄ углеводороды. При переработке попутного нефтяного газа на катализаторах КПМ с ростом температуры от 450 до 750°C наблюдается увеличение степени конверсии до 100%. В этих условиях выход толуола значительно выше, чем бензола и ксилола. В катализате преобладают нафталин и фенантрен. При проведении неокислительной конверсии попутного нефтяного газа на катализаторе КПМ количество серосодержащих соединений по сравнению с исходным газом существенно понижается. При повышенных температурах (более 500°C) карбонилсульфид и метилмеркаптан продуктах переработки попутного нефтяного газа отсутствуют.

Разработанные катализаторы группы КПМ позволяют одновременно проводить глубокую сероочистку и получать ароматические углеводороды.

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, ароматические углеводороды, катализатор, цеолит, серосодержащие соединения.

Введение

Эффективная переработка природного и попутного нефтяного газов остается одной из давних проблем в катализе. В последние годы рассматриваются различные маршруты, как прямые, так и косвенные конверсии природного и попутный нефтяного газов в продукты нефтехимического синтеза. Природный и попутный нефтяной газы (ПНГ) будут приобретать все большее значение в качестве источника сырья для нефтехимического синтеза [1-4].

Рациональное использование легких алканов, входящих в состав природного, попутного и нефтезаводских газов, является актуальной задачей. Алканы C_1-C_4 , содержащиеся в этих газах, могут быть превращены в ароматические углеводороды в присутствии цеолитсодержащих катализаторов. Ароматические углеводороды являются важным сырьем для многих нефтехимических процессов. Однако, до настоящего времени значительная часть легких углеводородных газов используется в качестве технологического и бытового топлива или сжигается на факелах, нанося ощутимый вред экологической обстановке [1-20].

В настоящее время в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности широко применяются цеолитсодержащие катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов семейства пентасил, обладающие уникальной микропористой структурой и кислотно-основными свойствами, способные превращать легкие алканы в ценные продукты нефтехимического синтеза. Исследования каталитических превращений легких алканов ведутся во многих странах мира. При этом направление процесса переработки и выход продуктов, в основном, зависят от природы, условий приготовления катализатора и проведения реакции [1-20].

В данной работе представлены результаты исследования процесса переработки серосодержащего попутного нефтяного газа (ПНГ) на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных металлами переменной валентности. Исследовано влияние природы компонентов активной фазы катализатора и условий проведения процесса на конверсию ПНГ и состав образующихся соединений.

Экспериментальная часть

Приготовление модифицированных цеолитсодержащих катализаторов осуществили методом пропитки смеси цеолита и гидроксида алюминия водными растворами солей модифицирующих металлов. После формования проводилась сушка при $150^{\circ}C$ и прокаливание при $550^{\circ}C$. Исследование каталитической активности осуществляли в проточных установках со стационарным слоем катализатора. Катализаторы испытаны в процессе переработки попутного нефтяного газа при варьировании температуры реакции в интервале $450-750^{\circ}C$ и объемной скорости подачи $100-300 \text{ ч}^{-1}$. Состав исходного сырья и продуктов реакций определяли хроматографическим методом.

Результаты и обсуждение

При переработке попутного нефтяного газа на синтезированных катализаторах образуются газообразные и жидкие продукты. В жидкой фазе обнаружены ароматические соединения (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, нафталин, фенантрен), а в газовой фазе содержатся C_1-C_4 углеводороды.

При переработке попутного нефтяного газа на катализаторе КПМ-14 при объемной скорости 200 ч^{-1} с ростом температуры от 450 до $600^{\circ}C$ наблюдается увеличение степени конверсии по C_3 с $95,7$ до 100% . С повышением температуры наблюдается рост выхода бензола с $13,6\%$ ($450^{\circ}C$) до $20,1\%$ ($600^{\circ}C$), содержание толуола возрастает с $25,5\%$ ($450^{\circ}C$) до $32,7\%$ ($550^{\circ}C$), а при $600^{\circ}C$ понижается до $30,9\%$. Выход этилбензола с ростом температуры уменьшается от $38,7$ до $15,1\%$ (таблица 1). При повышении температуры наблюдается крекинг алканов с образованием метана и этана: от $15,1$ до $38,1\%$ и от $18,8$ до $29,3\%$ соответственно. Помимо метана и этана, образуется этилен ($2,7-13,5\%$). После переработки ПНГ при $450-550^{\circ}C$ серосодержащие соединения не обнаружены.

При исследовании влияния объемной скорости подачи сырья на активность катализатора КПМ-14 в процессе переработки серосодержащего попутного газа при $550^{\circ}C$ установлено, что при $100 - 300 \text{ ч}^{-1}$ конверсия по C_3 составляет $100 - 97,3\%$ (таблица 2).

Таблица 1 - Влияние температуры на процесс переработки ПНГ на катализаторе КПМ-14

Продукты	исходный газ	Температура процесса, °С			
		450	500	550	600
состав газовой фазы, %					
Метан	6,5	15,1	26,8	44,7	38,1
Этан	7,3	18,8	29,5	38,2	29,3
Этилен	-	9,1	11,4	13,5	2,7
Пропан	32,9	51,7	28,2	1,9	сл
Пропилен	4,3	3,5	4,1	1,7	сл
Изобутан	15,6	сл	-	-	сл
Бутан	26,1	1,8	сл	-	-
С ₄ -олефины	7,3	сл	сл	сл	-
содержание серосодержащих соединений, мг/м ³					
Карбонилсульфид	0,030	отс	отс	отс	отс
Метилмеркаптан	0,254	отс	отс	отс	отс
состав жидкой фазы, %					
Бензол		13,6	18,6	19,1	20,1
Толуол		25,5	25,0	32,0	30,9
Этилбензол		38,7	24,6	17,1	15,1
Ксилол		-	-	0,9	0,8
С ₈₊ -углеводороды		5,2	1,7	0,9	сл
Нафталин		11,4	23,9	28,3	32,9
Фенантрин		5,6	6,2	1,7	2,0
конверсия, %					
Конверсия С ₃		-	14,3	94,2	99,9
Конверсия С ₄		95,7	100	100	100

Таблица 2 - Влияние объемной скорости подачи сырья на процесс превращения попутного нефтяного газа на катализаторе КПМ-14

Продукты	Состав исходного газа	Скорость подачи сырья, ч ⁻¹		
		100	200	300
состав газовой фазы, %				
Метан	6,5	44,7	43,9	42,0
Этан	7,3	38,2	35,2	35,8
Этилен	-	21,5	20,9	15,9
Пропан	32,9	1,9	сл	5,0
Пропилен	4,3	1,7	сл	1,3
Изобутан	15,6	-	-	-
Бутан	26,1	-	-	-
С ₄ -олефины	7,3	-	сл	-
содержание серосодержащих соединений, мг/м ³				
Карбонилсульфид	0,030	отс	отс	отс
Метилмеркаптан	0,254	отс	отс	отс
состав жидкой фазы, %				
Бензол		34,9	29,1	21,3
Толуол		23,6	32,0	38,0
Этилбензол		2,5	7,1	8,2
Ксилол		0,5	0,9	1,3
С ₈₊ -углев.		0,4	0,9	1,1
Нафталин		38,1	28,3	25,9
Фенантрин		-	1,7	4,2
Конверсия, %				
Конверсия С ₃		100	99,6	97,3
Конверсия С ₄		100	100	100

Выход бензола при $V=100\text{ч}^{-1}$ равен 34,9%, а при $V=300\text{ч}^{-1}$ – 21,3%. В этих условиях выход толуола растет от 23,6 до 38,0%, этилбензола – от 2,5 до 8,2%. Выход ксилола практически не зависит от скорости подачи сырья и колеблется в пределах 0,5-1,3%. С увеличением объемной скорости подачи попутного газа несколько снижается доля крекинговых процессов, серосодержащие соединения не обнаружены.

При переработке ПНГ на катализаторе КПМ-19 при 200ч^{-1} и с увеличением температуры от 450 до 750°C конверсия по C_3 повышается от 92,6 до 100% (таблица 3). В интервале $450-750^\circ\text{C}$ выход толуола значительно выше, чем бензола. Выход толуола в этих условиях составляет 24,6-82,3%, а бензола - 0,3 - 16,9%. Содержание ксилола в жидком катализате не превышает 0,8% (при 550°C). Выход этилбензола увеличивается с ростом температуры в интервале $450-550^\circ\text{C}$ от 28,7 до 37,7%, при дальнейшем повышении температуры опыта этилбензол практически не образуется. Содержание нафталина в интервале $450-750^\circ\text{C}$ меняется экстремально: максимальное количество нафталина 36,4% образуется при 600°C . Выход фенантрена снижается от 15,7 до 2,0% при изменении температуры опыта от 450 до 550°C . При более высоких температурах опыта фенантрен не образуется.

Таблица 3 - Влияние температуры на процесс превращения ПНГ на катализаторе КПМ-19

Продукты	Исход газ	Температура процесса, $^\circ\text{C}$						
		450	500	550	600	650	700	750
состав газовой фазы, %								
Метан	5,7	10,6	23,9	42,9	98,6	93,8	92,9	92,2
Этан	3,0	15,0	38,1	37,8	1,4	3,1	2,4	2,4
Этилен	-	10,4	9,6	2,5	-	3,1	4,7	5,4
Пропан	25,2	51,9	23,0	1,0	-	-	-	-
Пропилен	4,1	6,5	3,6	сл	-	сл	-	-
Изобутан	22,5	2,2	0,4	-	-	-	-	-
Бутан	33,1	1,9	1,4	-	-	-	-	-
C_4 -олефины	6,4	1,5	-	-	-	-	-	-
содержание серосодержащих соединений, мг/м^3								
Карбонилсульфид	0,259			0,095	отс	отс	отс	отс
Метилмеркаптан	0,374			отс	отс	отс	отс	отс
состав жидкой фазы, %								
Бензол		12,0	16,9	10,6	10,0	4,9	0,7	0,3
Толуол		24,6	27,0	30,0	52,6	58,0	82,3	82,0
Этилбензол		28,7	32,9	37,6	-	-	-	-
Ксилолы		-	-	0,8	-	-	-	-
C_{8+} -углеводороды		3,7	3,5	3,1	-	-	-	-
Нафталин		15,3	14,4	15,9	37,4	37,1	17,0	17,7
Фенантрен		15,7	5,3	2,0	-	-	-	-
конверсия, %								
Конверсия C_3		-	13,9	96,0	100	100	100	100
Конверсия C_4		92,6	96,9	100	100	100	100	100

С увеличением температуры процесса усиливается крекинг с образованием C_1 - C_2 углеводородов. При переработке попутного нефтяного газа на катализаторе КПМ-19 снижается количество серосодержащих соединений: карбонилсульфида от 0,259 до 0,095 мг/м^3 , метилмеркаптан не обнаружен.

Изучено влияние объемной скорости подачи сырья на активность и селективность катализатора КПМ-19 в процессе переработки ПНГ (таблица 4). Так, при 550°C и объемной скорости подачи сырья 100ч^{-1} конверсия по C_3 составляет 100%. С увеличением объемной скорости подачи сырья до 400ч^{-1} конверсия понижается до 96,9%. Качественный и количественный состав жидкого катализата существенно зависит от объемной скорости подачи сырья. Выход бензола растет с увеличением скорости подачи сырья в интервале $100-400\text{ч}^{-1}$ от 17,4 до 21,7-20,2%, при одновременном снижении выхода толуола от 59,8 до 41,6%. Выход этилбензола максимален при объемной скорости 200ч^{-1} и составляет 37,6%, выход нафталина растет от 16,1 до 22,1% в интервале $V=100-300\text{ч}^{-1}$ и понижается до 17,4% при $V=400\text{ч}^{-1}$.

Таблица 4 - Влияние объемной скорости подачи сырья на процесс превращения попутного нефтяного газа на катализаторе КПМ-19

Продукты	Исходный газ	Скорость подачи сырья, ч ⁻¹			
		100	200	300	400
состав газовой фазы, %					
Метан	5,7	39,0	42,9	23,6	20,5
Этан	3,0	44,5	52,3	33,5	22,3
Этилен	-	14,3	3,4	27,8	21,4
Пропан	25,2	0,8	1,4	8,9	22,1
Пропилен	4,1	1,4	сл	6,2	10,8
Изобутан	22,5	-	-	-	-
Бутан	33,1	-	-	-	1,7
С ₄ -олефины	6,4	-	-	-	1,2
содержание серосодержащих соединений, мг/м ³					
Карбонилсульфид	0,259		0,095	0,048	0,035
Метилмеркаптан	0,374		отс	отс	отс
состав жидкой фазы, %					
Бензол		17,4	10,6	21,7	20,2
Толуол		59,8	30,0	37,1	41,6
Этилбензол		5,6	37,6	14,7	14,9
Ксилолы		сл	0,8	-	2,3
С ₈₊ -углев.		1,1	3,1	0,9	1,1
Нафталин		16,1	15,9	22,1	17,4
Фенантрен		-	2,0	3,5	2,5
конверсия, %					
Конверсия С ₃		96,8	96,0	64,7	12,3
Конверсия С ₃		100	100	100	96,9

Таблица 5 - Влияние температуры на процесс превращения ПНГ на катализаторе КПМ-20

Продукты	Исходный газ	Температура процесса, °С						
		450	500	550	600	650	700	750
состав газовой фазы, %								
Метан	7,3	15,8	25,9	69,7	97,8	96,5	98,4	95,0
Этан	8,3	18,4	29,8	30,2	2,2	3,5	1,6	2,1
Этилен	-	9,3	14,6	0,1	-	-	-	2,9
Пропан	25,5	51,0	26,2	-	-	-	-	-
Пропилен	9,4	3,4	3,5	-	-	-	-	-
Изобутан	20,1	0,6	-	-	-	-	-	-
Бутан	26,7	0,9	-	-	-	-	-	-
С ₄ -олефины	2,7	0,6	-	-	-	-	-	-
содержание серосодержащих соединений, мг/м ³								
Карбонил-сульфид	0,478			0,011	отс	отс	отс	отс
Метилмеркаптан	0,153			отс	отс	отс	отс	отс
состав жидкой фазы, %								
Бензол		9,8	7,9	0,2	2,7	сл	-	-
Толуол		22,7	13,6	31,5	41,1	28,2	3,6	0,8
Этилбензол		21,6	21,8	1,0	0,3	-	-	-
Ксилолы		7,1	5,8	-	-	-	-	-
С ₈₊ -углев.		0,7	0,6	-	-	-	-	-
Нафталин, фенантрен		38,1	50,3	67,3	55,9	71,8	96,4	99,2
Конверсия С ₃		-	-	100	100	100	100	100

При переработке попутного нефтяного газа на КПМ-20 при 200 ч⁻¹ степень конверсии по С₃ в интервале 450 - 750⁰С равна 100% (таблица 5). При варьировании температуры в интервале 450-750⁰С выход толуола растет от 22,7 (450⁰С) до 41,5% при 500⁰С, затем снижается до 0,8% (750⁰С). Количество этилбензола при 450-500⁰С практически одинаково - 21,6-21,8%. При более высоких температурах выход его резко снижается. Содержание бензола и ксилола в катализате невелико и равно 0,2-9,8% и 5,8-7,1% соответственно. В этих условиях в продуктах реакции преобладают нафталин и фенантрен, при 450⁰С их содержание в катализате составляет 38,1%, при 750⁰С – 99,2%.

При проведении неокислительной конверсии попутного нефтяного газа на катализаторе КПМ-20 количество серосодержащих соединений по сравнению с исходным газом понижается. Например, при 550⁰С уменьшается содержание карбонилсульфида от 0,478 до 0,011 мг/м³, метилмеркаптан не обнаружен.

При переработке попутного нефтяного газа на катализаторе КПМ-20 при 550⁰С и объемной скорости подачи сырья 100 ч⁻¹ конверсия С₃ составляет 100% (таблица 6) . С увеличением объемной скорости до 300 ч⁻¹ конверсия несколько понижается и составляет 94,9 %. В этих условиях выход бензола, этилбензола и ксилола очень низкий и составляет 0,2-3,8%, 1,0-2,5% и 0,6% соответственно. Выходы толуола и этилбензола значительно выше, но уменьшаются с ростом объемной скорости подачи сырья в интервале 100-300 ч⁻¹ от 44,1 до 6,0% и от 6,7 до 13,9% соответственно. Выход ксилола колеблется в пределах 2,2- 4,2%. С ростом объемной скорости от 100 до 300 ч⁻¹ существенно увеличивается суммарное количество образующихся нафталина и фенантрена от 55,9 до 86,8%.

Таблица 6 - Влияние объемной скорости подачи сырья на процесс превращения попутного нефтяного газа на катализаторе КПМ-20

Продукты	Исходный газ	Скорость подачи сырья, ч ⁻¹		
		100	200	300
состав газовой фазы, %				
Метан	5,2	98,6	69,7	37,3
Этан	5,2	1,4	30,2	47,5
Этилен	-	-	0,1	12,6
Пропан	19,0	-	-	1,3
Пропилен	4,9	-	-	1,3
Изобутан	22,0	-	-	-
Бутан	35,4	-	-	-
С ₄ -олефины	8,3	-	-	-
содержание серосодержащих соединений, мг/м ³				
Карбонилсульфид	0,069		0,011	0,012
Метилмеркаптан	0,437		отс	отс
состав жидкой фазы, %				
Бензол		-	0,2	3,8
Толуол		44,1	31,5	6,0
Этилбензол		-	1,0	2,5
Ксилолы		-	-	0,6
С ₈ -углев.		-	-	0,3
Нафталин, фенантрен		55,9	67,3	86,8
конверсия, %				
Конверсия С ₃		100	100	94,9

С ростом объемной скорости уменьшается крекинг углеводородов. В этих условиях содержание карбонилсульфида уменьшается от 0,069 исходном сырье до 0,11-0,012 мг/м³, метилмеркаптан в образующихся продуктах не обнаружен.

Согласно данным электронной микроскопии, температурно- программированной десорбции аммиака, рентгенофазового анализа на поверхности катализаторов КПМ существуют активные

центры, в состав которых входят металлы-компоненты активной фазы и льюисовские и бренстедовские кислотные центры. Частицы активной фазы на поверхности катализаторов КПМ являются высокодисперсными. Металлы активной фазы находятся преимущественно в окисленном состоянии, образуя на поверхности кластеры-ассоциаты, дисперсность, структура и состояние которых определяется природой компонентов катализатора.

Выводы. Разработаны новые модифицированные эффективные катализаторы и технологии переработки серосодержащего попутного нефтяного газа в ароматические углеводороды. Катализаторы позволяют одновременно проводить глубокую сероочистку и получать ароматические углеводороды. В продуктах переработки попутного нефтяного газа на катализаторах КПМ серосодержащие соединения отсутствуют.

Источник финансирования исследований: Работа выполнена в рамках проекта «Новая технология получения олефиновых и ароматических углеводородов из серосодержащих попутного и сжиженного нефтяного газов» Комитета науки МОН РК.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ширязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Мансуров И.С. Основные проблемы, особенности и перспективы переработки нефтезаводских газов // Нефтехимия. - 2010. - № 1. - С. 32-35.
- [2] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Модифицированные пентасилсодержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // Химия и технология топлив и масел. - 2001. - № 5. - С. 35-36.
- [3] Дергачев А.А., Лapidус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Российский химический журнал. - 2008. - Т. LII, № 4. - С. 15-21.
- [4] Дедов А.Г., Моисеев И.И., Локтев А.С., Кузнецов Н.Т., Кецко В.А., Пархоменко К.В., Карташев И.Ю. Каталитический синтез базовых нефтехимических продуктов на основе алканов C₁-C₄ // Химия и технология топлив и масел. - 2005. - № 2. - С. 35-40.
- [5] Choudhary, T. V. ; Kinage, A. ; Banerjee, S. ; Choudhary, V. R. (2006) Propane conversion to aromatics on highly active H-GaAlMFI: Effect of thermal pretreatment //Energy & Fuels. – 2006.- №3. -P 919-922.
- [6] Choudhary T.V., Kinage A., Choudhary V.R. Influence of space velocity on product selectivity and distribution of aromatics in propane aromatization over H-GaAlMFI zeolite // J. Mol. Catal. A: Chemical. – 2006. – V. 246. – P. 79-84.
- [7] Solymosi F., Szechenyi A. Aromatization of isobutane and isobutene over Mo₂C/ZSM-5 catalyst //Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 278. – P. 111-121.
- [8] Lubango L.M., Scurrall M.S. Aromatization of light alkanes in BTK on Zn-ZSM-5 catalysts. Improvement of selectivity for BTK due to the second transition metal ion Applied Catalysis A: General. – 2020. – V. 235. – P. 265-272.
- [9] Швец В. Ф., Сапунов В. Н., Козловский Р. А., Староверов Д. В., Гартман Т. Н., Советин Ф. С., Боровкова Е. А., Локтев А. С., Левченко Д. А., Тюменова С. И., Дедов А. Г. Ароматизация пропан-бутановой фракции на катализаторе ZnCrHZSM-5: кинетическое моделирование процесса // Нефтехимия. -2015.-№6.С. 487-494
- [10] Мустафаева Г.Р., Салимова Н.А., Расулов С.Р. Технология переработки газов каталитического крекинга //Нефтепереработка и нефтехимия. -2012. -№5. -С.36-38.
- [11] Расулов С.Р., Мустафаева Г.Р., Махмудова Л.А. Перспективные катализаторы ароматизации пропана // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2012. -№ 2. - С. 36-41.
- [12] Туктин Б., Закумбаева Г.Д., Смагулов Р., Токтабаева Н.Ф. Каталитическое превращение сжиженного нефтяного газа в ароматические углеводороды // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2008. - № 6. - С. 35-37.
- [13] Ющенко В.В., Захаров А.Н., Романовский Б.В. О применении метода температурно-программированной десорбции к исследованию кислотных свойств высококремнеземистых цеолитов // Кинетика и катализ. - 1986. - Т. 27, № 2. - С. 474-478.
- [14] Восмерикова Л.Н., Седой В.С., Восмериков А.В. Ароматизация низших алканов в присутствии наночастиц циркония, нанесенных на цеолитную матрицу //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007. - № 4. - С. 20-23.
- [15] Дедов А.Г., Моисеев И.И., Локтев А.С., Кузнецов Н.Т., Кецко В.А., Пархоменко К.В., Карташев И.Ю. Каталитический синтез базовых нефтехимических продуктов на основе алканов C₁-C₄ // Химия и технология топлив и масел. - 2005. - № 2. - С. 35-40.
- [16] Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // Успехи химии. - 2013. - Т. 82. - С. 567-585.
- [17] Госсен Л. П., Величина Л. М. Экологические проблемы использования нефтегазовых запасов и получения высококачественных нефтепродуктов // Нефтехимия. - 2012. - Т. 52. № 2. - С.154-158.]
- [18] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. Study on the induction period of methane aromatization over Mo/HZSM-5: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit // Catal. Lett. – 1999. –V. 57. – P. 95–102.
- [19] Weckhuysen B.V., Dingjun Wang Rosynek M.P., Jack H. Lunsford J.H. Catalytic Conversion of Methane into Aromatic Hydrocarbons over Iron Oxide Loaded ZSM-5 Zeolites // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - 1997. - V. 36, № 2. - P. 55-62.
- [20] Шетиан Лю, Линшенг Ванг, Рюнтиро Ониси, Масару Ишикава. Дегидроароматизация метана в бензол и нафталин на бифункциональном катализаторе Mo/HZSM-5 в присутствии добавок CO/CO₂ // Кинетика и катализ. - 2000. - Т. 41, № 1. - С.148-160.

REFERENCES

- [1] Shiryaizdanov R.R., Rakhimov M.N., Mansurov I.S. *Petrochemistry*. **2010**, 1, 32-35. (in Russ).
- [2] Akhmetov A.F., Karatun O.N. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. **2001**, 5, 35-36. (in Russ).
- [3] Dergachev A.A., Lapidus A.L. *Russian Chemical Journal*. **2008**, 4, 15-21. (in Russ).
- [4] Dedov A.G., Moiseev I.I., Loktev A.S., Kuznetsov N.T., Ketsko V.A., Parkhomenko K.V., Kartashev I.Yu. *Chemistry and technology of fuels and oils*. -**2005**, 2, 35-40. (in Russ).
- [5] Choudhary T. V., Kinage A.; Banerjee, S.; Choudhary, V.R. (2006) *Energy & Fuels*. - **2006**.- №3. -P 919-922. (in Eng).
- [6] Choudhary T.V., Kinage A., Choudhary V.R. *J. Mol. Catal. A: Chemical*. - **2006**. - V. 246. - P. 79-84. (in Eng).
- [7] Solymosi F., Szechenyi A. *Applied Catalysis A: General*. – **2004**, 278, 111-121. (in Eng).
- [8] Lubango L.M., Scurrill M.S. *Applied Catalysis A: General*. **2020**, V. 235, 265-272. (in Eng).
- [9]. Shvets V.F., Sapunov V.N., Kozlovsky R.A., Staroverov D.V., Hartman T.N., Soviin F.S., Borovkova E.A., Loktev A.S., Levchenko D. A., Tyumenova S.I., Dedov A.G. *Petrochemistr*. **2015**, 6, 487-494(in Russ).
- [10] Mustafaeva G.R., Salimova N.A., Rasulov S.R. *Oil refining and petrochemistry*. -**2012**, 5, 36-38. (in Russ).
- [11] Rasulov S.R., Mustafayeva G.R., Mahmudova L.A. *Oil refining and petrochemistry*. - **2012**.-№2. - P. 36-41. (in Russ).
- [12] Tuktin B., Zakumbaeva G.D., Smagulov R., Toktabayeva N.F. *Oil refining and petrochemistry*. **2008**, 6, 35-37. (in Russ).
- [13] Yushchenko V.V., Zakharov A.N., Romanovsky B.V. *Kinetics and catalysis*. **1986**, 27, 2, 474-478. (in Russ).
- [14] Vosmerikova L.N., Sedoy V.S., Vosmerikov A.V. *Oil refining and petrochemistry*. – **2007**, 4, 20-23(in Russ)..
- [15] Dedov AG, Moiseev II, Loktev AS, Kuznetsov NT, Ketsko VA, Parkhomenko KV, Kartashev I.Yu. *Chemistry and technology of fuels and oils*. **2005**, 2, 35-40(in Russ).
- [16] Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoriev D.A., Mikhailov M.N., Kustov L.M., Alkhimov S.A. *Uspekhi Khimii*. **2013**, 82, 567-585. (in Russ).
- [17] Gossen L.P., Velichkina L.M. *Petrochemistry*. **2012**, 52, 2, 154-158. (in Russ).
- [18] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. *Lett*. **1999**, 57, 95-102. (in Eng).
- [19] Weckhuysen B.V., Dingjun Wang , Rosynek M. P., Lunsford J.H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1997**, 36, 2, 55-62. (in Eng).
- [20] Shetian Liu, Linsheng Wang, Rüntyro Onisi, Masaru Ishikawa .. *Kinetics and catalysis*. **2000**, 41, 1, 148-160 (in Eng).

Б.Т. Туктин, Л.Б. Шаповалова, А.Ж. Қубашева, Р.И. Егизбаева

"Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты" А.Қ., Алматы, Қазақстан

**МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ КППМ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА
ІЛЕСПЕ МҰНАЙ ГАЗЫН ӨНДЕУ**

Түйін. Жұмыста ауыспалы валентті металдармен модифицирленген жаңа цеолитқұрамды катализаторларда құрамында күкірті бар ілеспе мұнай газын өңдеу процесі кезіндегі сынақ нәтижелері көрсетілді. Катализатордың активті фазасының компоненттері табиғатының және процесінің жүру жағдайының ілеспе мұнай газдың конверсиясы мен түзілген заттардың құрамына әсері зерттелді. Синтезделген катализаторларда ілеспе мұнай газдарын өңдеу кезінде газ тәрізді және сұйық өнімдер түзіледі. Сұйық фазада ароматты қосылыстар (бензол, толуол, этилбензол, ксилол, нафталин, фенантрен) ал газ фазада C₁-C₄ көмірсутектері анықталды.

КППМ катализаторларында ілеспе мұнай газдарын өндегенде температураның 450-ден 750°C-қа арттырғанда конверсияның 100%-ға артуы байқалды. Бұл жағдайда толуолдың шығымы бензол мен ксилолға қарағанда жоғары. Катализатта нафталин мен фенантреннің мөлшері басым. КППМ катализаторында ілеспе мұнай газдың конверсиясы кезінде күкіртті қосылыстардың мөлшері бастапқы газбен салыстырғанда әлдеқайда төмендеді. Жоғары температурада (500°C-тан жоғары) құрамында күкірт қосылыстары бар ілеспе мұнай газдарды өндеуде алынған өнімдерде метилмеркаптан мен карбонилсульфид анықталмады

Дайындалған КППМ тобы катализаторларында ілеспе мұнай газдарын өндегенде бір уақытта күкірттен терең тазалау мен ароматты көмірсутектерді алу реакциялары жүреді.

Тірек сөздер: ілеспе мұнай газ, ароматты көмірсутектер, катализатор, цеолит, құрамында күкірті бар қосылыстар

МАЗМУНЫ

<i>Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Мамырбекова А.</i> ДМСО-Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O жүйесінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.....	5
<i>Темиргалиева А.Н., Лесбаев Б.Т., Байсейітов Д.А., Мансуров З.А.</i> Наноөлшемді TiO ₂ қасиеттері және оны сонохимиялық әдіспен синтездеу.....	9
<i>Елеманова Ж.Р., Дауылбай А.Д., Асылхан Н.Ф., Қудасова Д.Е.</i> Дәруменмен байытылған кэмпиттердің құрамын зерттеу	14
<i>Баешов А.Б., Адайбекова А.А., Гаипов Т. Е., Сарсенбаев Н.Б., Журинов М.Ж.</i> Импульсті токпен поляризацияланған титан электродында родий иондарының катодты тотықсыздануына ультрадыбыс өрісінің әсері.....	20
<i>Баймукашева Г.К., Нажетова А.А., Алтай Қ.А., Насиров Р.Н.</i> Трифенилметанға натриймен әсер еткенде карбанионның түзілу механизмі.....	28
<i>Ерғожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова Х.К., Никитина А.И., Даулеткулова Н.Т.</i> Өртүрлі хинондар және ЭДЭ-10П негізіндегі аниониттің Pb ²⁺ иондарының сорбисы.....	32
<i>Закарин Н.А., Волкова Л.Д., Шадин Н.А., Ким О.К.</i> ВГ крекингінде үлкейтілген реакторда алюминиймен пилларленген самм НУ- цеолитті катализаторын сынақтан өткізу.....	36
<i>Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Хусаин Б.Х., Чанышева И.С., Яскевич В.И., Жұрынов М.</i> Силоксан аэрогелдер қалыптасу процесінің реагенттер мен өнімдердің кванттық химиялық модельдеуі. III. Алкоксисилан олигомерлерінің көлемі мен нақты салмағын есептеу.....	42
<i>Исаева А.Б., Айдарова С.Б., Шарипова А.А., Муталиева Б.Ж., Григорьев Д.О.</i> Полиуретан/полимочевина қабықшасымен және Dsoit ядросымен қапталған микро- және нанокапсулалар. II Dsoit микор- және нанокапсулалардан бөлініп шығу кинетикасын зерттеу.....	52
<i>Нұрмақанов Е.Е., Итқұлова Ш.С.</i> Со-құрамды көпкомпонентті катализаторда жүретін метанның булы көмірқышқылды риформингі технологиясының моделденуі.....	58
<i>Қазанқарова М.К., Наурызбаев М.К., Ермагамбет Б.Т., Ефремов С.А., Брайда В.</i> Микроағзалармен иммобилизденген шунгит сорбенттерін қолдану арқылы мұнаймен ластанған топырақтың биоремедиациясын зерттеу.....	65
<i>Сасыкова Л.Р., Жәкірова Н.Қ., Жұмақанова А.С.</i> Қазақстанда білікті химик мамандарды дайындау: тарихы мен болашағы	73
<i>Мамырбекова А., Мамитова А.Д., Шырынбекова Б.Ж., Мамырбекова А.</i> Құрамында диметилсульфоксиді бар электролит ерітінділерінен ұсақ дисперсті мыс ұнтақтарын алу.....	79
<i>Мофа Н.Н., Қалиева Ә.М., Садықов Б.С., Осеров Т.Б., Шабанова Т.А., Мансуров З.А.</i> Құрамында күміс нанобөлшектері бар композитті материалдар.....	87
<i>Жәкірова Н.Қ., Сасыкова Л.Р., Қадірбеков Қ.А., Жұмақанова А.С.</i> Гетерополиқышқылдар негізіндегі крекинг катализаторларын синтездеу және зерттеу.....	95
<i>Рахадиллов Б.К., Скаков М.К., Сағдолдина Ж.Б.</i> Электролиттік плазмалық беттік беріктендіруден кейін 20 гл болаттың құрылымдық өзгерістері.....	103
<i>Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Түртүбаева М.О., Қуанышбеков Е.Е., Исабаева М.А.</i> Жаңа NdM ^{II} ₂ ZnMnO ₆ (M ^{II} – Sr, Ba) Цинкат-манганиттерінің термодинамикалық және электрфизикалық қасиеттерін зерттеу.....	110
<i>Туктин Б.Т., Жандаров Е.К., Зултухар А.М., Кубашева А.Ж., Тенизбаева А.С., Яскевич В. И.</i> КГО-9 және КГО-16 модифицирленген алюмокобальтмолибден катализаторларында мұнайдың бензин және дизель фракцияларын гидроөңдеуді зерттеу.....	119
<i>Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Кубашева А.Ж., Егизбаева Р.И.</i> Модифицирленген цеолитқұрамды кпм катализаторларында ілеспе мұнай газын өңдеу.....	127

СОДЕРЖАНИЕ

Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Мамырбекова А. Исследование физико-химических свойств системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5
Темиргалиева А.Н., Лесбаев Б.Т., Байсейитов Д. А., Мансуров З.А. Свойства и синтез наноразмерного TiO_2 сонохимическим методом.....	9
Елеманова Ж.Р., Дауылбай А.Д., Асылхан Н.Ф., Қудасова Д.Е. Исследование состава конфет, обогащенных витаминами.....	14
Баешов А.Б., Адайбекова А.А., Гаипов Т.Е., Сарсенбаев Н.Б., Журинов М.Ж. Влияние ультразвукового поля на катодное восстановление ионов родия на титановом электроде при поляризации импульсным током.....	20
Баймукашева Г.К., Нажетова А.А., Алтай К.А., Насиров Р.Н. Механизм образования карбаниона из трифенилметана при восстановлении натрием.....	28
Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова Х.К., Никитина А.И., Даулеткулова Н.Т. Сорбция ионов Pb^{2+} редокс-полимерами на основе анионита ЭДЭ-10П и различных хинонов.....	32
Закарин Н.А., Волкова Л.Д., Шадин Н.А., Ким О.К. Испытание HУ-цеолитного катализатора на пилларированном алюминии СаММ в крекинге ВГ в укрупнённом реакторе.....	36
Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Чанышева И.С., Яскевич В.И., Хусайн Б.Х., Журинов М.Ж. Квантово- химическое моделирование реагентов и продуктов в процессе формирования силоксановых аэрогелей. III. Расчет объема и удельного веса олигомеров алкоксигидроксисилоксанов.....	42
Исаева А.Б., Айдарова С.Б., Шарипова А.А., Муталиева Б.Ж., Григорьев Д.О. Микро- и нанокапсулы с оболочкой из полиуретана/полимочевины и ядром из Dsoit. II. Изучение кинетики высвобождения Dsoit из микро- и нанокапсул.....	52
Нурмаканов Е.Е., Иткулова Ш.С. Моделирование технологии пароуглекислотного риформинга метана на Со-содержащем многокомпонентном катализаторе.....	58
Казанкапова М.К., Наурызбаев М.К., Ермагамбет Б.Т., Ефремов С.А., Брайда В. Исследование биоремедиации нефтезагрязненных почв с использованием шунгитовых сорбентов, иммобилизованными микроорганизмами.....	65
Сасыкова Л.Р., Жакирова Н.К., Жумаканова А.С. Подготовка квалифицированных кадров химиков в Казахстане: история и перспективы.....	73
Мамырбекова А., Мамитова А.Д., Шырынбекова Б.Ж., Мамырбекова А. Получение мелкодисперсных медных порошков из диметилсульфоксидно-водных растворов электролитов.....	79
Мофа Н.Н., Калиева А.М., Садыков Б.С., Осеров Т.Б., Шабанова Т.А., Мансуров З.А. Композиционные материалы с наночастицами серебра.....	87
Жакирова Н.К., Сасыкова Л.Р., Кадирбеков К.А., Жумаканова А.С. Синтез и исследование катализаторов крекинга на основе гетерополикислот.....	95
Рахадиллов Б.К., Скаков М.К., Сағдолдина Ж.Б. Структурное превращение стали 20Гл после электролитно-плазменной поверхностной закалки.....	103
Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е., Исабаева М.А. Термодинамические и электрофизические свойства оксидов цинкато-манганитов $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$).....	110
Туктин Б.Т., Жандаров Е.К., Зултухар А.М., Кубашева А.Ж., Тенизбаева А.С., Яскевич В.И. Исследование гидропереработки бензиновых и дизельных фракций нефти на модифицированных алюмокобальтмолибденовых катализаторах КГО-9 и КГО-16.....	119
Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Кубашева А.Ж., Егизбаева Р.И. Переработка попутного нефтяного газа на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах КПМ.....	127

CONTENTS

<i>Mamyrbekova A., Mamitova A., Tukibayeva A., Mamyrbekova A.</i> Research of physicochemical properties of the DMSO-Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O system.....	5
<i>Temirgaliyeva A.N., Lesbayev B.T., Baiseitov D.A., Mansurov Z.A.</i> Properties of nanosized TiO ₂ by synthesized sonochemical method.....	9
<i>Yelemanova Zh.R., Dauylbai A.D., Asilkhan N.G., Kudasova D.E.</i> Investigation of the composition of sweets enriched with vitamins.....	14
<i>Bayesov A.B., Adaibekova A.A., Gaipov T.E., Sarsenbaev N.B., Zhurinov M.Zh.</i> Influence of ultrasound field on cathode recovery rhodium ions on the titanium electrode at polarization by pulse current.....	20
<i>Baymukasheva G.K., Nazhetova A.A., Altai K.A., Nasirov R.N.</i> Formation mechanism of carbanion from triphenylmethane during deoxidization with sodium.....	28
<i>Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Khakimbolatova Kh.K., Nikitina A.I., Dauletkulova N.T.</i> Sorption of Pb ²⁺ ions by redox-polymers on the basis of anionite EDE-10P and various quinones.....	32
<i>Zakarina N. A., Volkova L.D., Shadin N.A., Kim O.K.</i> Test of HY-zeolite catalyst based on Al-pillared CaMM in VG cracking in big size reactor	36
<i>Shlygina I.A., Brodskiy A.R., Khusain B.H., Chanysheva I.S., Yaskevich V.I., Zhurinov M.Z.</i> Quantum chemical modeling of reagents and products in the process of siloxane airtel formation. III. Molecular volumes of alcoxyhydroxysiloxane oligomers and their specific weights.....	42
<i>Issayeva A., Aidarova S., Sharipova A., Mutaliev B., Grigoriev D.</i> Micro- and nanocapules with shell of polyurethane / polyurea and core from Dcoit. II. Study of the kinetics of release of Dcoit from micro- and nanocapules.....	52
<i>Nurmakanov Y.Y., Itkulova S.S.</i> Modeling of technology of steam-dry reforming of methane OVER Co-containing multicomponent catalyst	58
<i>Kazankapova M.K., Nauryzbayev M.K., Ermagambet B.T., Efremov S.A., Braida W.</i> Research of bioreemedation of oil-contaminated soils using microorganisms immobilized on schungite sorbents.....	65
<i>Sassykova L.R., Zhakirova N.K., Zhumakanova A.S.</i> Preparation of qualified personnel of chemists in Kazakhstan: history and prospects	73
<i>Mamyrbekova A., Mamitova A.D., Shirinbekova B.Zh., Mamyrbekova A.</i> Production of finely divided copper powder from water-containing dimethylsulphoxide electrolytes	79
<i>Mofa N.N., Kaliyeva A.M., Sadykov B.S., Oserov T.B., Shabanova T.A., Mansurov Z.A.</i> Composite materials with silver nanoparticles.....	87
<i>Zhakirova N.K., Sassykova L.R., Kadirbekov K.A., Zhumakanova A.S.</i> Synthesis and research of catalysts of cracking on the basis of heteropolyacids	95
<i>Rakhadilov B.K., Skakov M.K., Sagdoldina Zh.B.</i> Structural transformation in steel 20g1 after electrolyte-plasma surface Hardening	103
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Turtubaeva M.O., Kuanyshbekov E.E., Issabaeva M.A.</i> Thermodynamic and electrophysical properties of new zincato-manganites NdM ^{II} 2ZnMnO ₆ (M ^{II} -Sr, Ba).....	110
<i>Tuktin B.T., Zhandarov E.K., Zulpuhar A.M., Kubasheva A.Zh., Tenizbayeva A.S., Yaskevich V.I.</i> Investigation of hydrotreating of gasoline and diesel oil fractions over modified alumo-cobalt-molybdenic catalysts KGO-9 and KGO-16....	119
<i>Tuktin B.T., Shapovalova L.B., Kubasheva A.Zh., Egizbaeva R.I.</i> Processing of associated petroleum gas on modified zeolitecontaining KPM-catalysts.....	127

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации
в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 03.10.2017.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
8,6 п.л. Тираж 300. Заказ 5.

Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19